



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO-UFOP
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA-DEFAR
ESCOLA DE FARMÁCIA-EFAR
CURSO DE FARMÁCIA



Ingrid Couto Santos

**ANÁLISE EXPLORATÓRIA PARA BIOMONITORAMENTO
AMBIENTAL DE PRAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EM PEIXES NA
BAÍA DE GUANABARA-RJ**

Ouro Preto

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO-UFOP
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA-DEFAR
ESCOLA DE FARMÁCIA-EFAR
CURSO DE FARMÁCIA



INGRID COUTO SANTOS

**ANÁLISE EXPLORATÓRIA PARA BIOMONITORAMENTO
AMBIENTAL DE PRAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EM PEIXES NA
BAÍA DE GUANABARA-RJ**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Bacharel em Farmácia
ao curso de Farmácia da Universidade
Federal de Ouro Preto.

Orientadora: Profa. Dra. Gilmare Antônia da Silva

Ouro Preto

2018

S231a

Santos, Ingrid Couto.

Análise exploratória para biomonitoramento ambiental de praguicidas organoclorados em peixes na baía de Guanabara- RJ [manuscrito] / Ingrid Couto Santos. - 2018.

60f.: il.: color; tabs; mapas.

Orientador: Prof. Dr. Gilmare Antônia da Silva.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Farmácia. Departamento de Farmácia.

1. Água- Análise. 2. Peixes. 3. Rede neural de Kohonen.. I. Silva, Gilmare Antônia da. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 628

Catálogo: ficha@sisbin.ufop.br



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Escola de Farmácia

TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE EXPLORATÓRIA PARA BIOMONITORAMENTO AMBIENTAL DE PRAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EM PEIXES NA BAÍA DE GUANABARA-RJ

Trabalho de conclusão de Curso defendido por **INGRID COUTO SANTOS**, matrícula 13.2.2355 em 04 de julho de 2018, e aprovado pela comissão examinadora:

Prof. Dra. Gilmare Antônia da Silva
Orientadora, DEQUI-ICEB-UFOP

Prof. Dr. Maurício Xavier Coutrim
DEQUI-ICEB-UFOP

MSc. Grazielle Rocha dos Santos
PROAMB-UFOP

Prof. Dr. Leonardo Santos Ribeiro Pinto
DEFAR-EF-UFOP

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.”

Platão

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por me dar forças para lutar todos os dias.

Aos meus pais, meus irmãos e meus sobrinhos por serem minha base, minha maior fonte de inspiração e de amor.

Aos demais familiares em especial à Nagella por caminhar comigo durante essa jornada.

À minha orientadora Profa. Dra. Gilmare Antônia da Silva, à doutoranda Grazielle Rocha dos Santos e aos demais companheiros do Laboratório de Estudos em Quimiometria (LEQ), laboratório onde criei raízes e tive imenso prazer em fazer parte durante todos esses longos anos.

Ao Prof. Dr. João Paulo Machado Torres, à mestra Verona Borges Ferreira e a todos do Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (LREPF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela parceria que foi de suma importância para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos por todo apoio e paciência.

RESUMO

As substâncias tóxicas persistentes (PTS) apresentam alta persistência e dispersão no meio ambiente, além de bioacumular na biota. Desse modo, essas substâncias podem desencadear riscos para o ambiente e para a população que tiver acesso às mesmas. Nesse contexto, o estudo avaliou a distribuição de determinadas PTS sobre gradientes ambientais da baía de Guanabara-RJ, por meio de biomarcadores, de forma a investigar e relacionar as possíveis regiões afetadas, utilizando ferramentas quimiométricas. Para tal, amostras de peixes como biomonitores, das espécies sardinha, corvina e tainha, foram coletadas em três localidades situadas da Baía de Guanabara - RJ (Suruí, Gradim e Barreto). Os métodos quimiométricos empregados, por meio do uso de ferramentas exploratórias multivariadas, foram a análise das componentes principais (PCA) e a rede neural de Kohonen, que permitiram um estudo eficiente e inequívoco, uma vez que a avaliação dos resultados utilizando essas técnicas possibilitou inferir a influência dos contaminantes sobre as amostras, obter as relações entre as amostras e obter as relações entre as variáveis, pois os resultados foram analisados simultaneamente. Desse modo, foi possível constatar que o metoxicloro foi o pesticida organoclorado determinado em concentrações superiores aos demais compostos encontrados nas três espécies de peixes estudadas e o t,t'-DDT foi o composto que apresentou maior frequência nas amostras de todas as espécies de peixes; além disso, foi possível observar que os valores de concentração das PTS não estão diretamente relacionados às espécies amostradas e pôde-se inferir similaridade entre as espécies no tocante à região analisada.

Palavras-chave: PTS, peixes, análise exploratória multivariada, análise das componentes principais, rede neural de Kohonen.

ABSTRACT

Persistent toxic substances (PTS) present high persistence and dispersion in the environment, besides bioaccumulating in the biota. They can thus create risks for the environment and for the population having access to them. In this context, the study evaluated the distribution of certain PTS on environmental gradients of the Bay of Guanabara-RJ, through biomarkers, in order to investigate and relate the possible affected regions through the use of chemometric tools. For this purpose, fish samples as biomonitors of the sardine, corvina and mullet species were collected from three locations located in Guanabara Bay - RJ (Suruí, Gradim and Barreto). The chemometric methods used, through the use of multivariate exploratory tools, were the analysis of the main components (PCA) and the Kohonen neural network, which allowed an efficient and unequivocal study, since the evaluation of the results using these techniques made it possible to infer the influence of the contaminants on the samples, obtaining the relations between the samples and obtaining the relations between the variables, since the results were analyzed simultaneously. Thus, it was possible to verify that methoxychlor was the organochlorine pesticide determined in concentrations higher than the other compounds found in the three species of fish studied and *p,p'*-DDT was the compound that presented the highest frequency in the samples of all fish species; in addition, it was possible to observe that the concentration values of PTS are not directly related to the species sampled and it was possible to infer similarity between the species concerning to the region.

Keywords: PTS, fish, multivariate exploratory analysis, principal component analysis, Kohonen neural network.

LISTA DE ABREVIACÕES

- GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
- DDD - Dicloro-difenil-dicloroetano
- DDE - Dicloro-difenil-dicloroetileno
- DDT - Dicloro-difenil-tricloroetano
- HCB - Hexaclorobenzeno
- HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- IARC - International Agency for Research on Cancer
- LEQ - Laboratório de Estudos em Quimiometria
- LREPF - Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca
- p.u. - Peso úmido
- PCA - Análise das componentes principais
- PCB - Bifenilas policloradas
- PCP - Pentaclorofenol
- POP - Poluentes Orgânicos Persistentes
- PTS - Substâncias Tóxicas Persistentes
- SNAD - Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura
- SNC - Sistema nervoso central
- TSH - Hormônio tireóideo estimulante
- UNEP - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da direção descrita e variância explicada por cada componente principal.....	12
Figura 2 - Arquitetura típica da rede neural de Kohonen.....	13
Figura 3 - Representação do funcionamento e resposta do algoritmo rede neural de Kohonen.....	14
Figura 4 - Mapa da Baía de Guanabara.....	16
Figura 5 - Grupos formados pelas amostras de tainha e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais.....	26
Figura 6 - Grupos formados pelas amostras de corvina e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais.....	27
Figura 7 - Grupos formados pelas amostras de sardinha e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais.....	27
Figura 8 - Grupos formados pelas amostras coletadas em Gradim-RJ e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais.....	28
Figura 9 - Grupos formados pelas amostras coletadas em Barreto-RJ e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais.....	29
Figura 10 - Grupos formados pelas amostras coletadas em Suruí-RJ e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais.....	29
Figura 11 - Grupos formados pelas amostras de tainha e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen.....	31
Figura 12 - Grupos formados pelas amostras de corvina e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen.....	32
Figura 13 - Grupos formados pelas amostras de sardinha e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen.....	33
Figura 14 - Grupos formados pelas amostras localizadas em Gradim-RJ e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen.....	34
Figura 15 - Grupos formados pelas amostras localizadas em Barreto-RJ e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen.....	35

Figura 16 - Grupos formados pelas amostras localizadas em Suruí-RJ e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen.....36

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características dos principais praguicidas organoclorados	7
Quadro 2 - Tempo de retenção, íon primário e secundário de identificação dos OCPs investigado.....	19
Quadro 3 - Estudos utilizando peixes para análise de praguicidas organoclorados e outras substâncias tóxicas persistentes.....	21

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS.....	3
2.1- OBJETIVO GERAL	3
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3- REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1- SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES.....	4
3.1.1- PRAGUICIDAS ORGANOCLORADOS E SEUS METABÓLITOS	5
3.2- MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	9
3.3- MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS EXPLORATÓRIOS	11
4- METODOLOGIA	15
4.1- ÁREA DE ESTUDO	15
4.2- ANÁLISE DE PRAGUICIDA ORGANOCLORADOS EM PEIXES POR CG-MS.....	17
4.2.1- AMOSTRA.....	17
4.2.2- PREPARO DAS AMOSTRAS.....	17
4.2.3- CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	18
4.3 - ANÁLISE EXPLORATÓRIA MULTIVARIADA.....	20
4.3.1- ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAL	20
4.3.2- REDE NEURAL DE KOHONEN.....	20
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1- ANÁLISE QUÍMICA.....	21
5.2- ANÁLISE MULTIVARIADA EXPLORATÓRIA DOS DADOS	26
5.2.1- ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS	26
5.2.2 REDE NEURAL DE KOHONEN	30
6- CONCLUSÕES	38

1- INTRODUÇÃO

Substâncias tóxicas são consideradas agentes físicos, químicos ou biológicos que têm capacidade de causar dano a um organismo ou a um compartimento ambiental. A utilização de substâncias tóxicas data-se desde os períodos primitivos, de forma intencional ou mesmo acidental. Dentre as substâncias tóxicas, existe um grupo que vem ganhando destaque, sendo amplamente estudado na atualidade, que são as ditas substâncias tóxicas persistentes (PTS) que apresentam alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se acumularem ou mesmo bioconcentrarem nos tecidos dos organismos vivos, além disso, são substâncias capazes de contaminar tanto o gradiente em que são lançadas, como também tem poder de se difundirem através de correntes de água contaminando gradientes remotos (ALMEIDA, 2010).

Visto que essas PTS acarretam vários comprometimentos tanto ambientais quanto em relação à saúde humana, já que elas apresentam grande potencial de causar distúrbios e patologias no organismo humano, diversas medidas estão sendo tomadas a fim de minimizar o uso das mesmas. Um marco para redução do lançamento de PTS foi a Convenção de Estocolmo, realizada em maio de 2001, em Estocolmo, Suécia, onde representantes de 127 países se reuniram e adotaram um tratado das Nações Unidas. Essa convenção teve como objetivo proteger a saúde humana e ambiental da presença dos poluentes orgânicos persistentes (POP) (UNEP, 2001), reduzindo e eliminando suas emissões no meio ambiente. Uma das propostas sugeridas foi o monitoramento global de 12 compostos, as ditas “dúzia suja”, consideradas prioritárias em estudos ambientais. Entre esses compostos estão os praguicidas organoclorados (diclorodifeniltricloroetano (DDT), aldrin, dieldrin, endrin, clordano, nonaclor, heptacloro, heptaclor-epóxido, toxafeno, hexaclorobenzeno (HCB) e mirex), as bifenilas policloradas (PCB), dioxinas e furanos (ALMEIDA 2007).

O relatório de avaliação regional das PTS reportado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2002) possibilitou avaliar, em cada região, os danos e ameaças causadas por estas substâncias, identificando aquelas mais importantes e preocupantes regionalmente, bem como as prioridades de ações de intervenção e de minimização dos impactos previstos pelas características regionais. Para a América do Sul as principais fontes de PTS estão principalmente associadas à elevada queima de

biomassa, como por exemplo, a incineração do lixo doméstico e industrial, a crescente combustão automotiva nas grandes metrópoles e a queima de extensas áreas de floresta.

Nesse contexto, com base na falta de dados e pouco conhecimento sobre o comportamento e destino final das substâncias tóxicas persistentes na América do Sul e recomendação do monitoramento dessas substâncias nesse continente pela UNEP, realizou-se diversas análises químicas para quantificação de praguicidas organoclorados em amostras de peixes das espécies sardinha-verdadeira, corvina e tainha, oriundas de pontos de coleta distribuídos ao longo da baía de Guanabara-RJ, as quais geraram uma grande quantidade de informações complexas, devido à existência de muitas variáveis. A abordagem multivariada tem se tornado, de modo crescente, uma importante área da química (quimiometria) e de outras ciências.

A quimiometria constitui a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a dados químicos com muitas variáveis, bem como o estudo das diferentes informações do sistema por meio da análise das variabilidades realmente significativas (BRERETON, 2003). A extração da maior quantidade significativa de informações químicas e outras informações relevantes acerca do sistema alvo, por meio da utilização dos métodos quimiométricos, certamente seria impossível de ser praticada pelo uso dos métodos matemáticos convencionais.

2- OBJETIVOS

2.1- OBJETIVO GERAL

Avaliar a distribuição de praguicidas organoclorados ao longo da baía de Guanabara-RJ, por meio do uso de peixes como biomarcadores, a fim de investigar e relacionar as possíveis regiões afetadas empregando abordagens quimiométricas exploratórias.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obter os dados de valores de concentração de praguicidas organoclorados, por meio de métodos cromatográficos, em amostras de peixes advindas de diferentes regiões distribuídas ao longo da baía de Guanabara-RJ.

2. Investigar os dados químicos gerados por meio de métodos quimiométricos exploratórios, análise das componentes principais e rede neural de Kohonen, para averiguar semelhanças/dessemelhanças entre as amostras e os locais de coleta.

3. Inferir, em função dos métodos de reconhecimento de padrões não-supervisionado empregados, a existência de relação entre as substâncias químicas investigadas e o tipo de biomonitor e região estudados.

3- REVISÃO DA LITERATURA

3.1- SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES

As substâncias tóxicas persistentes (PTS) apresentam alta toxicidade, persistência e são bioacumuláveis. Almeida (2010) relata que, a partir do processo de industrialização no século XX, ocorreu uma crescente demanda e oferta de novos produtos químicos pela sociedade, o que acarretou no lançamento de grandes quantidades de diversos compostos químicos no meio ambiente, sendo esses provenientes de descargas industriais e atividades antrópicas. Dentre essas substâncias destacam-se as PTS que apresentam alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se acumular ou mesmo bioconcentrar nos tecidos dos organismos vivos, além disso, são substâncias capazes de contaminar tanto o gradiente em que são lançadas, como também tem poder de se difundir através de correntes de água contaminando gradientes remotos.

As PTS são capazes de gerar grandes impactos tanto na população aquática como na humana, que tem acesso a essas substâncias principalmente através da alimentação de produtos gordurosos como algumas espécies de peixes. Segundo Miniero e colaboradores, (2014) os peixes e os produtos provenientes da pesca representam hoje uma das principais fontes de exposição dietética às PTS. Dentre os problemas de saúde relacionados à exposição às PTS incluem: distúrbios endócrinos, desordem de aprendizado, problemas reprodutivos como infertilidade, mudanças no sistema imunológico, endometriose e aumento na incidência de diabetes (ALMEIDA, 2010).

Há relatos de existência de diversas substâncias que podem ser classificadas como PTS em decorrência de suas características físico-químicas. Segundo Almeida e colaboradores, (2007) conhecer a natureza dos grupos funcionais é de suma importância, já que a mesma é capaz de prever a reatividade e a aplicabilidade destes compostos no ambiente em que se encontram. Dentre as PTS podem se destacar as bifenilas policloradas (PCB), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), o hexaclorobenzeno (HCB), o aldrin, o dieldrin, o endrin, o p,p'-DDT, o p,p'-DDE, p,p'-DDD, os hexaclorocicloexanos (a-HCH, b-HCH, g-HCH e d-HCH), o endossulfan, o heptacloro, o pentaclorofenol e alguns metais que são substâncias corriqueiramente

encontradas em compartimentos ambientais, devido a sua ampla utilização antes de se ter conhecimento do potencial tóxico que as mesmas apresentam. A natureza dos grupos funcionais também é capaz de prever quais comprometimentos essas substâncias são capazes de causar.

Em relação às PCB pode-se ter efeitos variáveis decorrentes da exposição a essas substâncias devido à existência de um grande número de derivados, que podem apresentar características físico-químicas, toxicológicas e farmacológicas distintas. Kowalski e colaboradores, (2013) relatam que os efeitos neurotóxicos de PCB e dioxinas na exposição pré-natal podem persistir na idade escolar e podem resultar em atrasos sutis ao desenvolvimento cognitivo e motor. Esse trabalho ainda destaca uma correlação entre meninas que consomem alimentos como peixes contaminados com essas substâncias durante as fases iniciais de vida até a adolescência ao aumento do risco de gerar fetos com pesos abaixo dos padrões.

Já os HPA, que vem da queima de matéria orgânica, como incineração de lixo doméstico e industrial, combustão automotiva, entre outras fontes, apresentam alto poder mutagênico, carcinogênico e teratogênico. Bernardo e colaboradores, (2016) descrevem que essas substâncias, ao ingressarem no organismo por via oral e dérmica, são absorvidas e sofrem ativações enzimáticas através do citocromo P450, para a produção de metabólitos carcinógenos efetivos.

Em relação aos metais, o metilmercúrio (MeHg) pode ser incluído no grupo das PTS, não só por acarretar efeitos tóxicos neurológicos irreversíveis nos organismos, mas também por conta de suas propriedades físico-químicas e capacidade de bioacumular. A sua neurotoxicidade é devida à grande afinidade pelas células nervosas, mesmo quando presente em baixas concentrações no organismo (ATSDR, 1994).

3.1.1- PRAGUICIDAS ORGANOCORADOS E SEUS METABÓLITOS

Dentre as substâncias tóxicas persistentes, ressaltam-se os praguicidas organoclorados que tiveram seu uso difundido durante a segunda Guerra Mundial, onde os mesmos eram utilizados em programas de saúde pública, como adjuvantes nos processos para combate de pragas como piolho e malária. Somente após a década de 60 que disseminou seu uso na agricultura (MELLO e SILVEIRA, 2012).

Segundo Prates, Gebara e Ré-poppi (2011) os organoclorados são compostos sintéticos de cadeia cíclica com baixa massa molecular que apresentam moderada solubilidade em água, no entanto são extremamente solúveis em solventes orgânicos, o que os torna mais tóxicos e de apreciável absorção cutânea. Esses compostos também podem ser absorvidos por via digestiva e respiratória.

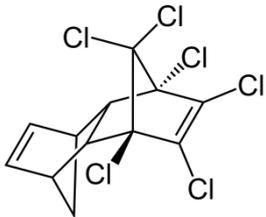
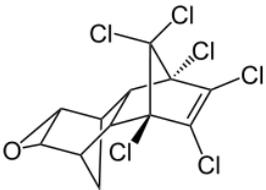
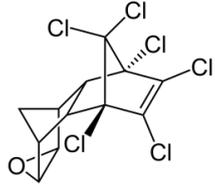
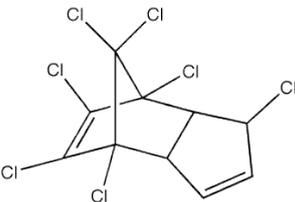
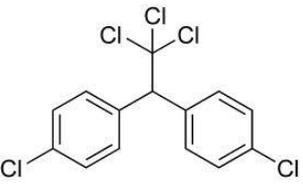
Após contato com o organismo humano essas substâncias são armazenadas nos tecidos adiposos e se metabolizadas podem levar a comprometimentos em todo o organismo, visto que interagem com várias enzimas, proteínas, receptores e fatores de transcrição.

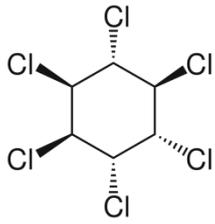
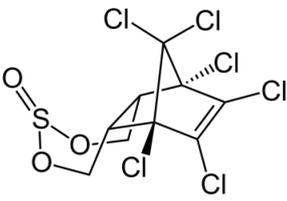
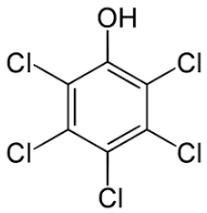
Segundo a classificação da Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) a maioria dos praguicidas organoclorados pertence à classe 2A, sendo então possivelmente carcinogênicos, no entanto, alguns como as dioxinas e os furanos são classificados como classe 1, carcinogênicos. Além do câncer, outros efeitos para a saúde são mencionados, como problemas endócrinos, reprodutivos, de desenvolvimento, hepáticos, renais, hematológicos, imunológicos, respiratórios e neurológicos (GUIMARÃES, 2007).

Dentre os efeitos dos organoclorados podem-se ainda ressaltar os distúrbios endócrinos, que acarretam prejuízos na produção e atividade dos hormônios tireoidianos (tiroxina, T4 e triiodotironina, T3) e do hormônio tireóideo estimulante (TSH), os quais exercem importante papel na mielinização neuronal, neurogênese e sinaptogênese, podendo assim ocasionar danos permanentes e irreversíveis ao sistema nervoso central (SNC), ocasionando distúrbios do neurodesenvolvimento na infância, adolescência ou mesmo na vida adulta (CAMPOS et al., 2015).

Devido à diversidade de derivados, os praguicidas organoclorados podem ser incorporados em grupos, que incluem os derivados clorados do difeniletano (DDT, seus metabólitos DDE e DDD, e o metoxicloro); o hexaclorobenzeno (HCB); o grupo dos hexaclorocicloexanos (a-HCH, b-HCH, d-HCH e g-HCH ou lindano); o grupo dos ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano, nonaclor, heptaclor e heptaclor-epóxido), e os hidrocarbonetos clorados (dodecacloro, toxafeno e clordecone) (D'AMATO; TORRES e MALM, 2002). A Quadro 1 reporta as características dos principais praguicidas organoclorados.

Quadro 1- Características dos principais praguicidas organoclorados.

Agentes químicos/ características	Estrutura química
<p>Aldrin (1,2,3,4,10,10-Hexaidro-1,4,4a,5,8,8a-hexaidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftaleno). Aldrin é rapidamente metabolizado para Dieldrin tanto pelas plantas como pelos animais e, por esta razão, apresenta persistência moderada e t1/2 no solo de 20 a 100 dias.</p>	
<p>Dieldrin (1,2,3,4,10,10,-Hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidroexo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno). É altamente persistente no solo, com um tempo de vida de 3 a 4 anos em climas temperados, e possui alta tendência à bioconcentração.</p>	
<p>Endrin (1,4,5,6,9,9-Hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octaidro-2,7:3,6-dimetanonaft[2,3-b]oxireno). É altamente persistente no solo e em alguns casos já foram relatados t1/2 de até 12 anos.</p>	
<p>Heptacloro (1,4,5,6,7,8,8-Heptacloro-3a,4,7,7a-octaidro-4,7-metanoindeno. Heptacloro é metabolizado em solos, plantas e animais para heptacloro epóxido, que é mais estável em sistemas biológicos, além de cancerígeno. No solo de regiões temperadas o t1/2 é de 0,7 a 2 anos.</p>	
<p>Diclorodifeniltricloroetano (DDT) (1,1,1-Tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etano). Salvou várias vidas no controle de pragas como a malária, porém sua persistência e lipofilicidade causou a morte de vários animais. O DDT é altamente persistente em solos com t1/2 de cerca de 1,1 a 3,4 anos. Também exibe altos fatores de bioconcentração. No ambiente, o DDT tem alta reatividade e atua como interferente endócrino. Ele é metabolizado para DDD e DDE, sendo o DDE o produto de degradação da maioria das reações que ocorrem no meio ambiente.</p>	

<p>Hexaclorocicloexanos (HCH) (1,2,3,4,5,6-Hexaclorocicloexano). O “HCH técnico” é uma mistura de vários isômeros, incluindo a-HCH (60-70%), b-HCH (5-12%) e g-HCH (10-15%). Os HCH são menos bioacumulativos que outros organoclorados devido às suas baixas lipofilicidades, enquanto as altas pressões de vapor facilitam o transporte para longas distâncias na atmosfera. Lindano (g-HCH) é utilizado como pesticida e preservante de madeira. Apresenta t_{1/2} no solo superior a 1 ano e atua como interferente endócrino.</p>	
<p>Endossulfan (6,7,8,9,10,10-Hexaclaro-1,5,5a,6,9,9a-hexaidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide). O produto técnico contém pelo menos 94% dos isômeros puros, a- e b- endossulfan. É moderadamente persistente no solo com t_{1/2} de 50 dias. Os t_{1/2} no solo são cerca de 35 e 150 dias para os isômeros α e β, respectivamente. Nas plantas, o endossulfan é rapidamente degradado para seu sulfato correspondente. Há evidências de sua atuação como interferente endócrino.</p>	
<p>Pentaclorofenol (PCP)</p> <p>O PCP técnico contém traços de dioxinas e furanos. Os t_{1/2} no solo variam de 23 a 78 dias. Apesar de sofrer biomagnificação na cadeia alimentar é rapidamente eliminado após a interrupção da exposição.</p>	

Fonte: (ALMEIDA, 2007).

Decorrente do alto poder de se difundirem, os praguicidas organoclorados podem ser encontrados mesmo em gradientes distantes de suas zonas de utilização, como descrito por Berte e colaboradores, (2009), onde há indícios da presença de inseticidas organoclorados como dicloro-difeniltricloroetano (DDT) e dicloro-difenil-eticloro (DDE) em tecido adiposo de leões marinhos e outros mamíferos aquáticos. Outros estudos, como o de Buah-kwofie e colaboradores, (2018), avalia o acúmulo de praguicidas organoclorados no tecido adiposo de crocodilos silvestres do Nilo

(*Crocodylus niloticus*) na África do Sul. No Brasil, há estudos mostrando a presença dessas substâncias e seus metabolitos em diversos organismos, como a avaliação da presença de DDT em peixes amazônicos, descrita no estudo de D'Amato e colaboradores, (2007); em vários compartimentos ambientais, como em solo e na água, apresentados no estudo de Rissato e colaboradores, (2006), referente ao nordeste do estado de São Paulo; e até mesmo fluido humano, como apresentado por Freire, Koifman e Koifman (2017), que realizaram um monitoramento dos níveis séricos de praguicidas organoclorados em doadores de sangue do norte do Brasil.

Devido à bioacumulação e à falta de seletividade apresentada pela classe dos praguicidas organoclorados, esses vêm sendo substituídos por substâncias que apresentam uma menor gama de comprometimento ambiental e em termos de saúde humana. Além disso, a portaria nº 329 do Ministério da Agricultura de 02/07/1985 proíbe, em todo o território nacional, a comercialização, uso e distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária (dentre outros: aldrin, HCH, DDT, dodecacloro, endrin, heptacloro, lindano, endossulfan e pentaclorofenol). No entanto, esta mesma portaria permite exceções para o uso de iscas formicidas à base de aldrin e dodecacloro; o uso de cupinídeos à base de aldrin para atividades de florestamento e reflorestamento; o uso em campanhas de saúde pública de combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias e o uso emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura – SNAD (ALMEIDA, 2007).

3.2- MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

A cromatografia consiste em uma técnica instrumental que permite a separação de diferentes substâncias presentes em uma amostra, com base nas características apresentadas pelas mesmas. O conceito de cromatografia, que vem do grego *chroma*, cor, e *grafein*, grafia, consiste em uma técnica criada pelo botânico russo Mikhail S. Tswett no início do século XX, quando o mesmo estudava pigmentos de folhas extraídos de plantas, o que acarretou no lançamento do seu primeiro trabalho de cromatografia publicado em 1903, pela Sociedade de Cientistas Naturais de Varsóvia (HISTÓRIA DA QUÍMICA, 2010).

Os sistemas cromatográficos são constituídos por uma fase estacionária, onde se fixa a substância analisada, e uma fase móvel, que carrega as substâncias analisadas de acordo com a afinidade das mesmas com os constituintes dessas fases. Os métodos cromatográficos podem ser classificados com base na geometria do sistema (em coluna ou planar), pelo modo de operação (de desenvolvimento ou eluição), com base no mecanismo de retenção ou baseado nas fases envolvidas (líquida, a gás ou fluido supercrítico) (GIDDINGS; KELLER, 2018).

O surgimento da cromatografia a gás está associado a Archer Martin e seus colegas Richard Synge e Anthony James. Martin e Synge a experimentaram na separação de misturas de aminoácidos, em 1941, e, desde então, o uso dessa técnica foi aprimorado e difundido em diversos estudos (KOLOMNIKOV et al., 2018). O método de cromatografia a gás pode ser aplicado a substâncias que se encontrem na forma de gás ou que apresentem capacidade de volatilizar a temperaturas moderadas, nesse caso, a fase estacionária pode estar em forma sólida ou líquida e a fase móvel é gasosa.

A fim de possibilitar a quantificação da espécie separada, aliou-se os sistemas cromatográficos a sistemas de detecção. Segundo Chiaradia, Collins e Jardim (2008) o acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas como a obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade e sensibilidade.

Diversos estudos presentes na literatura demonstram a aplicabilidade e eficácia da utilização de sistemas cromatográficos a gás acoplados a espectrômetros de massas na separação e quantificação de compostos organoclorados, como é apresentado por Rouvière e colaboradores, (2012), onde se analisou a presença de 34 compostos organoclorados em amostras de solo. No estudo realizado por Aslan-sungur, Gaga e Yenisoy-karakaş (2014), tal sistema permitiu a avaliação de três grupos de substâncias tóxicas persistentes, nesse caso, as bifenilas policloradas, praguicidas organoclorados e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, em amostras de ar. Wang et al. (2005) realizaram a análise da presença e quantificação de compostos organoclorados e bifenilas policloradas em amostras de tecidos de foca-do-porto (*Phoca vitulina*) no Alasca. Zacharis e colaboradores, (2012) determinaram a presença de 15 resíduos de praguicidas organoclorados em amostras de mel, entre outros, justificando assim a utilização dessa técnica na execução desse estudo.

3.3- MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS EXPLORATÓRIOS

A ampla diversidade e prevalência das PTS nos compartimentos ambientais e os diversos ensaios instrumentais para seu reconhecimento tornam os estudos dessas substâncias cada vez mais complexos e de difícil compreensão, dessa forma, faz-se importante à realização de uma abordagem de forma integrada, para melhor compreensão dos mesmos.

Nesse contexto insere-se a quimiometria, que consiste na aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a dados químicos com muitas variáveis, bem como o estudo das diferentes informações do sistema por meio da análise das variabilidades realmente significativas (BRERETON, 2003). A notação quimiometria foi introduzida pelo sueco Svante Wold e pelo americano Bruce R. Kowalski em 1972 (DA SILVA, 2007).

No Brasil, a aplicação de metodologias quimiométricas pode ser agrupada em três áreas principais: no planejamento e otimização de experimentos, no reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e na calibração multivariada (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2006). A análise exploratória multivariada além de auxiliar na compreensão de comportamentos complexos permite preservar as correlações naturais entre as múltiplas influências de comportamento sem isolar qualquer indivíduo ou variável (HAIR, 2005).

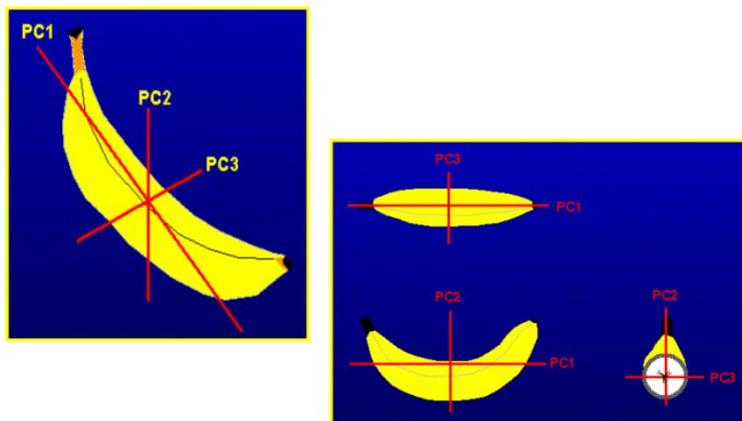
Dentro da análise exploratória multivariada de dados pode-se citar o método da análise das componentes principais (PCA). Essa ferramenta tem sido utilizada para analisar conjuntos de dados ambientais, que são geralmente complexos, devido ao grande número de variáveis envolvidas e à forte relação existente entre elas (CAMPANHA et al., 2010).

O princípio matemático básico da PCA está em produzir uma aproximação da matriz de dados \mathbf{X} , em termos do produto de duas matrizes \mathbf{T} (escores) e \mathbf{P} (pesos). Geometricamente, as matrizes \mathbf{T} e \mathbf{P} geram um novo sistema de coordenadas que são os novos eixos, ou seja, as componentes principais. Outra questão relevante na PCA é a porcentagem explicada por cada PC, indicando a quantidade de informação descrita em relação aos dados originais (TEÓFILO, 2007).

A PCA então promove combinações lineares dos dados, de modo que suas componentes mais relevantes se orientem nas primeiras dimensões, em eixos denominados principais. Para a avaliação adequada dos dados obtidos os mesmos

podem ser auto-escalados de forma que todas as variáveis apresentem a mesma importância. As novas componentes principais geradas devem explicar a maior variância original, utilizando um menor número de eixos, como didaticamente pode-se observar na Figura 1, onde com apenas duas componentes principais (PC1 e PC2) pode-se inferir imagem do objeto de estudo.

Figura 1- Representação da direção descrita e variância explicada por cada componente principal



Fonte: (PIROUETTE, 2014)

Uma vez reduzida a dimensionalidade sem perda de informação é possível observar a distribuição das amostras e das variáveis no espaço multidimensional e assim inferir sobre a formação de agrupamentos e a presença de padrões nos dados, bem como detectar amostras anômalas, o que corrobora com a ideia principal da PCA que é a de mensurar o quanto determinada variável influencia na formação de determinado agrupamento.

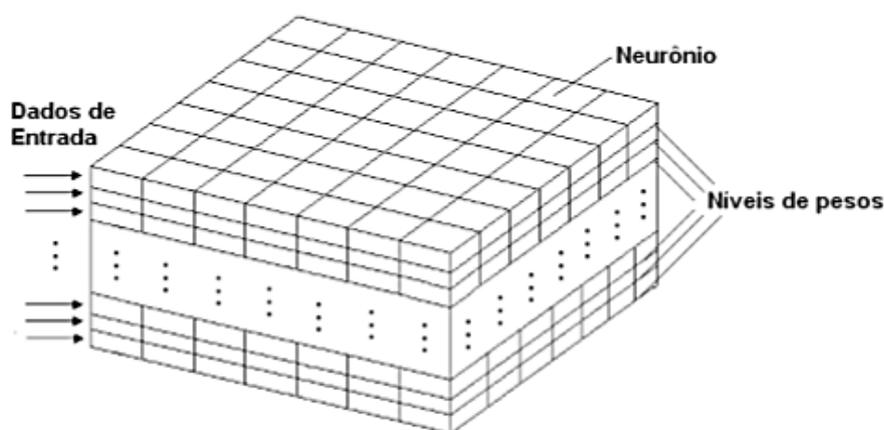
A PCA fornece o número de componentes correspondente ao número de variáveis. A primeira componente principal (PC1) é a combinação linear das variáveis x_1 , x_2 , x_3 , etc, e exibe a variância máxima, ou seja, explica o máximo possível de informações contidas em x_1 , x_2 , x_3 , etc., via uma combinação linear (LATTIN et al., 2011). A segunda PC (PC2) tem que ser ortogonal (perpendicular) à PC1 e explica o

máximo da quantidade de variância restante, após a extração de PC1, e assim sucessivamente (TRINDADE, 2013).

Outra técnica utilizada para a análise exploratória é a rede neural artificial de Kohonen. Esta constitui um sistema de mapas auto-organizáveis que preserva a topologia de uma representação multidimensional dentro de um novo arranjo de neurônios de dimensões bastante reduzidas, sem perda da informação original (BALLABIO e VASIGHI, 2012).

A Figura 2 apresenta um esboço da rede de Kohonen, no qual os neurônios podem ser representados como colunas arranjadas em uma caixa, e estes neurônios contêm tantos níveis de pesos quanto forem os elementos dos vetores (x), dos dados de entrada, ou seja, as amostras, e todos os neurônios apresentarão um número específico de pesos (w), o qual será o mesmo para todos os neurônios, de acordo com o número de variáveis. Dessa forma, o número de pesos de cada neurônio da rede será o mesmo que o número das variáveis. Além disso, cada neurônio é representado por um vetor peso, formado por todas as variáveis, d dimensional $w = [w_1, w_2, \dots, w_d]$, em que d é igual a dimensão dos vetores de entrada, dessa forma, os pesos de cada neurônio são obtidos tomando todos os pesos em todos os níveis que estão exatamente alinhados em uma coluna vertical (DA SILVA, 2003).

Figura 2- Arquitetura típica da rede neural de Kohonen



Fonte: (DA SILVA, 2003).

A visualização e interpretação da rede de Kohonen vêm principalmente da compreensão de que todas as amostras posicionadas em um mesmo neurônio são consideradas estatisticamente iguais entre si, de acordo com o aspecto avaliado. Outro ponto é a possibilidade de formação de conjuntos de amostras que se considera possuírem similaridade das características avaliadas, devido à localização em neurônios próximos (neurônios vizinhos) (HAYKIN, 2001), conforme apresentado didaticamente na Figura 3 na qual se observa a formação de grupos de neurônios que apresentam características análogas, como sexo e idade.

Figura 3- Representação do funcionamento e resposta do algoritmo rede neural de Kohonen



Fonte: (SANCHES, 2012)

4- METODOLOGIA

4.1- ÁREA DE ESTUDO

A presente pesquisa foi realizada na região da Baía de Guanabara, localizada no estado do Rio de Janeiro (RJ). Essa região é instituída por 15 municípios que são abrangidos totalmente ou parcialmente pelos limites da bacia, sendo eles: Belford Roxo, Cachoeiras de Macacu, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Magé, Mesquita, Nilópolis, Niterói, Nova Iguaçu, Rio Bonito, Rio de Janeiro, São Gonçalo, São João de Meriti e Tanguá, abrangendo uma população estimada de cerca de 8.570.000 moradores (OLIVEIRA, 2016). Devido à sua importância, a Baía de Guanabara é considerada uma das maiores do Brasil, uma vez que possui uma área total de 384 km², com ilhas localizadas em seu interior as quais somam 56 km², além disso, o seu litoral possui perímetro aproximado de 131 km de extensão, constituído por 53 praias (KJERFVE, 1997; SAMPAIO, 2003; apud OLIVEIRA, 2016).

Em decorrência do grande número populacional encontrado na região, as principais fontes de poluição presentes na baía estão diretamente relacionadas a atividades antrópicas, como lançamentos clandestinos de esgotos não tratados, falta de estrutura de tratamento de esgotos, criação de animais nas margens dos rios, desflorestamento e falta de um sistema consistente de monitoramento da qualidade das águas para acompanhar o progresso (SACHETTO, 2012 apud OLIVEIRA, 2016).

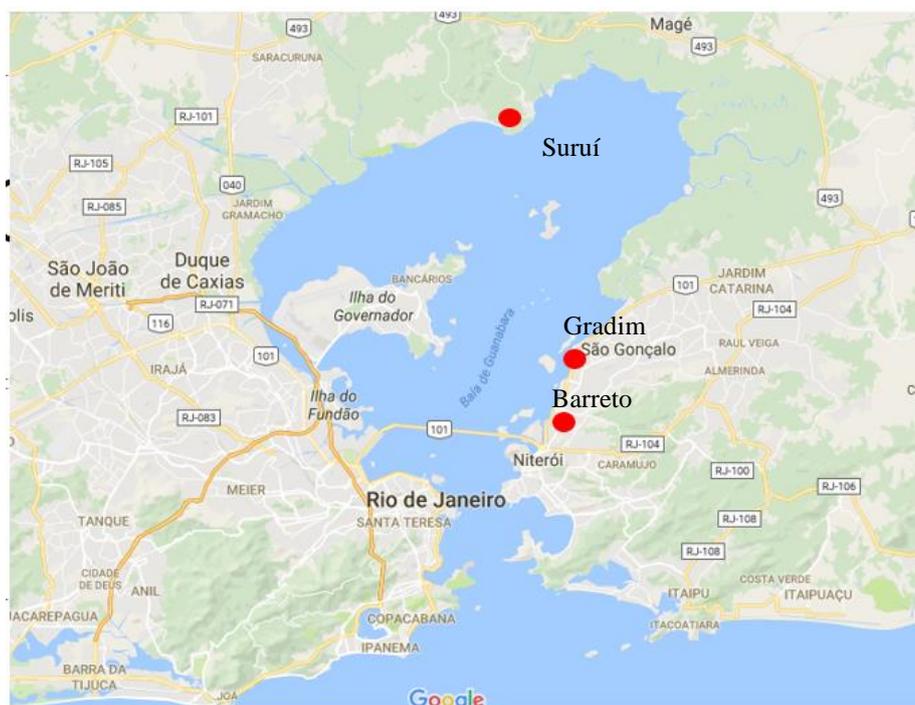
Em relação às atividades econômicas, a pesca é de grande importância, já que emprega cerca de 3700 pescadores. De acordo com dados reportados por Janbloski et al. 2006; Oliveira, 2016, de abril de 2001 a março de 2002, a produção pesqueira comercial na Baía de Guanabara totalizou 18.138.629 kg, o que correspondeu a um valor de mercado de cerca de US \$ 4.375.356. Dentre as espécies de peixes encontrados na baía, destacam-se a sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*), corvina (*Micropogonias furnieri*) e tainha (*Mugilliza*).

Além das atividades pesqueiras, outro forte econômico da região são as indústrias petroquímicas que, a partir de 1961, ano em que foi implementada a refinaria da Petrobrás em Duque de Caxias (REDUC), levou a migração de várias indústrias petroquímicas para a região (OLIVEIRA, 2016). Desde então, a atividade petroquímica se expandiu e hoje é o setor industrial mais produtivo da região da Baía de Guanabara.

Em decorrência da grande atividade petroquímica dessa região, em 2000 ocorreu um incidente ocasionado pela Petrobrás na Baía de Guanabara, onde cerca de 1,3 milhões de litros de óleo foram derramados contaminando praias, costões rochosos e manguezais gerando um grande comprometimento ambiental que impactou negativamente a abundância dos produtos pesqueiros e os rendimentos associados sofreram grande declínio (OLIVEIRA, 2016).

Devido à grande relevância da baía de Guanabara já que a mesma é considerada uma das maiores do Brasil, aliado ao fato dos praguicidas organoclorados terem sido amplamente utilizados nessa região antes do seu banimento, foram realizadas coletas de peixes para análise dos praguicidas em três localidades distribuídas na Baía do Guanabara, sendo elas Suruí, localizada no município de Magé; Gradim localizada no município de São Gonçalo e Barreto, localizada no município de Niterói, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4- Mapa da Baía de Guanabara-RJ



Fonte: (GOOGLE MAPS, 2018)

4.2- ANÁLISE DE PRAGUICIDA ORGANOCLORADOS EM PEIXES POR CG-MS

O presente estudo se desenvolveu em conjunto com a Universidade Federal do Rio de Janeiro, encontrada no município de Rio de Janeiro, e toda a parte de amostragem e análise química foram desenvolvidas no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (LREPF), localizado no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF/UFRJ).

4.2.1- AMOSTRA

Para a determinação dos praguicidas organoclorados e seus metabólitos, as coletas foram realizadas em três locais na Baía do Guanabara, sendo eles Suruí, localizado no município de Magé; Gradim localizado no município de São Gonçalo e Barreto, localizado no município de Niterói. Nesse caso, foram analisadas amostras de peixes como biomonitores, que corresponderam a 20 amostras de sardinha-verdadeira, 19 de corvina e 16 amostras de tainha.

Após cada amostragem, as amostras obtidas foram identificadas e encaminhadas ao LREPF- IBCCF/UFRJ. No laboratório as amostras foram inicialmente codificadas, pesadas e medidas. Em seguida todas as amostras foram liofilizadas, trituradas e acondicionadas em frascos de vidro vedados até o momento da análise química.

4.2.2- PREPARO DAS AMOSTRAS

Para as determinações foram pesadas cerca de 3,0000 g de sardinha-verdadeira, 6,0000 g de corvina e 6,0000 g de tainha, todas liofilizadas e submetidas à extração por Soxhlet por 8 h com 200 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano na proporção (1:1) (v/v). Após esse período esses extratos foram concentrados sob ligeiro aquecimento e fluxo de gás nitrogênio até alcançarem um volume de 10 mL. A purificação foi dividida em duas etapas, de forma que na primeira foi realizado um ataque ácido com ácido sulfúrico concentrado, onde foram adicionados 5 mL de ácido ao extrato, e os tubos de reação foram colocados em centrífuga por 20 min a 2266 g; essa operação foi realizada três vezes para garantir a hidrólise completa dos lipídios e até se obter uma amostra translúcida. Por último foi feita a lavagem com água ultrapura.

Posteriormente foi executada a segunda etapa de purificação, por meio de um sistema de cromatografia de fase normal, no qual a fase estacionária utilizada apresentava maior polaridade que a fase móvel, de forma que os interferentes mais polares que os contaminantes que se desejava purificar não fossem eluídos pelo solvente. Para tal procedimento foi utilizada uma coluna cromatográfica de vidro cujo diâmetro interno possuía aproximadamente 1 cm, preenchida com 1 cm de sulfato de sódio (aquecido em mufla a 400 °C durante 12 h); 6,00 g de alumina ativada (6% de água bidestilada); 10,00 g de sílica ácida (44% de ácido sulfúrico) e 1 cm de sulfato de sódio. As colunas foram previamente rinsadas por uma solução de eluição com hexano e diclorometano na proporção de 1:2 (v/v) até atingir a porção superior da fase estacionária, onde foram adicionados os extratos com auxílio de pipeta Pasteur de vidro e eluídas com 120 mL da mistura de n-hexano/diclorometano na proporção de 1:2 (v/v).

4.2.3- CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Após a etapa de purificação, as amostras foram injetadas em um sistema de cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (CG-MS). O equipamento utilizado foi o cromatógrafo a gás Agilent 7890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975C MSD, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida com 60 cm × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura do filme; o gás hélio usado como gás carreador com pressão de 16 psi, a um fluxo constante de 1,3 mL/min. A injeção foi automática realizada no modo splitless a 265 °C e pressão de 25,051 psi, o espectrômetro de massas operou no modo de ionização química negativa (NCI mode-negative chemical ionization) e no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM mode-selected ion monitoring). Os programas de temperatura foram: 90 °C por 1 min, aumentando 10 °C por minuto até 150 °C, posteriormente aumentando 3 °C por minuto até 240 °C, mantido por 5 min, e aumento de 10 °C por minuto até 300 °C por 8 min, a corrida teve um total de 56 min. Os íons investigados e os respectivos tempos de retenção dos analitos quantificados estão expressos no Quadro 2.

Quadro 2- Tempo de retenção, íons primário e secundário de identificação dos OCP investigados

Composto	Tempo de Retenção (min)	Íon Primário	Íon Secundário
α -HCH	21,33	71	255
HCB	21,94	284	250
β -HCH	22,68	71	255
δ -HCH	24,35	71	255
Heptacloro	27,59	266	300
Aldrin	29,68	237	330
cis-Heptacloro epóxido	31,98	237	318
trans-Clordano	33,39	408	374
o,p-DDE	33,65	246	318
α -Endossulfam	34,15	406	237
cis-Clordano	34,30	408	266
p,p-DDE	35,51	318	283
Dieldrin	35,70	237	380
o,p-DDD	35,98	248	212
t,t-DDT	36,14	280	282
p,p-DDD	37,93	248	71
o,p-DDT	38,24	248	71
p,p-DDT	40,47	71	281
Metoxicloro	45,23	394	360

Em seguida, os resultados provenientes das análises químicas dos compostos avaliados, que foram instituídos por 19 praguicidas organoclorados, sendo eles: HCB, α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, cis-heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, cis-clordano, trans-clordano, α -endossulfam, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, t,t'-DDT e metoxicloro, e, foram digitalizados e compilados em um banco de dados, com o auxílio do software Excel 2013 (Microsoft, Co., USA), sendo constituídos por vetores e matrizes, de forma que nas linhas se encontram os biomonitores amostrados e nas colunas as substâncias tóxicas persistentes pesquisadas, ordenando os dados gerados. Essas matrizes foram geradas levando em consideração a espécie de peixe amostrada e a localidade.

4.3 - ANÁLISE EXPLORATÓRIA MULTIVARIADA

Em função da diversidade das substâncias e das espécies de biomonitores investigados, após os procedimentos de amostragem, os dados de concentração gerados foram submetidos à análise exploratória multivariada, utilizando-se o método da análise das componentes principais (PCA) e a rede de neural Kohonen. Para tal, foi empregado o software MatLab 9.1 (The MathWorks, Co., USA) e os pacotes de algoritmos PLSToobox 8.1 (Eigenvector Research, Inc., USA) e SOM Toolbox 2.0. O tratamento multivariado dos dados foi realizado no Laboratório de Estudos em Quimiometria (LEQ), situado na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), em Ouro Preto, Minas Gerais.

4.3.1- ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAL

Para a realização da análise das componentes principais cada matriz foi inserida no software MatLab e analisada por um pacote denominado PLS Toolbox. Foi também realizado, por meio desse software, o pré-processamento os dados obtidos foram auto-escalados a fim de dar a mesma relevância aos dados obtidos de diferentes magnitudes. Em seguida, a resposta do modelo ocorre por meio de um output indicando a variância explicada por cada uma das novas componentes geradas e a partir dessas seleciona-se o menor número de componentes que expliquem o máximo da variância desejada. Após esse procedimento foi possível obter os gráficos que expressam o comportamento das amostras (gráficos de escores) e das variáveis (gráficos de pesos), além dos dois simultaneamente (gráfico biplot).

4.3.2- REDE NEURAL DE KOHONEN

Para a rede neural de Kohonen foram empregadas as mesmas matrizes do processamento anterior. O output foi então produzido com os mapas de Kohonen que, por inspeção visual da localização espacial das amostras e variáveis, informaram os possíveis agrupamentos e quais são as variáveis responsáveis pelo comportamento de cada grupo. A aplicação dessa técnica se deu de forma que, após o auto-escalamento dos dados, foram testadas arquiteturas para os arranjos bidimensionais de 4×4 a 6×6 , sendo selecionado, em cada caso, a arquitetura que explicitou de forma mais significativa os dados analisados e a, partir dessa ferramenta, é possível se ter uma visualização bidimensional dos dados, onde os valores de concentrações podem ser

observados por um gradiente de cor. Os mapas gerados foram inicializados linearmente e a função de vizinhança utilizada no treinamento foi a gaussiana, a estrutura foi hexagonal e a forma do mapa planar.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- ANÁLISE QUÍMICA

Com os resultados obtidos após a realização dos ensaios cromatográficos, a fim de determinar as PTS investigadas nos peixes amostrados, foi realizada uma comparação com dados provenientes da literatura (Quadro 3), onde é possível constatar que os resultados da literatura estão em consonância com os encontrados nesse estudo.

Quadro 3- Estudos utilizando peixes para análise de praguicidas organoclorados e outras substâncias tóxicas persistentes

Região de estudo	Biomarcador	Substâncias encontradas	Valores de concentração em destaque	Autor
Barreto-RJ	Peixes das espécies sardinha, corvina e tainha	HCB, α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, cis-heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, cis-clordano, trans-clordano, α -endosulfan, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, t,t'-DDT e metoxicloro	op-DDE 0,00 a 0,97 ng/g por p.u.; pp-DDE de 0,00 a 3,44 ng/g p.u.; pp-DDT de 0,00 a 1,66 ng/g p.u. e metoxicloro de 0,00 a 28,98 ng/g p.u.	Este estudo
Gradin-RJ	Peixes das espécies sardinha, corvina e tainha	HCB, α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, cis-heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, cis-clordano, trans-clordano, α -	op-DDE de 0,00 a 3,96 ng/g p.u; de pp-DDE de 0,00 a 10,64 ng/g p.u e o metoxicloro de 0,00 a 60,40	Este estudo

		endosulfan, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, t,t'-DDT e metoxicloro	ng/g p.u.	
Suruí-RJ	Peixes das espécies sardinha, corvina e tainha	HCB, α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, cis-heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, cis-clordano, trans-clordano, α -endosulfan, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, t,t'-DDT e metoxicloro	op-DDE de 0,00 a 0,73 ng/g p.u.; de pp-DDE de 0,00 a 4,02 ng/g p.u e de metoxicloro de 0,00 a 31,34 ng/g p.u e tt-DDT de 0,00 a 1,29 ng/g p.u.	Este estudo
Litoral de Santos, SP	Peixes	BHC e DDT e metabólitos	BHC 10 a 94 μ g/kg (ppb) DDT e metabólitos foram detectados em 8% das amostras, variando de 20 a 41 μ g/kg (ppb)	Lara et al., 1980
Cananéia, SP	Peixes	DDT totais HCH totais	<LDM a 9,1 ng.g ⁻¹ peso seco)	Almeida, 1995
Rio Pó, Itália	Enguias (<i>Anguilla Anguilla, L</i>)	PCB, HCB, p,p'-DDT e seus metabólitos p,p'-DDE e	p,p'-DDE- 29,65 \pm 6,80; p,p'- DDT 4,48 \pm 0,45; p,p'-DDD 21,42 \pm 5,66	Bressa et al., 1997

		p,p'-DDD		
Rio Pó, Itália	Peixes ciprinídeos <i>Chondrostoma sœta</i> ¹ , <i>Leuciscus cephalus</i> ² e <i>Barbus plebejus</i> ³	PCB, DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE)	DDT 871 ¹ , 856 ² e 2.204 ³ ppb	Viganò et al., 2000
Lagoa de Mar Chiquita, Argentina	Peixes <i>Odontesthes bonariensis</i>)	DDT e metabólitos, lindano e ciclodienos	Não consta	Menone et al., 2000
Oeste do Mediterrâneo	Peixes	DDT totais	198,6 a 262 ng.g ⁻¹ peso seco	Garcia et al., 2000
Groenlândia	Peixes	DDT totais HCH totais	0,47 a 300,0 ng.g ⁻¹ peso seco e 2,5 a 106,3 ng.g ⁻¹ peso seco	Cleeman et al., 2000
Golfo de Lion, Noroeste do Mediterrâneo	Peixes	DDT totais	14,8 a 3260,0 ng.g ⁻¹ peso seco	Solé et al., 2001
Atafona, RJ	Peixes	DDT totais HCH totais	25,6 ng.g ⁻¹ peso seco 32,3 ng.g ⁻¹ peso seco	Taniguchi, 2001
Macaé, RJ	Peixes	DDT totais HCH totais	22,1 a 61,1 ng.g ⁻¹ peso seco <0,11 a 19,0 ng.g ⁻¹ peso seco	Taniguchi, 2001
Arraial do Cabo, RJ	Peixes	DDT totais HCH totais	80,5 a 101,5 ng.g ⁻¹ peso seco <0,11 a 7,5 ng.g ⁻¹ peso	Taniguchi, 2001

			seco	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	Peixes	DDT totais HCH totais	25,8 a 32,5 ng.g ⁻¹ peso seco <0,11ng.g ⁻¹ peso seco	Taniguchi, 2001
Parati, RJ	Peixes	DDT totais HCH totais	21,8 ng.g ⁻¹ peso seco <0,11 ng.g ⁻¹ peso seco	Taniguchi, 2001
Indonésia	Peixes de diferentes espécies coletadas de cinco localidades durante 1998 e 2003	PCB, DDT, HCH, CHL e HCB	PCB 9,7 a 2700 ng/g lipídico peso DDT 12 a 1100 ng/g de peso de lipídio, HCH 0 -24 ng/g de peso de lipídio, e HCB 0,22-28 ng/g de lipídio	Sudaryanto et al., 2007
Lago Vitória-Quênia	Peixes	HCB α-endosulfan diazinon e DDT	Inferiores a 1,0 µg kg	Werim, Bergwerff e Seinen 2009
Furnas, MG	Peixes (<i>Astyanaxfasciatus</i> e <i>Pimelodusmaculatus</i>)	Aldrin/ dieldrin, endosulfan e heptacoloro / epóxido de heptacoloro		Paulino et al., 2014
Rio Indo, Paquistão	Peixes(<i>Chitalachitila</i> , <i>Channastritata</i> , <i>Ritarita</i> , <i>Clupisomagaura</i> , <i>S</i>	DDT(op', pp' -DDD, -DDE, -DDT), HCH (a-HCH, b HCH, g-	∑ OCP variaram entre 1,93 a 61,9 ng/g em	Robinson et al., 2016

	<i>perataseenghala, Wallagoattu, Cirrhinus mrigala, Catlacatla, Cyprinus carpio, Labeorohita, La beodyocheilus e Cirrhinus reba).</i>	HCH, d-HCH), trans-clordano, cis-clordano, heptacloro, b-endossulfan, HCB	todas as espécies de peixes, sendo \sum DDT 0,17 a 22,7 ng/g e \sum HCH 5,70 \pm 4,54 ng / g	
Mar Mediterrâneo Ocidental	Peixes	HCB, hexaclorociclohexanos (a-, b-, g- e d-HCH), 2,4'-DDT, 4,4'-DDT (2,4'-DDE, 4,4'-DDE e 4,4'-DDD)	\sum HCH 0,05 \sum DDT 1,1 HCB 0,03	Junqué et al., 2018

De acordo com o estudo de Clark (1992; apud Taniguchi 2001), em organismos marinhos, como os biomonitores utilizados nesse estudo, encontra-se uma concentração maior de DDE do que de DDT, o que é favorecido pelo metabolismo dos próprios organismos. Nas três regiões de amostragem analisadas, os valores de concentração de DDE (op-DDE e pp-DDE) variaram de 0,00 a 10,64 ng/g p.u e DDT (op-DDT) de 0,00 a 0,052 ng/g p.u., corroborando com os resultados de Clark (1992).

Segundo Taniguchi (2001) a presença de DDT na forma de pp-DDT indica uma aplicação recente do pesticida, e como essa forma foi encontrada em menores concentrações que o outro congênere analisado, nesse caso o op-DDT, supõem-se que trata-se de uma contaminação antiga nas regiões investigadas nesse trabalho.

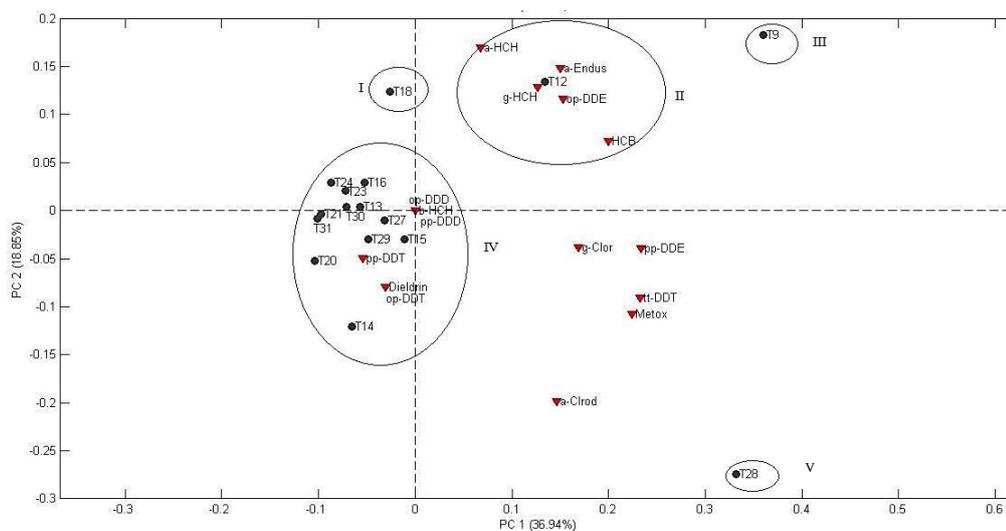
Em relação ao HCH, Wania e Mackay (1996; apud Taniguchi, 2001) descrevem que essas substâncias apresentam capacidade de se evaporarem e se espalharem rapidamente no ambiente. Descrevem também que o metabólito a-HCH se encontra de forma mais abundante nos praguicidas organoclorados utilizados no Brasil; que o g-HCH é o único que apresenta ação inseticida e maior toxicidade e o b-HCH é o mais estável nos tecidos animais. Nos resultados encontrados nesta pesquisa verificou-se uma maior concentração de g-HCH, fator relevante uma vez que essa substância apresenta caráter tóxico mais acentuado.

5.2- ANÁLISE MULTIVARIADA EXPLORATÓRIA DOS DADOS

5.2.1- ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

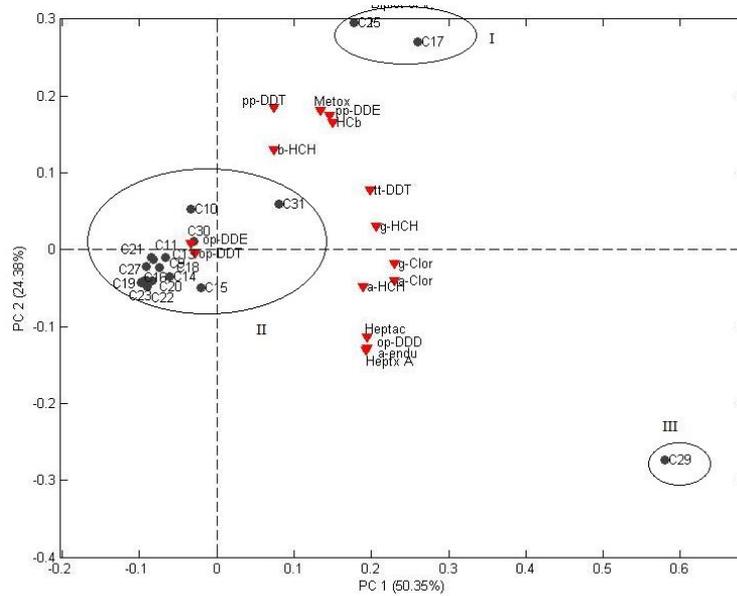
A Figura 5 apresenta a PCA das amostras de tainha (T) coletadas nos três locais de amostragem e nela pode-se observar que com as duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) foi possível explicitar mais de 50% da variância dos dados originais, verificando-se ainda a formação de cinco grupos. No grupo IV estão incluídas amostras oriundas dos três locais de coleta (Barreto, Gradin e Suruí), mostrando assim uma similaridade entre alguns peixes dessas regiões, sendo influenciadas principalmente pelos praguicidas organoclorados b-HCH, dieldrin e derivados clorados do difeniletano (op-DDE, op-DDD, pp-DDD e pp-DDT). Destacam-se também as formações unitárias, sendo elas: o grupo I, composto pela amostra T18, de Barreto-RJ; o grupo III composto pela amostra T9, de Gradin-RJ e o grupo V composto pela amostra T28 de Suruí-RJ.

Figura 5- Grupos formados pelas amostras de tainha e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais



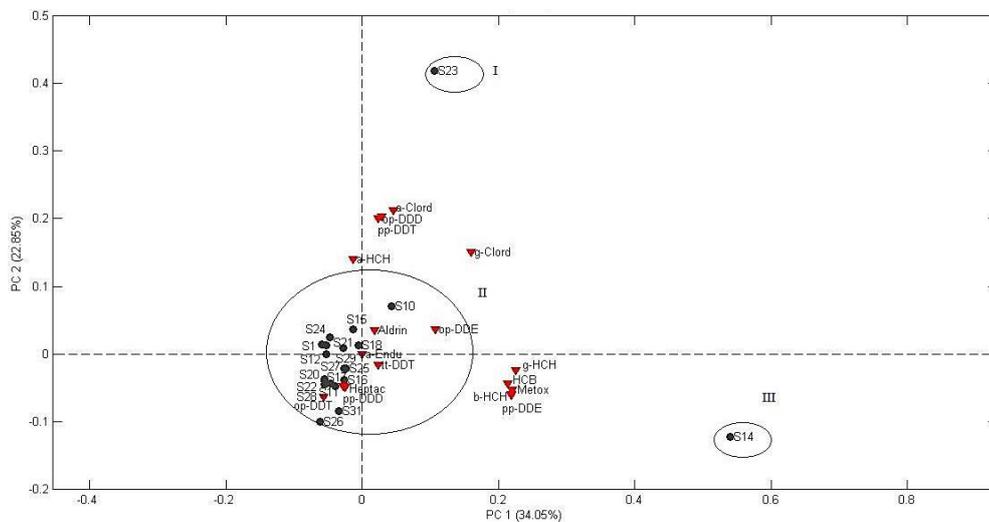
A Figura 6 apresenta a PCA referente às amostras de corvina (C) coletadas nos três pontos de amostragem e nela as duas primeiras componentes principais explicaram cerca de 75% da variância original. Pode-se ressaltar a formação de três grupos; o grupo I, composto pelas amostras C25 e C17, e o grupo III formado pela amostra C29, ambos oriundos de Suruí-RJ, que apresentaram comportamentos peculiares, se diferenciando do grupo II, que por sua vez abrange amostras coletadas nos três locais pesquisados, destacando-se a influência das substâncias op-DDE e pp-DDT.

Figura 6- Grupos formados pelas amostras de corvina e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais



A Figura 7 apresenta a PCA das amostras de sardinha (S) coletadas nas três regiões de amostragem, na qual pode-se ressaltar que as duas primeiras componentes principais explicaram mais de 55% da variância original, e foi possível observar a formação de três grupos. O grupo I, composto pela amostra S23 coletada em Barreto-RJ e o grupo III, composto pela amostra S14 de origem de Gradim-RJ, apresentaram comportamentos destoantes do grupo II, onde se pôde observar a influência dos praguicidas aldrin, op-DDE, heptacloro, a-endusulfan, tt-DDT, op-DDT e pp-DDT.

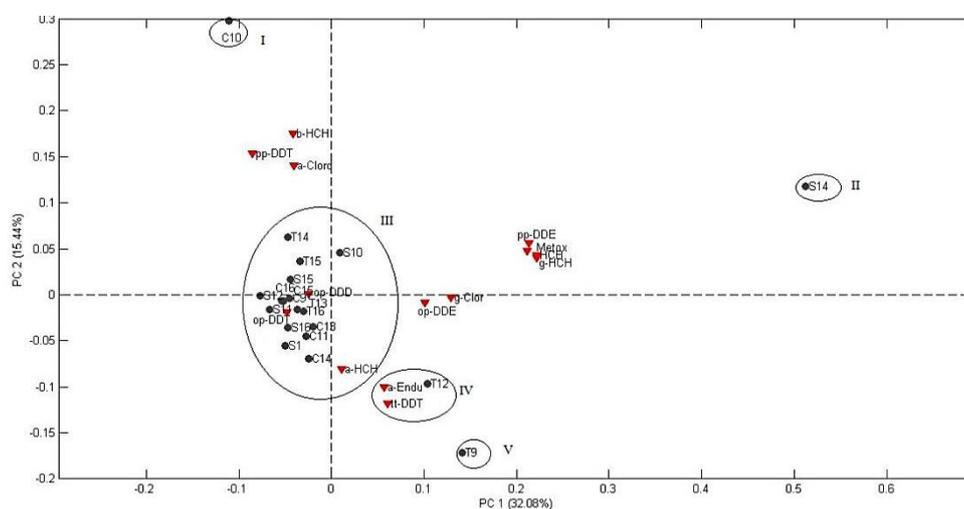
Figura 7- Grupos formados pelas amostras de sardinha e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais



Szlinder-richert et al., (2008) aplicaram em seus estudos sobre níveis, características de bioacumulação e tendências temporais de praguicidas organoclorados em peixes do sul do mar Báltico a técnica da PCA. Aplicada separadamente para cada espécie, a matriz constituída por 11 variáveis, que representavam concentrações de praguicidas organoclorados, mostrou algumas diferenças entre as espécies de peixes, corroborando com o observado neste projeto.

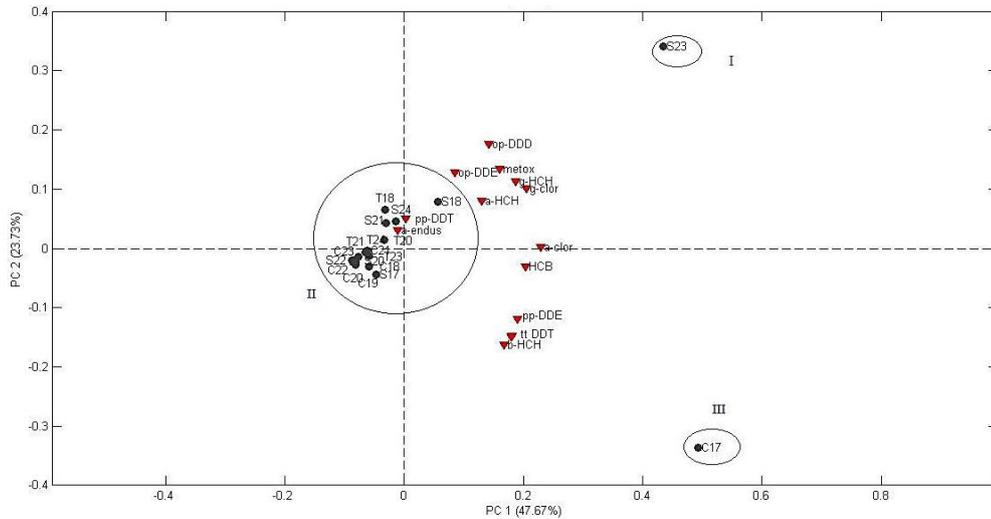
Na presente pesquisa, além do tratamento dos dados por espécie de peixe, foi também realizada a avaliação por localidade, a fim de investigar o comportamento das PTS em cada região de amostragem. Desse modo, a Figura 8 apresenta a PCA das amostras coletadas em Gradin-RJ, onde as duas primeiras componentes principais explicaram cerca de 50% da variância original, observando-se a formação de cinco grupos. Destaca-se o grupo III, composto por amostras das três espécies de peixes avaliadas, demonstrando similaridade entre as amostras encontradas nessa região, aonde tal grupo foi influenciado pelas substâncias op-DDD, op-DDT e a-HCH. O grupo IV, composto pela amostra T12, também se diferenciou dos demais pela influência das variáveis a-endusulfan e tt-DDT.

Figura 8 - Grupos formados pelas amostras coletadas em Gradin-RJ e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais



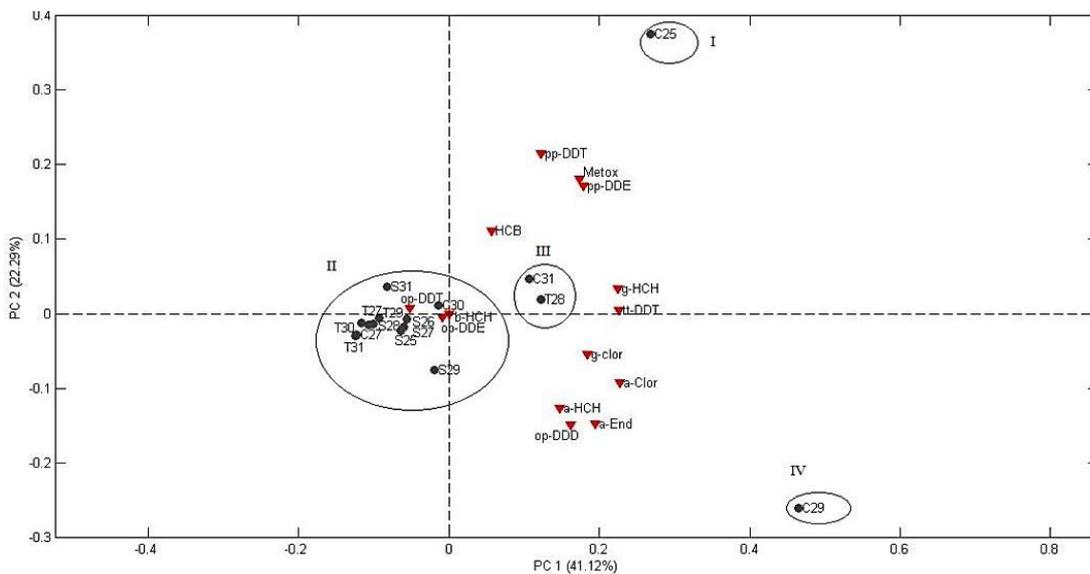
Na PCA das amostras coletadas em Barreto-RJ (Figura 9) pode-se observar que as duas primeiras componentes principais explicaram mais de 70% dos dados originais, com a formação de três grupos. O grupo II é constituído por amostras das três espécies analisadas demonstrando que diferentes espécies apresentaram características em comum, sendo influenciadas por a-endulsufan e pp-DDT.

Figura 9 - Grupos formados pelas amostras coletadas em Barreto-RJ e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais



A Figura 10 apresenta a PCA das amostras coletadas em Suruí- RJ, onde as duas primeiras componentes principais explicitaram cerca de 60% da variância original dos dados. Nessa figura pode-se destacar a formação de cinco grupos de modo que o grupo II é formado por amostras representativas das três espécies avaliadas, exibindo similaridade entre as mesmas, sendo influenciadas pelas variáveis op-DDT e b-HCH. O grupo III, que é formado pelas amostras de tainha T28 e corvina C31, apresentaram dessemelhanças em relação ao grupo II, constituído pelas demais amostras analisadas.

Figura 10 - Grupos formados pelas amostras coletadas em Suruí-RJ e as variáveis analisadas a partir da aplicação da análise das componentes principais



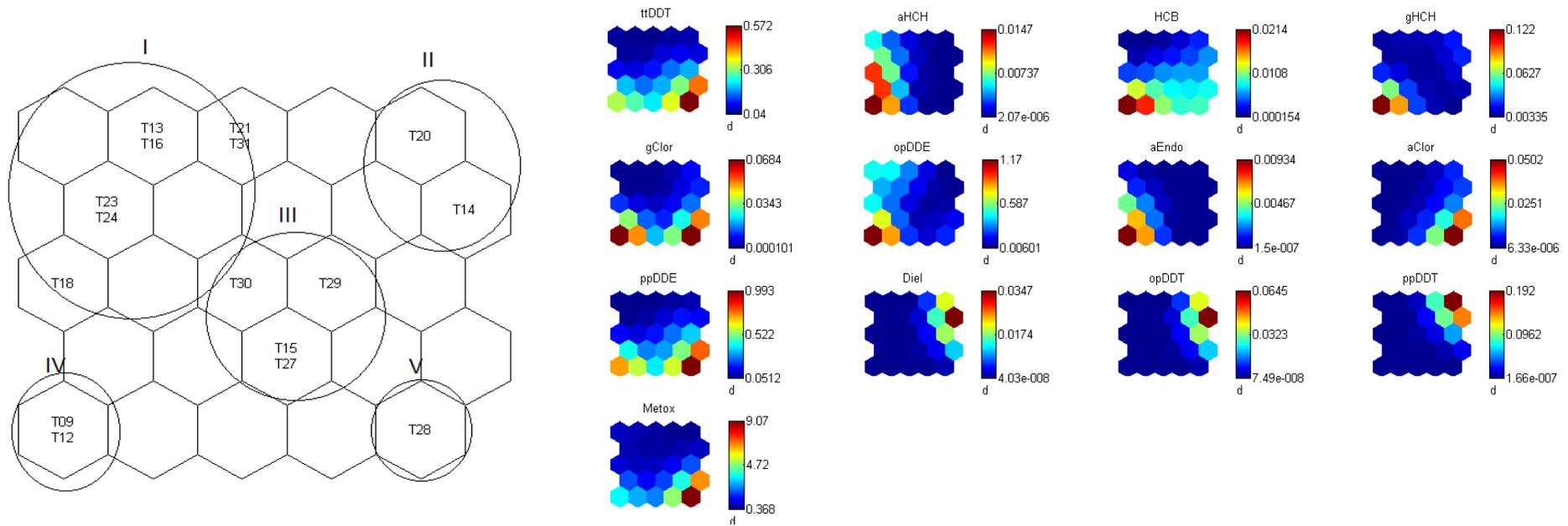
Szlinder-richert et al. (2008) também aplicaram a PCA em seu estudo, com o objetivo de investigar diferenças nas concentrações e padrões de praguicidas organoclorados em peixes (arenque e espadilha) coletados em 1995, 1996 e 1997, em diferentes locais de amostragem no sul do mar Báltico. Nessa análise, as três primeiras componentes principais explicaram mais de 75% da variação total e pôde-se observar que as concentrações médias dos praguicidas, em especialmente para os isômeros de HCH e HCB, foram semelhantes em todos os locais de amostragem. Sendo assim, esses resultados sugerem que o local de amostragem não é fator determinante para os valores de concentração e padrões de praguicidas, o que também foi observado no presente estudo.

A aplicação da PCA por espécie de peixe foi importante, pois permitiu inferir características relevantes nas amostras analisadas. Verificou-se que os valores de concentração das PTS podem não estar relacionados diretamente às espécies amostradas. Por outro lado, a análise por localidade propiciou a formação de agrupamentos constituídos por amostras de diferentes espécies demonstrando, assim, similaridade entre as mesmas no tocante à região analisada. Dessa forma, pode-se inferir que a análise de apenas uma espécie de peixe por região pode ser suficiente para o biomonitoramento ambiental das regiões avaliadas.

5.2.2 REDE NEURAL DE KOHONEN

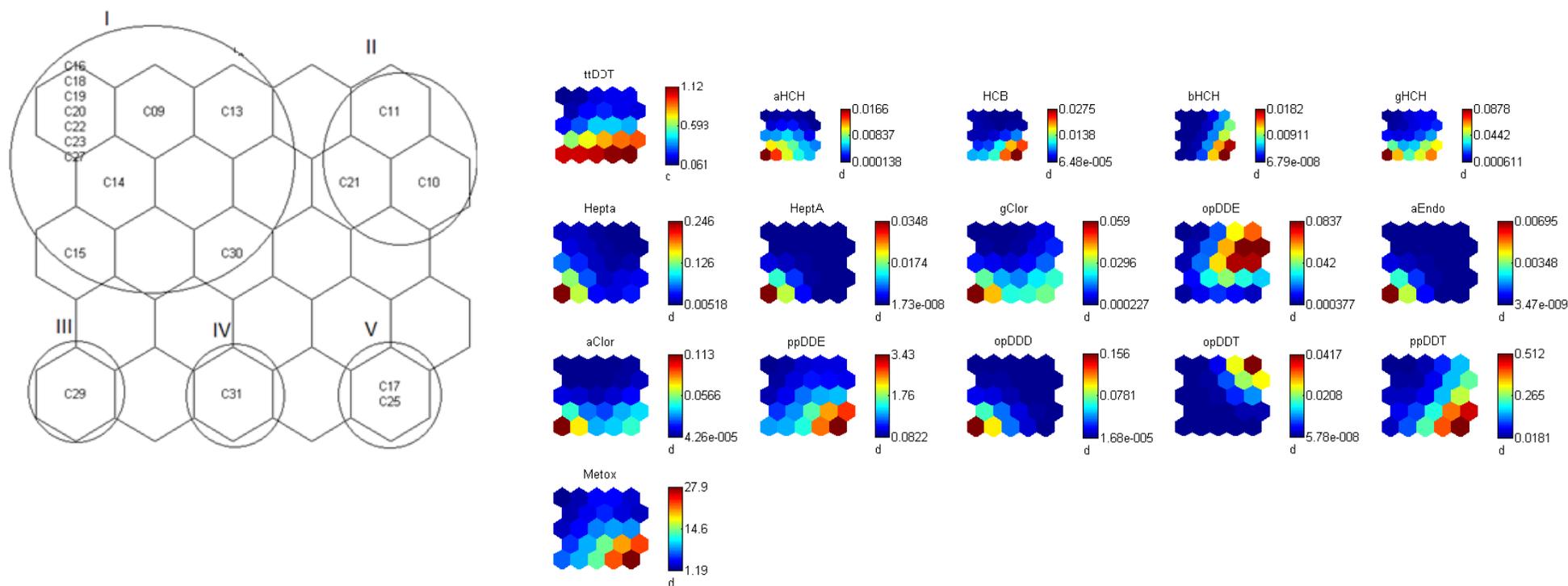
A Figura 11 apresenta a rede neural de Kohonen aplicada às amostras da espécie tainha (T) coletadas nos três locais avaliados, na qual foi utilizada uma arquitetura 5×5 . Pode-se observar a formação de cinco grupos, sendo o grupo IV constituído pelas espécies T09 e T12, ambas coletadas em Gradim-RJ, que apresentaram as maiores concentrações dos praguicidas organoclorados g-clordano, a-HCH, g-HCH, HCB, op-DDE e a-endosulfan. O grupo V formado pela amostra T28, coletada em Suruí-RJ, apresentou os maiores valores para os clordanos (a-clordano e g-clordano), tt-DDT e o metoxicloro. Além disso, vale ressaltar que os praguicidas organoclorados b-HCH e os metabolitos do DDD, op-DDD e pp-DDD, não foram encontrados nas amostras coletadas.

Figura 11 - Grupos formados pelas amostras de tainha e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen



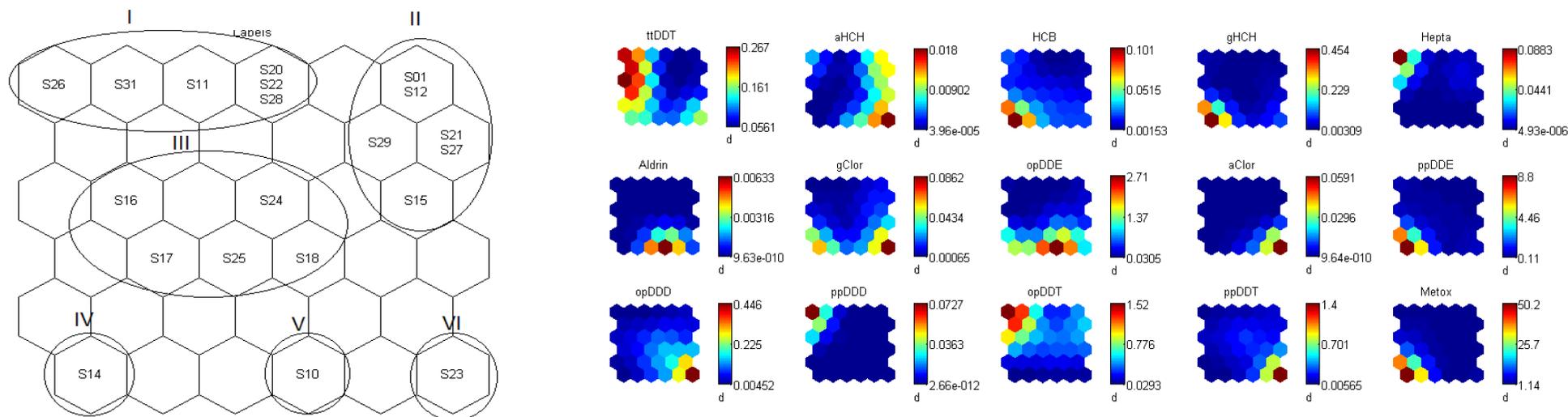
A Figura 12 apresenta as amostras de corvina (C) amostradas nas três regiões investigadas onde, utilizando uma arquitetura 4 × 4, foi possível verificar a formação de cinco agrupamentos; o grupo II é formado pelas amostras de corvina C10 e C11, oriundas de Gradim-RJ, e a C21 localizada em Barreto-RJ, e apresentaram valores significativos de op-DDE, e op-DDT em C11. O grupo III, composto pela amostra C23, apresentou valores relevantes das substâncias: a-HCH, g-HCH, heptaclordano, heptacloro epóxido, g-cloradano, a-endosulfano, a-clordano e op-DDE. O grupo V, composto pelas amostras C17 e C25, apresentou influência dos compostos tt-DDT, pp-DDT, pp-DDE, HCB, b-HCH e metoxicloro.

Figura 12 - Grupos formados pelas amostras de corvina e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen



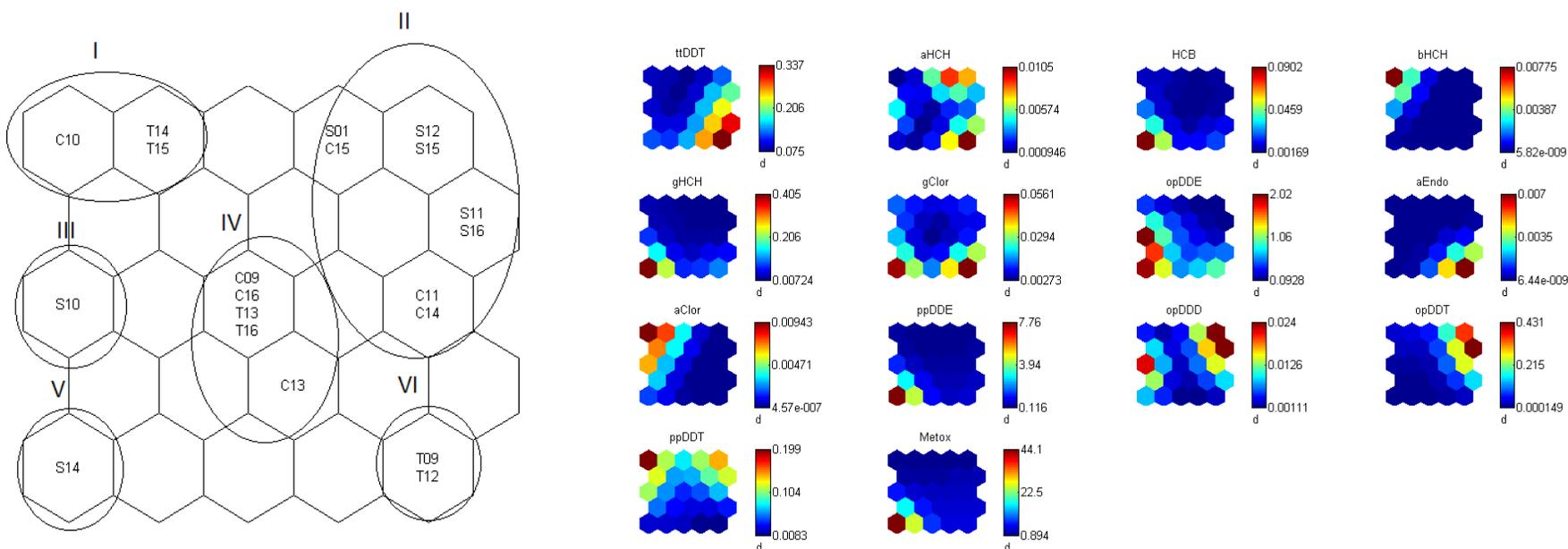
Na Figura 13 pode-se observar a rede neural de Kohonen referente às amostras da espécie de sardinha (S) coletadas nas três regiões de amostragem, onde utilizando uma arquitetura de 6×6 verificou-se a formação de seis grupos, sendo o grupo IV composto pela amostra S14, proveniente de Gradim-RJ, que apresentou valores relevantes de HCB, g-HCH, pp-DDE e metoxicloro. O grupo V constituído pela amostra S10, também oriunda de Gradim-RJ, foi influenciado pelas substâncias op-DDE e aldrin evidenciando, assim, uma ampla distribuição dos praguicidas organoclorados nas amostras de sardinha localizadas em Gradim-RJ. O grupo VI formado pela amostra S23 apresentou significativos valores para as substâncias: a-HCH, g-clordano, a-clordano, op-DDE e pp-DDT. Vale ressaltar que, nas amostras de sardinhas analisadas, não foram encontrados b-HCH e a-endosulfan.

Figura 13 - Grupos formados pelas amostras de sardinha e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen



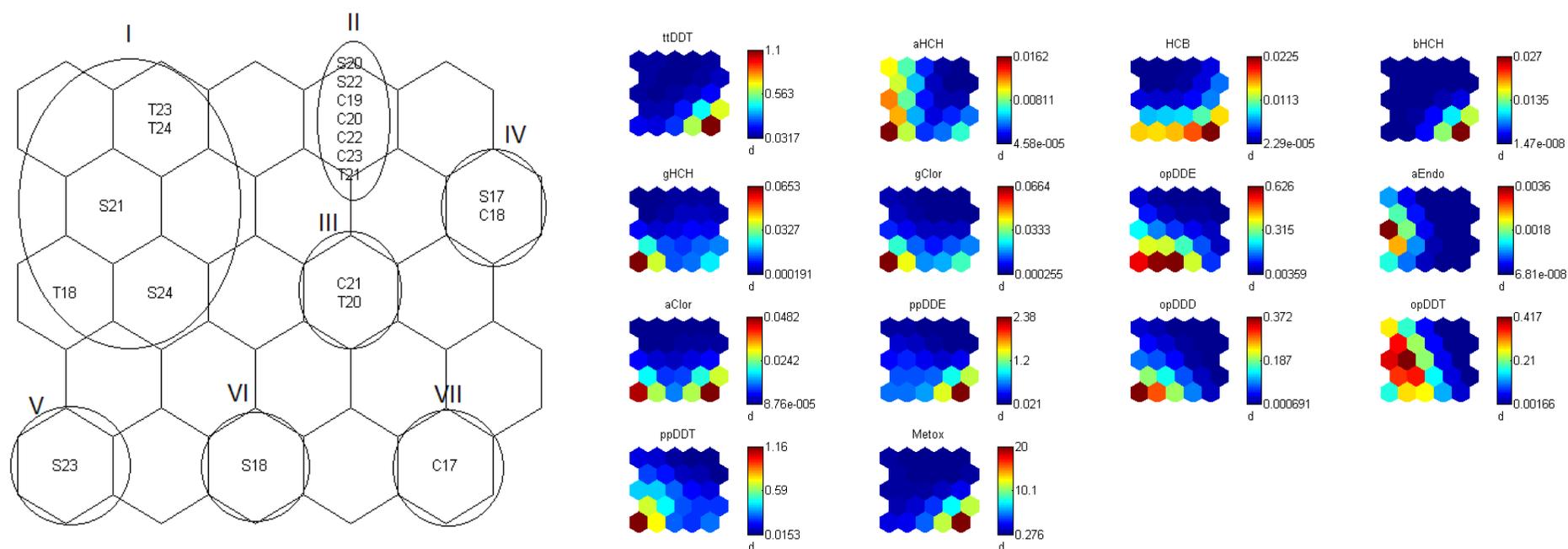
Assim, como realizado anteriormente na PCA, também foi aplicada a rede neural de Kohonen para os dados distribuídos por região. Dessa forma, a Figura 14 apresenta o resultado para as amostras coletadas em Gradim-RJ. Utilizou-se uma arquitetura 5×5 , observando-se a formação de seis grupos, sendo que dentre esses destacam-se o grupo V, composto pela amostra de sardinha S14 que apresentou valores significativamente elevados das substâncias HCB, g-HCH, g-clordano, op-DDE, pp-DDE e metoxicloro; o grupo II, formado pela amostra S10 que apresentou altos valores de op-DDE; e o grupo VI, constituído pelas amostras T09 e T12, que sofreram influências das variáveis a-HCH, tt-DDT, g-clordano e a-endosulfan.

Figura 14 - Grupos formados pelas amostras localizadas em Gradim-RJ e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen



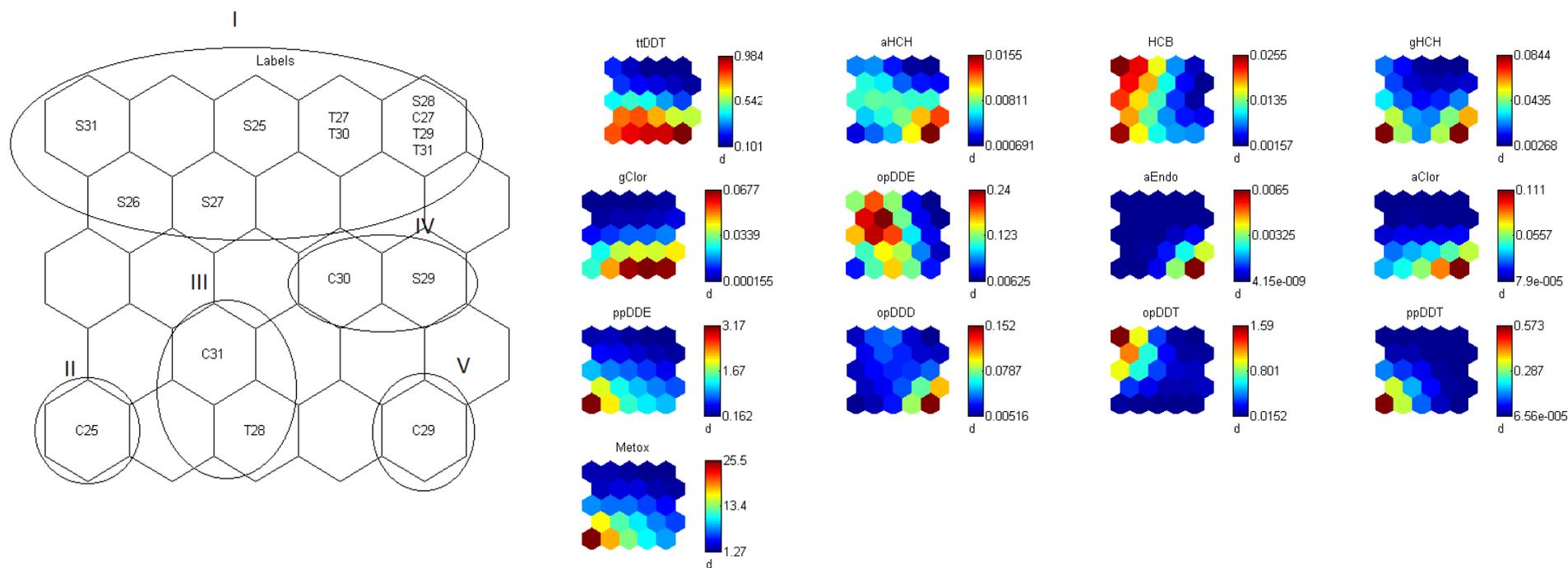
A Figura 15 mostra o resultado da rede de Kohonen das análises das espécies coletadas em Barreto-RJ, na qual, com uma arquitetura de 5×5 , foi possível observar a formação de sete grupos, dentre os quais pode-se destacar os grupos V (S23), VI (S18), ambos compostos por amostras de sardinhas, nas quais foram encontrados a-HCH, g-HCH, g-clordano, a-clordano, op-DDD, pp-DDT e op-DDE e o grupo VII, formado pela amostra de corvina C17, que apresentou níveis elevados de tt-DDT, HCB, a-clordano, pp-DDE e metoxicloro.

Figura 15 - Grupos formados pelas amostras localizadas em Barreto-RJ e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen



Na Figura 16, das amostras coletadas em Suruí-RJ, utilizando-se uma arquitetura 5×5 , verificou-se a formação de cinco grupos. Destaca-se o grupo II (C25) que apresentou valores elevados de HCB, g-HCH, pp-DDE, pp-DDT e metoxicloro e o grupo V (C29), influenciado pelas variáveis tt-DDT, a-HCH, g-HCH, a-clordano, g-clordano, a-endosulfan e op-DDE. Em um âmbito geral, nessa região, foi possível verificar que as amostras de corvina apresentaram maior influência das PTS analisadas.

Figura 16 - Grupos formados pelas amostras localizadas em Suruí-RJ e as variáveis avaliadas a partir da rede neural de Kohonen



Romanić et al. (2018) utilizaram a abordagem de redes neurais de Kohonen para avaliar padrões comuns de congêneres de OCP e PCB em peixes de água doce, levando em consideração as diferentes espécies de peixes (*S. erythrophthalmus*, *C. carpio* e *C. gibelio*) e os distintos meses de amostragem (março, junho e novembro). Para tal, construiu-se uma matriz relacionando as amostras de peixes e as concentrações dos sete OCP e 18 PCB analisados. A arquitetura final foi de 36 neurônios (6×6) onde se identificou grupos distribuídos em relação à espécie e ao período amostrado. Além disso, no tocante às substâncias analisadas, o estudo mostrou influências similares de p,p'DDE, p,p'DDB, PCB-123, PCB-126, PCB-138, PCB-153, PCB-170 e PCB-180 nos grupos classificados.

A aplicação da rede neural de Kohonen foi relevante, pois permitiu a visualização bidimensional das relações dos dados obtidos, o que é uma das principais vantagens da rede de Kohonen em relação à PCA. De forma geral, o emprego de técnicas multivariadas de análise exploratória auxiliou no entendimento do comportamento das PTS investigadas na baía de Guanabara-RJ, na medida que foi possível inferir os agrupamentos formados pelas amostras e quais foram as substâncias que influenciaram na composição dos grupos.

Ao fim do tratamento dos dados foi possível avaliar a presença das PTS nos compartimentos costeiros analisados, além de se avaliar quais as regiões potencialmente críticas em relação às concentrações de PTS, considerando os riscos para o ambiente e para a população, além de averiguar semelhanças entre as amostras e os pontos de coleta.

6- CONCLUSÕES

A partir da análise das amostras de peixes das espécies tainha, corvina e sardinhas, advindos de pontos de coleta distribuídos ao longo da baía de Guanabara-RJ, foi possível verificar que mesmo seus usos não sendo mais legalmente permitidos, muitas substâncias tóxicas persistentes ainda são encontradas na região, o que pode ser devido às características físico-químicas de alta persistência e bioacumulação apresentadas por elas.

Embasados nos resultados gerados por meio de métodos quimiométricos exploratórios, tanto em função da rede neural de Kohonen como da análise das componentes principais, foi possível constatar que os valores de concentração das PTS não estão diretamente relacionados às espécies amostradas e que pode-se inferir similaridade entre as mesmas no tocante à região investigada, ou seja, as três espécies de peixe amostradas apresentaram o mesmo potencial de uso como biomarcador ambiental, não sendo necessário a análise de mais de uma espécie para o biomonitoramento nessas regiões. Além disso, vale destacar que o metoxicloro foi o pragicida organoclorado encontrado em concentrações superiores aos demais compostos encontrados nas três espécies estudadas e o t,t'-DDT foi o composto que apresentou maior frequência em todas as espécies.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. V. et al. **Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) no Brasil**, 2007. Disponível em: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000800033. Acesso em: 21 out. 2017.

ALMEIDA, F. V. **Substâncias Químicas e Seus Impactos**. POSEAD, Pós-Graduação a Distância Universidade Gama Filho. Brasília-DF, 2010.

ASLAN-SUNGUR, G.; GAGA, E. O.; YENISOY-KARAKAŞ, S. **Estimation of measurement uncertainty of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in the atmosphere using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–electron capture detector**. *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1325, p.40-48, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.12.005>.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1994). **Toxicological profile for mercury (update)**. Prepared by clement International Corporation. Prepared for U.S. department of health and human service, Agency for toxic substances and disease registry. Georgia, USA. 386 pp.

BALLABIO, D.; VASIGHI, M. A. **MATLAB toolbox for Self Organizing Maps and supervised neural network learning strategies**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, [s.l.], v. 118, p.24-32, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2012.07.005>. Acesso em: 21 out. 2017.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **25 Anos de Quimiometria no Brasil**. *Quim. Nova*, Recife – Pe, v. 29, n. 6, p.1401-1406, 2006.

BERNARDO, D. L.; BARROS, K. A.; SILVA, R. C.; PAVÃO, A. C. **Carcinogenicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. *Química Nova*, Recife – Pe, v. 39, n. 7, p.789-794, 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160093>.

BERTI, A. P. et al. **Efeitos da contaminação do ambiente aquático por óleos e agrotóxicos**. *Revista Saúde e Biologia*, v. 4, n. 1, p. 45-51, 2009.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant**. John Wiley & Sons Inc: Chinchester, 2003.

BUAH-KWOFIE, A. et al. **Accumulation of organochlorine pesticides in fat tissue of wild Nile crocodiles (*Crocodylus niloticus*) from iSimangaliso Wetland Park, South Africa.** *Chemosphere*, [s.l.], v. 195, p.463-471, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.084>.

CAMPANHA, M. B. et al. **Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande no estado de São Paulo, Brasil.** *Química Nova*, p. 1831-1836, 2010.

CAMPOS, E. et al **Exposição a pesticidas organoclorados e desenvolvimento cognitivo em crianças e adolescentes residentes em uma área contaminada no Brasil.** *Revista Brasileira de Saúde Materno Infantil*, Recife-Pe, v. 15, n. 1, p.105-120, mar. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1519-38292015000100009>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-38292015000100105&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 21 out. 2017

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.. **O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos.** *Química Nova*, Campinas, v. 31, n. 3, p.623-636, 2008.

CLARK, R.B. **Marine Pollution.** Claredon Press. Oxford 1992.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. **Determinação de ΣDDT encontradas em peixes comestíveis de diferentes áreas da Amazônia brasileira.** *Oecologia Brasiliensis*, v. 11, n. 2, p. 202-212, 2007.

DA SILVA, G. A. **Utilização de Métodos Quimiométricos em Cromatografia Gasosa com Microextração em Fase Sólida.** 2007. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. **DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão.** *Química Nova*, [s.l.], v. 25, n. 6, p.995-1002, nov. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000600017>. Acesso em: 21 out. 2017.

FERREIRA, V. B. **PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (OCPs) EM PEIXES COMERCIAIS CAPTURADOS NA BAÍA DE GUANABARA DO**

ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL. 2017. 69 f. Tese (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rj, 2017.

FREIRE, C.; KOIFMAN, R. J.; KOIFMAN, S. **Serum levels of organochlorine pesticides in blood donors: A biomonitoring survey in the North of Brazil, 2010–2011.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 598, p.722-732, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.128>.

GIDDINGS, J. C.; KELLER, R. A. **Chromatography.** Disponível em: <<https://academic-eb-britannica.ez28.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/chromatography/110405>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

GUIMARÃES, R. M. **Crítérios para caracterização de grupos de risco para a saúde em populações expostas a resíduos de pesticidas organoclorados.** 2007. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saúde Coletiva. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

HAIR, J.F. et al. **Análise multivariada de dados.** 5.ed. Porto Alegre-RS, Bookman. p. 593, 2005.

HAYKIN, S. **Redes neurais - Princípios e prática.** 2 ed.; Bookman: Porto Alegre- RS, 2001.

HISTÓRIA DA QUÍMICA: **História da Cromatografia.** 2010. Disponível em: <<http://quimicanahistoria.blogspot.com.br/2010/07/historia-da-cromatografia.html>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

JUNQUÉ, E. et al. **Drivers of the accumulation of mercury and organochlorine pollutants in Mediterranean lean fish and dietary significance.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 634, p.170-180, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.335>.

KOLOMNIKOV, I. G. et al. **Early stages in the history of gas chromatography.** *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1537, p.109-117, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2018.01.006>.

KOWALSKI, C. H. et al. **Application of Kohonen neural network for evaluation of the contamination of Brazilian breast milk with polychlorinated biphenyls.** *Talanta (Oxford)*, v. 116, p. 315-321, 2013.

KOWALSKI, C. H.; AUGUSTO, F. **Extração de Bifenilas Policloradas de Amostras de Leite Materno. Otimização Univariada Versus Planejamento.** *Química Nova*, Campinas – SP, v. 36, n. 3, p.468-473, 2013.

LATTIN, J; CARROLL, J. D.; GREEN, P. E. **Análise de dados multivariados.** São Paulo: Cengage Learning, 455 p, 2011.

MELLO, I. N. K. de; SILVEIRA, W. F. da. **Resíduos de agrotóxicos em produtos de origem animal.** *Acta Veterinaria Brasilica*, Viçosa, v. 6, n. 2, p.94-104, 2012.

MINIERO, R. et al. **Persistent toxic substances in Mediterranean aquatic species.** *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 494-495, p.18-27, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.131>.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de Toxicologia.** 3.ed. Editora Atheneu. 2008. 696p.

OLIVEIRA, M. de. **Relatório Parcial 1: Fortalecimento da Governança e Gestão da Baía de Guanabara Título dos Serviços de Consultoria: Diagnóstico do Estado da Baía de Guanabara.** Rio de Janeiro: Kci Technologies, Inc, 2016. 497 p.

PAULINO, M. G. et al. **The impact of organochlorines and metals on wild fish living in a tropical hydroelectric reservoir: bioaccumulation and histopathological biomarkers.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 497-498, p.293-306, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.122>.

PIROUETTE: **Pirouette Multivariate data Analysis Software.** 4.5. Bothell: Informetrix, Inc, 514p, 2014.

PRATES, C. B.; GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N. **Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por headspace com cromatografia gasosa e espectrometria de massas.** *Química Nova*, [s.l.], v. 34, n. 7, p.1260-1264, 2011. FapUNIFESP (SciELO).

RISSATO, S. R. et al. **Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State,**

Brazil. Chemosphere, [s.l.], v. 65, n. 11, p.1949-1958, 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.011>.

ROBINSON, T. et al. **Concentrations and patterns of organochlorines (OCs) in various fish species from the Indus River, Pakistan: A human health risk assessment**. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 541, p.1232-1242, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.002>.

ROMANIĆ, Snježana Herceg et al. **Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Cyprinidae fish: Towards hints of their arrangements using advanced classification methods**. *Environmental Research*, [s.l.], v. 165, p.349-357, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.003>.

ROUVIÈRE, F. et al. **Multiresidue analysis of aromatic organochlorines in soil by gas chromatography-mass spectrometry and QuEChERS extraction based on water/dichloromethane partitioning**. Comparison with accelerated solvent extraction. *Talanta*, [s.l.], v. 93, p.336-344, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.02.048>.

SANCHES, F. P. T. S. **Mapas de Kohonen**. 2012. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/ZukiTombaLata/mapas-de-kohonen>. Acesso em: 5 abr. 2018

SUDARYANTO, A. et al. **Levels and distribution of organochlorines in fish from Indonesia**. *Environment International*, [s.l.], v. 33, n. 6, p.750-758, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2007.02.009>.

SZLINDER-RICHERT, Joanna et al. **Organochlorine pesticides in fish from the southern Baltic Sea: Levels, bioaccumulation features and temporal trends during the 1995–2006 period**. *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 56, n. 5, p.927-940, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.01.029>.

TANIGUCHI, Satie. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TEÓFILO, R. F. **Métodos Quimiométricos em Estudos Eletroquímicos de Fenóis sobre Filme de Diamante Dopado com Boro**. 296f, Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

TRINDADE, A. L. C. **Aplicação de técnicas estatísticas para avaliação de dados de monitoramento de qualidade das águas superficiais da porção mineira da Bacia do Rio São Francisco**. 2013. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte- MG, 2013.

UNEP - United Nations Environmental Programme, 2001. **Stockholm Protocol on Persistent Organic Pollutants**. United Nations Environmental Programme - Chemicals, Geneva, Switzerland.

UNEP - United Nations Environmental Programme, 2002. **Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Region XI Eastern and Western South America**. UNEP-Chemicals, Viña del Mar, Chile, 91 pages.

WANG, D. et al. **Analysis of organochlorines in harbor seal (*Phoca vitulina*) tissue samples from Alaska using gas chromatography/ion trap mass spectrometry by an isotopic dilution technique**. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, [s.l.], v. 19, n. 13, p.1815-1821, 2005. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.1990>.

WANIA, P., MACKAY, D. **Tracking the distribution of persistent organic pollutants**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, 390-396, 1996

WERIMO, K.; BERGWERFF, A. A.; SEINEN, W. **Residue levels of organochlorines and organophosphates in water, fish and sediments from Lake Victoria-Kenyan portion**. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, [s.l.], v. 12, n. 3, p.337-341, 24 set. 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/14634980903126694>.

ZACHARIS, C. K. et al. **Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides residues in honey by gas chromatography-electron capture and ion trap mass spectrometric detection**. *Food Chemistry*, [s.l.], v. 134, n. 3, p.1665-1672, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.07>

ANEXOS

Tabela A1 - Valores de concentrações em p.u. referentes às análises dos PTS nas amostras de corvina

	a- HCH	HCB	b- HCH	g- HCH	Heptacloro	Heptx A	g- Clordano	op- DDE	a- Endosulfan	a- Clordano	pp- DDE	op- DDD	op- DDT	pp- DDT	Metoxicloro	tt- DDT
CG 09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,09	4,65	0,11
CG 10	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,10	0,00	0,01	0,32	0,00	0,00	0,44	0,00	0,08
CG 11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,10	0,05	5,63	0,29
CG 13	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	7,27	0,18
CG 14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,02	0,00	0,00	4,33	0,35
CG 15	0,01	0,00	0,00	0,01	0,10	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,14	1,60	0,06
CG 16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,04	1,08	0,04
CB 17	0,01	0,03	0,04	0,03	0,08	0,00	0,04	0,00	0,00	0,07	3,44	0,00	0,00	0,34	28,98	1,59
CB 18	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,04
CB 19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CB 20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,03	0,40	0,02
CB 21	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,13	0,51	0,02
CB 22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
CB 23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,00
CS 25	0,00	0,03	0,00	0,11	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	4,02	0,00	0,00	0,75	31,34	0,74
CS 27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,21	0,01
CS 29	0,02	0,01	0,00	0,12	0,33	0,05	0,08	0,00	0,01	0,16	1,22	0,22	0,00	0,00	7,66	1,29
CS 30	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	1,33	0,00	0,00	0,00	10,56	0,47
CS31	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,95	0,03	0,00	0,25	11,45	1,17

CG- Corvina coletada em Gradim-RJ

CS- Corvina coletada em Suruí-RJ

CB- Corvina coletada em Barreto-RJ

Tabela A2 - Valores de concentrações em p.u. referentes às análises dos PTS nas amostras de sardinha

	a- HCH	HCB	b- HCH	g- HCH	Heptacloro	Aldrin	g- Clordano	op- DDE	a- Endosulfan	a- Clordano	pp- DDE	op- DDD	pp- DDD	op- DDT	pp- DDT	Metoxicloro	tt- DDT
SG 01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,01
SG 10	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	3,96	0,00	0,01	0,16	0,05	0,00	0,00	0,12	0,01	0,10
SG 11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,65	0,10	0,00	0,13
SG 12	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,24	0,00	0,12
SG 14	0,00	0,12	0,00	0,55	0,00	0,00	0,07	1,73	0,00	0,00	10,64	0,00	0,00	0,00	0,00	60,41	0,14
SG 15	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,33	0,00	0,00	0,09	0,08	0,00	0,14	0,23	0,43	0,07
SG 16	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,56	0,06	0,00	1,05	0,14	5,26	0,31
SB 17	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	1,01	0,25
SB 18	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,97	0,00	0,00	0,42	0,25	0,00	0,31	0,00	3,15	0,10
SB 20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,09	0,01
SB 21	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,80	0,25	1,20	0,09
SB 22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,03
SB 23	0,02	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00	0,10	0,60	0,00	0,07	0,63	0,52	0,00	0,07	1,66	2,24	0,18
SB 24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,11	0,00	0,89	0,85	0,09	0,00
SS 25	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	2,23	0,00
SS 26	0,01	0,02	0,00	0,02	0,17	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,68	0,00	0,14	1,41	0,00	0,00	0,25
SS 27	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,64	0,04	0,00	0,88	0,00	3,80	0,04
SS 28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	3,39	0,11
SS 29	0,01	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,17	0,06	0,00	0,26	0,00	2,38	0,05
SS 31	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,13	0,00	2,86	0,28

SG- Sardinha coletada em Gradim-RJ

SS- Sardinha coletada em Suruí-RJ

SB- Sardinha coletada em Barreto-RJ

Tabela A3 - Valores de concentrações em p.u. referentes às análises dos PTS nas amostras de tainha

	a-HCH	HCB	b-HCH	g-HCH	g-clordano	op-DDE	a-endosulfan	a-clordano	pp-DDE	Dieldrin	op-DDD	pp-DDD	op-DDT	pp-DDT	Metoxicloro	tt-DDT
TG 09	0,01	0,03	0,00	0,10	0,02	2,67	0,02	0,00	1,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,21	0,44
TG 12	0,02	0,02	0,00	0,19	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32
TG 13	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,71	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,52	0,04
TG 14	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01	0,16	0,07	0,00	0,00	0,13	0,07	0,88	0,07
TG 15	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,21	0,13
TG 16	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	1,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,08	0,04
TB 18	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,01	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,03
TB 20	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,17	0,04
TB 21	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02
TB 23	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,06	0,09
TB 24	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04
TS 27	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	0,23
TS 28	0,00	0,01	0,00	0,00	0,11	0,30	0,00	0,08	1,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,14	0,83
TS 29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	0,20
TS 30	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,03
TS 31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

TG- Tainha coletada em Gradim-RJ

TS- Tainha coletada em Suruí-RJ

TB- Tainha coletada em Barreto



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Escola de Farmácia



ATESTADO DE CORREÇÃO

Atesto que **INGRID COUTO SANTOS**, matrícula 13.2.2355 realizou todas as correções exigidas pela Banca examinadora no manuscrito do Trabalho de Conclusão de Curso: **Análise Exploratória para Biomonitoramento Ambiental de Praguicidas Organoclorados em Peixes na Baía de Guanabara-RJ**, podendo o mesmo ser liberado para ser publicado na plataforma do SISBIN-UFOP.

Ouro Preto, 04 de julho de 2018.

Prof. Dra. Gilmare Antônia da Silva
Orientadora - DEQUI-ICEB-UFOP

