

Mestrado Integrado em Bioengenharia

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residências e ócio

Dissertação de Mestrado

de

Diogo Alexandre Carvalho Bogas

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia

Orientador: Nuno Ratola

Coorientador: Francisco Sánchez-Soberón (LEPABE) e Sofia Augusto (ISPUP)

Departamento de Engenharia Química

Junho de 2020



Agradecimentos

A elaboração deste projeto só foi possível pela contribuição de várias pessoas. Em primeiro lugar agradeço ao LEPABE e ao Departamento de Engenharia Química por proporcionarem as condições necessárias para a realização deste projeto. Também se agradece a disponibilidade das Águas do Centro Litoral para a colocação de amostradores nas instalações da ETAR de Aveiro Sul.

Agradeço ao meu orientador, Professor Nuno Ratola e aos meus coorientadores, investigadores Francisco Sánchez-Soberón e Sofia Augusto, por toda a atenção, compreensão e por estarem sempre disponíveis para esclarecer qualquer dúvida. Aos restantes investigadores do laboratório E-201 por se mostrarem prestáveis e por facilitarem a realização da parte laboratorial.

À minha família pelo apoio fundamental ao longo destes 5 anos de curso. A todos os colegas e amigos da UTAD com quem tive o prazer de viver memórias inesquecíveis no meu primeiro contacto com a universidade. Em especial aos M8s da bila por me terem acompanhado durante todo este percurso mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas e amigos do ramo de Engenharia Biológica, que tornaram este percurso mais fácil de fazer. A sala B-324 será sempre de Biológica. Em especial às minhas colegas do laboratório E-201, Madalena Fernandes e Raquel Gonçalves por toda ajuda prestada ao longo da realização da dissertação.

Este trabalho foi suportado financeiramente pelos seguintes projetos: (i) Projeto UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE, financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); (ii) Projeto LANSILOT (Ref. PTDC/CTA-AMB/32084/2017; POCI-01-0145-FEDER-032084), financiado pelo FEDER através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais (PIDDAC) através da FCT/MCTES.



Resumo

Os siloxanos estão presentes em diversos produtos industriais e de consumo, tais como desodorizantes, champôs, tintas, sendo utilizados em diferentes áreas. Com o aumento da sua produção e utilização no quotidiano, e tendo em conta as suas características, estes compostos têm sido considerados como contaminantes ambientais emergentes. O estudo das suas propriedades e dos seus possíveis efeitos tóxicos tem, nos últimos anos, vindo a ser um tema de estudo por parte da comunidade científica.

Tendo em atenção as suas características físico-químicas que incluem um carácter semi-volátil e os problemas que advêm do uso deste tipo de compostos, é essencial perceber como são libertados para a atmosfera e de que maneira se comportam nessa matriz bem como desenvolver metodologias capazes de os extrair e quantificar. A amostragem de siloxanos em ar pode ser realizada de várias maneiras, contudo, nesta Dissertação foi realizada uma amostragem passiva com recurso ao XAD-2 como sorbente. Ao longo deste trabalho foram testados dois métodos e dois solventes de extração para verificar o seu desempenho aquando da sua aplicação para a quantificação de siloxanos em amostras atmosféricas, incidindo o foco nos metilsiloxanos voláteis (VMS). A utilização da extração por funis de separação permitiu obter recuperações mais elevadas quando comparado com a extração por Soxhlet, bem como a diminuição do tempo global do processo e do volume de solventes utilizados.

Para a validação do método selecionado, para além da determinação da linearidade da reta de calibração e dos limites de deteção e quantificação, foram realizados ensaios de recuperação (para cálculo da exatidão), de precisão intermédia e repetibilidade. A recuperação variou entre $93\pm 2\%$ (D4) e $98\pm 10\%$ (L3). Relativamente à repetibilidade obtiveram-se coeficientes de variação de $11\pm 3\%$ (D3), $6\pm 6\%$ (D4), $17\pm 17\%$ (D5), $9\pm 6\%$ (D6), $3\pm 2\%$ (L3), $2\pm 1\%$ (L4) e $5\pm 4\%$ (L5). Enquanto que, para a precisão intermédia os coeficientes de variação foram de $13\pm 10\%$ (D3), $20\pm 6\%$ (D4), $36\pm 6\%$ (D5), $21\pm 27\%$ (D6), $24\pm 2\%$ (L3), $21\pm 21\%$ (L4) e $18\pm 17\%$ (L5). Para finalizar a validação do método, foram recolhidas amostras que foram expostas durante duas semanas em quatro pontos específicos (laboratórios, gabinete e secretaria) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) e numa estação de tratamento de águas residuais (ETAR), locais onde a presença de VMS é também relevante. A partir destas amostras procedeu-se à sua extração para analisar e quantificá-los, tendo como objetivo investigar a sua distribuição nos respetivos ambientes, e estudar a exposição humana aos VMS nos locais amostrados. A concentração individual de cVMS variou entre 38 e 20 332 ng/dia, enquanto que, os IVMS variaram entre 5 e 106 ng/dia. Tal como seria de esperar, a concentração de VMS foi mais elevada nos gabinetes, onde a utilização de produtos de cuidado pessoal (PCPs), importantes fontes de siloxanos nas suas formulações, é mais frequente. Por outro lado, nos laboratórios onde se faz um controle apertado de fontes de contaminação externas, a incidência é mais diminuta. Por último, foi realizada uma análise teórica da exposição aos siloxanos por parte do ser humano nos diferentes locais analisados.

Palavras Chave: Ar; Siloxanos; XAD-2; Extração sólido-líquido; Exposição humana;

Abstract

Siloxanes are present in several industrial and consumer products, such as deodorants, shampoos, paints, being used in different areas. With the increase of their production and daily use, and considering their characteristics, these compounds have been considered as emerging environmental contaminants. The study of its properties and its possible toxic effects has, in recent years, become a topic of study by the scientific community.

Bearing in mind their physical-chemical characteristics that include a semi-volatile character and the problems that arise from the use of this types of compounds, it is essential to understand how they are released into the atmosphere and how they behave in this matrix, as well as to develop methodologies capable of extract and quantify them. The sampling of siloxanes in air can be performed in several ways. However, in this Thesis a passive sampling was performed using XAD-2 as sorbent. Throughout this work, two methods and two extraction solvents were tested to verify their performance when applied for siloxanes quantification in atmospheric samples, focusing on volatile methyl siloxanes (VMS). The use of extraction by separating funnels allowed to obtain higher recoveries when compared to extraction by Soxhlet, as well as the reduction of the overall time of the process and the volume of solvents used.

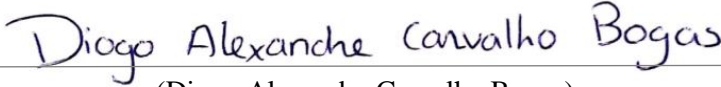
For the validation of the method, in addition to determining the linearity of the calibration line and the limits of detection and quantification, recovery tests, intermediate precision and repeatability were performed. The recovery varied between $93 \pm 2\%$ (D4) and $98 \pm 10\%$ (L3). Regarding repeatability, coefficients of variation of $11 \pm 3\%$ (D3), $6 \pm 6\%$ (D4), $17 \pm 17\%$ (D5), $9 \pm 6\%$ (D6), $3 \pm 2\%$ (L3), $2 \pm 1\%$ (L4) and $5 \pm 4\%$ (L5) were obtained. While the intermediate precision was $13 \pm 10\%$ (D3), $20 \pm 6\%$ (D4), $36 \pm 6\%$ (D5), $21 \pm 27\%$ (D6), $24 \pm 2\%$ (L3), $21 \pm 21\%$ (L4) and $18 \pm 17\%$ (L5). To finalize the validation of the method, samples were collected and exposed during two weeks at four specific points (laboratories, office and secretariat) of the Department of Chemical Engineering (DEQ) of the Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP) and at a wastewater treatment (WWTP), places where the presence of VMS are also relevant. The VMS were extracted from those samples and quantified, with the purpose of investigating their distribution in the respective environments and studying human exposure to VMS in those places. The individual concentration of cVMS varied between 38 ng/day and 20 332 ng/day, whereas IVMS varied between 5 and 106 ng/day. As expected, the concentration of VMS was higher in offices, where the use of personal care products (PCPs), important sources since siloxanes are present in their formulations, is usually frequent. On the other hand, in laboratories where the control of external sources of contamination is tight, the incidence was lower. Finally, a theoretical analysis of human exposure to siloxanes was carried out in the different locations analyzed.

Keywords: Air; Siloxanes; XAD-2; Solid-liquid extraction; Human exposure.

Declaração

Eu, Diogo Alexandre Carvalho Bogas, declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 22 de Junho de 2020



(Diogo Alexandre Carvalho Bogas)

Índice

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura e Glossário	xviii
Enquadramento do Trabalho	1
1. Introdução.....	2
1.1. Impacto e produção de siloxanos.....	2
1.2. Propriedades e aplicações dos siloxanos	3
1.3. Libertação de siloxanos para a atmosfera.....	4
1.4. Degradação e remoção de siloxanos da atmosfera	4
1.5. Legislação e toxicidade dos siloxanos.....	5
1.6. Alternativas aos siloxanos	5
1.7. Amostragem e análise de siloxanos em amostras atmosféricas e amostras de pó.....	6
1.8. Objetivo da dissertação.....	9
2. Estado da Arte	10
2.1. Extração e quantificação de amostras de ar.....	10
2.2. Concentração de siloxanos em ambientes exteriores.....	10
2.3. Concentração de siloxanos em ambientes interiores	16
2.4. Concentração de siloxanos em pó/poeira	22
2.5. Exposição e toxicidade em mamíferos	27
3. Materiais e Métodos	30
3.1. Materiais e reagentes	30
3.2. Preparação e reutilização do sorbente XAD-2.....	30
3.3. Ensaio realizados	31
3.3.1. Ensaio preliminares.....	31
3.3.2. Extração por Soxhlet	32
3.3.3. Extração sólido-líquido (funis de separação)	33
3.3.4. Validação do método analítico	34
3.4. Ensaio de campo	35

3.5. Método de extração para o pó.....	36
4. Resultados e Discussão.....	38
4.1. Ensaio preliminares.....	38
4.2. Validação do método de extração (funis de separação).....	38
4.3. Análise e quantificação de amostras recolhidas na ETAR (Águas do Centro Litoral) e na FEUP .	42
4.4. Análise da exposição humana aos siloxanos por inalação (ar) e ingestão (pó)	43
5. Conclusões.....	47
6. Sugestões de Trabalho Futuro	48
Bibliografia.....	49
Anexos.....	56
Anexo 1 - Método de extração para o pó.....	56
Anexo 1.1 - Ensaio realizados para a validação do método.....	56
Anexo 1.2 - Resultados da validação do método de extração do pó	57
Anexo 2 - Reta de calibração (D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5)	58
Anexo 3 - Cálculo dos limites de Detecção (LD) e limites de quantificação (LQ).....	59
Anexo 4 - Cálculo das recuperações e dos coeficientes de variação	59
Anexo 5 - Resultados dos ensaios preliminares	59
Anexo 6 - Resultados das validações efetuadas	60

Lista de Figuras

- Figura 1** - Estrutura primária dos metilsiloxanos voláteis, em que o n representa o número de repetições da estrutura Me_2SiO . a) lineares; b) cíclicos [Adaptado de: Gaj e Pakuluk et al., 2015]. 3
- Figura 2** - Diagrama esquemático do GC-MS [Adaptado de: Hussain e Maqbool, 2014]. 8
- Figura 3** - Procedimento experimental para a preparação do XAD-2 para utilização nos ensaios. 31
- Figura 4** - Esquema do procedimento experimental para a extração de VMS de sorbente XAD-2 através do método de Soxhlet. 33
- Figura 5** - Procedimento experimental para a extração de siloxanos de amostras de ar passivo recolhidas por XAD-2, utilizando funis de separação. 34
- Figura 6** - (a) Placa de Petri; (b) Cilindros metálicos; (c) Cilindros metálicos com cobertura 35
- Figura 7** - Valores obtidos para as percentagens de recuperação médias dos VMS (D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5), respeitantes aos três níveis de adição de padrão (15, 75 e 250 $\mu\text{g/L}$). 40
- Figura 8** - Valores obtidos para a exposição humana através de inalação a D4, D5 e D6 em vários locais da FEUP e numa ETAR, de acordo com a faixa etária. (a) 0 a 1 ano; (b) 1 até 11 anos; (c) 11 até 16 anos; (d) 16 até 61 anos; (e) 61 até 81 anos. 46
- Figura A.1** - Retas de calibração utilizada na quantificação dos siloxanos D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5 em amostras passivas de ar por GC-MS 58

Lista de Tabelas

- Tabela 1** - Resumo dos trabalhos científicos reportando concentrações (ng/m³), de VMS encontradas em ar exterior de diversos locais, e respetivos métodos de extração e quantificação, com limites de deteção (LD, ng/m³), limites de quantificação (LQ, ng/m³), recuperação (%) e precisão (CV%). 11
- Tabela 2** - Resumo dos trabalhos científicos reportando concentrações (ng/m³), de VMS encontradas em ar interior de diversos locais, e respetivos métodos de extração e quantificação, com limite de deteção (ng/m³), limite de quantificação (ng/m³), recuperação (%) e precisão (CV%). 18
- Tabela 3** - Resumo dos trabalhos científicos reportando concentrações (ng/ng), de VMS encontradas em pó/poeira de diversos locais, e respetivos métodos de extração e quantificação, com limites de deteção (LD, ng/ng), limites de quantificação (LQ, ng/ng), recuperação (%) e precisão (CV%). 23
- Tabela 4** - Resumo dos artigos científicos que reportam possível toxicidade dos VMS. 29
- Tabela 5** - Descrição dos ensaios preliminares realizados para escolha da melhor metodologia para analisar siloxanos em XAD-2. 31
- Tabela 6** - Modo de preparação das soluções utilizadas em cada ensaio de extração realizado. 32
- Tabela 7** - Descrição dos ensaios realizados para os ensaios de recuperação da extração de siloxanos em hexano, ensaios de repetibilidade e ensaios de precisão intermédia. 34
- Tabela 8** - Plano de recolha de amostras nos vários locais para análise de VMS no ar. 36
- Tabela 9** - Descrição dos ensaios que estava planeado realizar para escolher o melhor método de extração de VMS em pó. 37
- Tabela 10** - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação, dos ensaios realizados, ensaio de repetibilidade e ensaio de precisão intermédia, para uma adição de padrão a uma concentração de Mix de siloxanos de 75 µg/L. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados. 41
- Tabela 11** - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação, dos ensaios realizados, ensaio de repetibilidade e ensaio de precisão intermédia, para uma adição de padrão a uma concentração de Mix de siloxanos de 15 µg/L. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados. 41
- Tabela 12** - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação, dos ensaios realizados, ensaio de repetibilidade e ensaio de precisão intermédia, para uma adição de 41

padrão a uma concentração de Mix de siloxanos de 250 µg/L. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados.

Tabela 13 - Concentração, em ng/dia, de VMS (D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5) em pontos de amostragem de ar interior na FEUP e numa ETAR. 42

Tabela 14 - Dados de volume de ar médio inalado (m³/dia) e peso corporal (kg) considerado para os cálculos. 44

Tabela 15 - Concentração de D4, D5 e D6 em ng/m³ no ar interior de vários locais da FEUP e numa ETAR. 44

Tabela A.1 - Valores obtidos para a recuperação (%) dos ensaios realizados para o método de extração de VMS do pó, testando hexano, hexano/diclorometano e hexano/acetato de etilo como solventes de extração. 57

Tabela A.2 - Valores obtidos para as recuperações (%) dos ensaios realizados com ou sem filtro. Os solventes utilizados nestes testes foram o hexano e hexano/diclorometano. 57

Tabela A.3 - Critérios de validação das retas de calibração para a análise de VMS em amostras passivas de ar por GC-MS. 58

Tabela A.4 - Resultados obtidos para as recuperações dos testes realizados para a extração de VMS. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados. 59

Tabela A.5 – Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação para cada composto, dos ensaios realizados com adição de padrão a uma concentração de mix de VMS de 75 µg/L. Resultados obtidos para as recuperações dos ensaios realizados. 60

Tabela A.6 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação para cada composto, dos ensaios realizados com adição de padrão a uma concentração de mix de VMS de 15 µg/L. Resultados obtidos para as recuperações dos ensaios realizados. 60

Tabela A.7 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação para cada composto, dos ensaios realizados com adição de padrão a uma concentração de mix de VMS de 250 µg/L. Resultados obtidos para as recuperações dos ensaios realizados. 60

Nomenclatura e Glossário

C_{ar}	Concentração de cVMS presente no ar interior dos edifícios	(mg/m ³)
$E_{inalação}$	Exposição humana por inalação de ar	(mg/dia/kg)
$E_{ingestão}$	Exposição humana por ingestão de pó	(mg/dia/kg)
$F_{absorção}$	Quantidade de composto que é absorvido pelo sistema humano	
M	Massa de cVMS obtida	(mg)
P	Peso corporal médio	(Kg)
R	Taxa de absorção ao sorbente	(mL/min)
t	Tempo de exposição ao do sorbente ao ar	(min)
V_{ar}	Volume de ar inalado por um ser humano	(m ³ /dia)

Lista de Siglas

ATD-GC-MS	Dessorção térmica acoplada a cromatografia gasosa com espectrometria de massa
CFCs	Clorofluorcarbonos
CV	Coeficientes de variação
cVMS	Metilsiloxanos voláteis cíclicos
D3	Hexametilciclotrisiloxano
D4	Octametilciclotetrasiloxano
D5	Decametilciclopentasiloxano
D6	Dodecametilciclohexasiloxano
ECHA	Agência Europeia dos Produtos Químicos
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
GCB	<i>Graphitized carbon black</i>
GC-MS	Cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa
L2	Hexametildisiloxano
L3	Octametiltrisiloxano
L4	Decametiltetrasiloxano
L5	Dodecametiltetrasiloxano
IVMS	Metilsiloxanos voláteis lineares
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico
PBT	Produto persistente, bioacumulável e tóxico
PUF	Espuma de poliuretano (<i>polyurethane foam</i>)
RAC	Comité de Avaliação de Risco da ECHA
SEAC	Comité de Avaliação Socioeconómica da ECHA
SPE	Extração em fase sólida

SIP	Discos de espuma de poliuretano impregnados de sorbente (<i>sorbent-impregnated polyurethane foam disks</i>)
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
VMS	Metilsiloxanos voláteis
vPvT	Muito persistente e muito tóxico

Enquadramento do Trabalho

Atualmente, preocupações ambientais estão a ser levantadas sobre o perfil de perigosidade e toxicidade de alguns produtos contendo siloxanos. A sua crescente produção e consumo, está a alertar a comunidade científica devido à sua libertação progressiva no meio ambiente. Os siloxanos apresentam propriedades benéficas que levam à sua exaustiva aplicação em produtos de várias áreas. Apesar das suas distintas vantagens, alguns estudos têm vindo a comprovar que estes compostos têm elevada persistência no meio ambiente e são bioacumulativos. O conhecimento das suas propriedades, níveis e destino final tem, portanto, sido um grande foco de estudo. A literatura revela ainda que os siloxanos, nomeadamente os metilsiloxanos voláteis (VMS, que serão o objeto de estudo deste projeto), podem exibir efeitos tóxicos tanto para o ser humano como para o meio ambiente.

A presença deste contaminante em ambientes exteriores (como áreas urbanas, suburbanas e rurais) e em ambientes interiores (como cabeleireiros, casas, escritórios, etc.) pode ter efeitos adversos na qualidade de vida do ser humano. Tendo em atenção todos os problemas associados a esta família de compostos e a sua natureza semi-volátil, é fundamental perceber como são libertados para a atmosfera e de que maneira se comportam nessa matriz, bem como aprimorar metodologias capazes de extrair, quantificar e, em última instância, eliminar estes produtos químicos. Várias técnicas de amostragem podem ser utilizadas para medir a concentração de VMS na atmosfera e ao longo desta dissertação foi feito um levantamento das mesmas, bem como dos métodos que são utilizados para a extração dos siloxanos de amostras atmosféricas recolhidas por métodos passivos, nomeadamente, a extração com Soxhlet, extração com líquido pressurizado e extração em fase sólida. Foi feita uma análise bibliográfica de estudos sobre a concentração de siloxanos ao ar livre de diversas partes do mundo, bem como da sua incidência em ambientes fechados, onde os seres humanos estarão naturalmente mais propícios a serem expostos. Para uma análise mais real da exposição humana aos siloxanos, procedeu-se a um levantamento bibliográfico de estudos realizados em pó/poeira, tendo em conta a exposição humana a esta matriz.

O objetivo desta Dissertação passa pela validação de um método de extração de siloxanos, para análise de VMS em amostras de ar recolhidas, tanto no ar exterior como no ar interior, por método passivo através de um sorbente apropriado (XAD-2). Este processo inclui ainda a análise de amostras de campo, tendo em vista a posterior utilização da metodologia em diferentes ambientes para estimar a exposição humana em cada um desses espaços. Inicialmente, estava prevista a determinação da concentração de VMS em ar interior e exterior de diversos locais (incluindo casas residências, laboratórios, cabeleireiros, entre outros), utilizando a metodologia analítica validada, para aferir a exposição humana a este composto. Porém, as restrições impostas pela situação atual em que vivemos obrigou a modificar o plano delineado originalmente, nomeadamente reduzindo drasticamente as amostragens em diversos espaços interiores.

1. Introdução

Atualmente, a comunidade científica tem visto o combate das alterações climáticas e da poluição como um dos principais desafios a enfrentar, já que estas estão a mudar constantemente o nosso conhecimento sobre o impacto que determinados produtos químicos têm no meio ambiente e na saúde humana. Vários compostos químicos podem estar na base destas alterações, como os chamados contaminantes emergentes. Os contaminantes emergentes são produtos/compostos naturais ou sintéticos que, pelo facto de terem pouco tempo de estudo, atualmente não são regularmente monitorizados nem se encontram legislados pelas entidades competentes, mas que podem potenciar um efeito negativo tanto no meio ambiente como na saúde humana (Barroso *et al.*, 2019). A presença de compostos mais voláteis no ar atmosférico de diversos locais rurais ou urbanos, e no ar interior de edifícios industriais, comerciais ou residenciais, começa a tornar-se um problema evidente e significativo para a vida em geral, sobretudo no caso dos contaminantes que são produzidos e introduzidos no meio ambiente em quantidades elevadas ou que observam altos índices de toxicidade a baixas concentrações.

1.1. Impacto e produção de siloxanos

Uma das famílias deste tipo de compostos que se tem começado a estudar mais detalhadamente nos últimos anos são os designados siloxanos. Apesar destes químicos serem produzidos continuamente há várias décadas, só recentemente é que começaram a ser considerados potenciais contaminantes ambientais, devido a estudos realizados sobre o seu impacto em diversas matrizes como por exemplo vegetação, solo, ar e animais aquáticos (Kierkegaard *et al.*, 2013; Ru e Ku, 2015). Os siloxanos pertencem a um grupo de compostos químicos de organossilícios com baixo peso molecular, que desempenham um papel fundamental em diversas áreas da vida humana (Mojsiewicz-pieńkowska *et al.*, 2016). Os cVMS, que derivam dos siloxanos, foram produzidos pela primeira vez na década de 1940, para a utilização em produtos industriais e de consumo (Wang *et al.*, 2013). Além disso, os siloxanos estão cada vez mais a ser usados como alternativa dos clorofluorcarbonos (CFCs) que, com a destruição da camada do ozono e o seu reconhecimento como intensificador do efeito de estufa, estão a ser gradativamente excluídos (Gaj e Pakuluk, 2015). Estes contaminantes têm gerado uma grande preocupação por possuírem várias propriedades físico-químicas que os tornam compostos de elevado interesse. Devido à rápida urbanização e ao seu crescente uso doméstico e industrial, os siloxanos estão a ser emitidos para o meio ambiente a altos níveis de concentração. Vários dados indicam que há um aumento da produção e uso dos organossiloxanos, atingindo atualmente mais de 10^9 kg anuais. Em 2006, a produção de siloxanos básicos na Europa foi de $4,8 \times 10^8$ kg (Ru e Ku, 2015). Segundo a IMARC a taxa de crescimento anual composta é de 5,3% podendo este atingir os $3,9 \times 10^9$ kg até 2024. No mercado dos silicões e dos siloxanos estão presentes várias empresas que possuem a maior parte da sua produção global incluindo a Dow Corning, Momentive, Wacker Chemie AG, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd e a Elkem (Bluestar) (IMARC, 2019).

1.2. Propriedades e aplicações dos siloxanos

Os siloxanos têm na sua composição silício não orgânico, e são compostos por átomos intercalados de Silício (Si) e oxigênio (O), em que os átomos de silício estão ligados a grupos funcionais de hidrocarbonetos, como grupos metilo, etilo, fenilo e vinilo, ou a átomos de hidrogênio (Gaj e Pakuluk, 2015). Os nomes destes compostos, normalmente, são expressos por L_n quando a sua estrutura é linear e D_n quando a estrutura é cíclica, sendo que, o índice “n” é indicador do número de átomos de silício presente na estrutura química (Capela *et al.*, 2016). Contudo, o nome químico destes não aparece, geralmente, descritos no rotulo dos produtos, onde tendem a ser tratados pelo seu nome genérico, dimeticone (metilsiloxanos lineares) e ciclometicone (metilsiloxanos cíclicos) (Capela *et al.*, 2016). Os siloxanos mais estudados como potenciais contaminantes são os metilsiloxanos voláteis (VMS), cujas estruturas principais estão apresentadas na Figura 1.

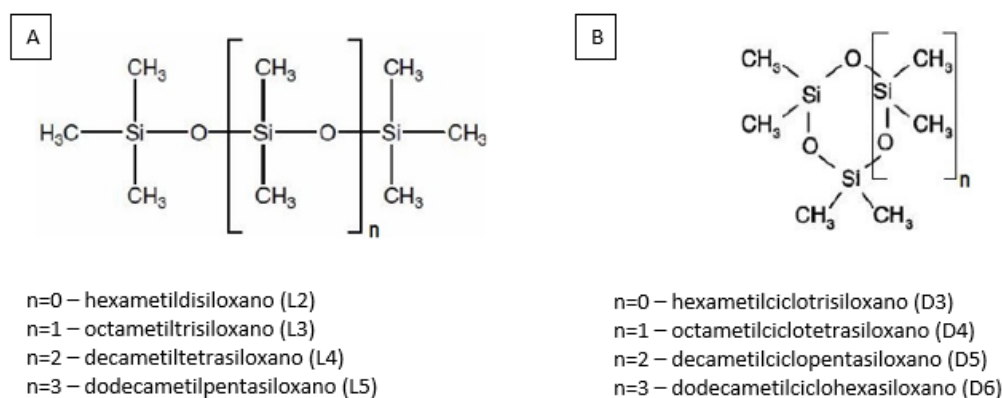


Figura 1 - Estrutura primária dos metilsiloxanos voláteis, em que o n representa o número de repetições da estrutura Me_2SiO . a) lineares; b) cíclicos [Adaptado de: Gaj e Pakuluk *et al.*, 2015].

Os metilsiloxanos voláteis lineares (lVMS) e cíclicos (cVMS) são produtos químicos que não existem naturalmente, pelo que têm de ser sintetizados pelo Homem (Fromme *et al.*, 2019). São obtidos normalmente a partir de outros monómeros, como o metiltriclorossilano, dimetildiclorossilano, metilfenildiclorossilano, difenildiclorossilano ou feniltriclorossilano (Mojsiewicz-pieńkowska *et al.*, 2016). De entre outras propriedades, os siloxanos apresentam biocompatibilidade, capacidade de oclusão da pele e não causam irritação na pele. Além disso, estes compostos são estáveis e resistentes às condições atmosféricas, a temperaturas entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$, oxidação, humidade e degradação (Mojsiewicz-Pieńkowska e Krenczkowska, 2018). Estes químicos são amplamente utilizados em vários produtos de higiene pessoal como cosméticos, champôs, desodorizantes, anti-perspirantes, protetores solares e vários tipos de aerossóis, e podem ser ainda aplicados em indústrias de produção de tintas, espumas, detergentes e outros produtos. São utilizados em várias formulações como emolientes, umectantes, emulsificantes, anti-espumantes, diluentes e dispersantes. Os VMS são ainda empregados em dispositivos médicos como implantes, próteses, cateteres, entre outros, devido à sua baixa tensão superficial, alta estabilidade térmica e textura lisa (Horii e Kannan 2008; Dudzina *et al.*, 2014; Gaj e Pakuluk 2015; Mojsiewicz-Pieńkowska e Krenczkowska, 2018).

1.3. Libertação de siloxanos para a atmosfera

É natural que os VMS, aquando da sua produção ou após um determinado período sejam libertados para o meio ambiente por diversas formas. Devido à sua volatilidade, os VMS entram na atmosfera ainda durante o seu fabrico industrial associado à produção de silicones, e através do uso de bens de consumo que contenham estes compostos, como a utilização de champôs ou cremes, que quando forem enxaguados irão para a rede de esgotos chegando, eventualmente, às estações de tratamento de águas residuais (ETAR). A libertação destes contaminantes ao longo da rede de drenagem, nas ETAR e nos aterros sanitários é também, uma fonte importante de VMS na atmosfera. Aqui, siloxanos de cadeia longa estão sujeitos a despolimerização hidrolítica parcial ou completa, transformando-se em VMS, que posteriormente, poderão ser libertados para a atmosfera ou adsorvidos nos flocos das lamas das ETAR (Gaj e Pakuluk, 2015). Os aterros sanitários são um dos principais meios de tratar os resíduos sólidos municipais, que incluem as embalagens dos produtos de higiene, como champôs e condicionadores, equipamentos com revestimentos de silicone, entre outros. Um dos subprodutos destes locais é o gás de aterro que, apesar de ser composto maioritariamente por metano e dióxido de carbono, contém uma percentagem de VMS, maioritariamente D4 e D5, proveniente da deposição deste tipo de resíduos (Tran *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). Contudo, mais de 90% destes compostos são libertados diretamente no ar ou saem rapidamente da água residual para a atmosfera após a sua descarga, devido a elevada volatilidade dos VMS (Tran *et al.*, 2017). Uma vez presente na atmosfera, como matriz ambiental recetora privilegiada, o conhecimento da sua concentração permite uma análise sobre a sua emissão, o seu transporte e a sua exposição aos organismos vivos (Kierkegaard e McLachlan, 2013).

1.4. Degradação e remoção de siloxanos da atmosfera

Apesar de não haver um processo biológico de formação de siloxanos, existem algumas reações naturais para a sua degradação em subprodutos. Quando presentes na atmosfera, os siloxanos podem sofrer diversas maneiras de degradação, como a reação com grupos hidroxilo (OH) e de nitrato ou reagindo com ozono (O₃), sendo que, a principal forma é a reação com grupos OH, com a conseqüente formação de silanóis, onde o grupo metilo é substituído pelo grupo hidroxilo (Tuazon *et al.*, 2000; Alton e C.Browne, 2020). Além de poderem sofrer degradação em compostos menos complexos, a principal forma de remoção destes compostos da atmosfera é através da sua deposição, podendo ser deposição húmida ou seca (gasosa ou particulada). No caso da deposição húmida, os compostos são retirados da atmosfera através da chuva ou da neve. Por outro lado, como os VMS estão normalmente na forma gasosa, tendem a difundir-se entre a atmosfera e as superfícies sólidas de partículas, sofrendo deposição seca. Um destes exemplos, é a possibilidade de os VMS se agregarem a partículas de pó, comumente encontradas em espaços fechados. Esta ocorrência torna o pó/poeira também uma matriz importante para a exposição humana a este poluente. Os VMS podem ainda sofrer transformações químicas através da fotólise direta, e podem sofrer reações heterógenas em superfícies minerais (McLachlan, 2018).

1.5. Legislação e toxicidade dos siloxanos

Por causa da grande utilização dos vários produtos mencionados, como os produtos de higiene pessoal, estes representam a principal fonte de exposição humana a siloxanos e um importante vetor de contaminação ambiental. A aplicação dérmica de alguns destes produtos (p.ex. hidratantes) é considerada o caminho de exposição mais importante para os siloxanos a par da sua inalação (Capela *et al.*, 2016). Devido à sua extensa utilização, alguns VMS cíclicos, como o D4 e o D5, foram considerados, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), como produtos químicos de alto volume de produção (Lee *et al.*, 2018).

Apesar de terem sido ditos como seguros e inertes no uso como ingredientes em vários produtos cosméticos, a preocupação é crescente no que diz respeito à sua distribuição ambiental, devido à sua capacidade de transporte de longo alcance para regiões remotas e persistência no meio ambiente, acumulação em ambientes aquáticos e propensão à bioacumulação (Gallego *et al.*, 2017; Mojsiewicz-Pieńkowska e Krenczkowska, 2018). Além disso, a sua utilização tem causado apreensão devido à sua potencial toxicidade para os seres humanos e para o ambiente, nomeadamente metilsiloxanos cíclicos voláteis como o D4, D5 e D6 que têm sido o principal foco dos estudos científicos (Kierkegaard e McLachlan, 2013; Capela *et al.*, 2016). Alguns possíveis efeitos tóxicos destes contaminantes descritos na literatura incluem alterações da conformação das proteínas, modificações nos sistemas imunológico e endócrino, irritação e inflamação da pele humana, danos hepáticos ou pulmonares fatais em animais expostos (Ratola *et al.*, 2016; Mojsiewicz-Pieńkowska e Krenczkowska, 2018). O D4 é considerado tóxico para o sistema reprodutor, para o fígado e para o pulmão, enquanto que o D5 não tinha apresentado qualquer toxicidade para os processos reprodutores mas em 2005 a EPA reportou um potencial efeito carcinogénico (Gaj e Pakuluk, 2015). Na sequência destas evidências, em 2015 o Reino Unido propôs a restrição do D4 e do D5 em produtos cosméticos que são enxaguados em condições normais de uso e em 2016, o comité de Avaliação de Risco da Agência europeia dos produtos químicos (RAC) concluiu que o D4 cumpria os critérios de um produto persistente, bioacumulável e tóxico (PBT), enquanto que o D5 preenche os requisitos para ser considerado uma substância muito persistente e muito bioacumulável (vPvB). Isto levou a que a ECHA (Agência Europeia dos Produtos Químicos) estabelecesse uma concentração máxima de 0,1% de D4 e D5 em cosméticos destinados a serem enxaguados após o uso, entrando essa legislação em vigor a partir do dia 31 de janeiro de 2020 (Lepisto, 2018; ECHA, 2019; EUR-Lex, 2019).

1.6. Alternativas aos siloxanos

Dos diferentes compostos que normalmente fazem parte da formulação de produtos de higiene pessoal, os VMS destacam-se por poderem desempenhar várias funções (Capela *et al.*, 2016). Porém, com o avançar do conhecimento científico sobre os potenciais efeitos adversos que estes compostos trazem, da percepção do consumidor procurar produtos “amigos” do ambiente, e tendo em conta que as indústrias estão cada vez mais

a tentar adotar o conceito de sustentabilidade nos seus produtos, nomeadamente as de cosméticos, estas começam a procurar alternativas ao uso do dimeticone e do ciclometicone. Devido à vasta utilização destes químicos, a sua função e as propriedades que estes trazem para as formulações de produtos, a sua substituição tem vindo a ser uma tarefa bastante difícil. Segundo Lassen *et al.* (2005) compostos químicos como o diestearato de glicol e componentes de óleos vegetais como o dicaprilil carbonato podem ser usados como alternativas ao ciclometicone e ao dimeticone. Além disso, o neopentanoato de isodecilo, o carbonato de dietilhexilo e o polideceno hidrogenado podem ser alternativas aos ciclometicones, e o neopentil glicol heptanoato pode ser uma alternativa ao dimeticone. Apesar destas alternativas terem sido desenvolvidas e implementadas na Dinamarca, a investigação concluiu que estas opções não podem substituir as propriedades dos siloxanos na íntegra (Lassen *et al.*, 2005). De acordo com Montiel *et al.* (2019), silicones modificados têm sido usados em vários produtos pessoais, de saúde e da agricultura como alternativa ao ciclometicone, incluindo etilmeticone, salicilato de silanodiol, dimeticonol pantenol, entre outros. Outra alternativa são os ésteres de cadeia ramificada, que devido as suas excelentes propriedades podem ser usados como substitutos dos ciclometicones em formulações cosméticas (Montiel *et al.*, 2019). Em Bom *et al.* (2019), são sugeridos exemplos incluindo compostos naturais como um “silicone natural” feito a partir de *Chondrus crispus* e um derivado de quitosano derivado de um cogumelo estão a ser utilizados como substitutos do dimeticone enquanto que um alcano volátil proveniente de óleos vegetais (uma mistura de alcano de coco e coco-caprilato) está a ser utilizado como alternativa ao ciclometicone.

1.7. Amostragem e análise de siloxanos em amostras atmosféricas e amostras de pó

A análise dos siloxanos é cada vez mais importante para perceber o seu contributo para os problemas ambientais, por isso estudos sobre a sua concentração têm vindo a ser realizados em diversas partes do mundo. Atualmente, diferentes métodos de amostragem, extração e quantificação têm sido aplicados em amostras de ar exterior e interior, e em amostras de pó/poeiras recolhidas de ambiente fechados.

Várias técnicas de amostragem podem ser utilizadas para medir a concentração de VMS na atmosfera, incluindo diferentes tipos de amostradores de ar passivo, expondo diretamente sorbentes como o XAD ou discos de espuma de poliuretano (*polyurethane foam*, PUF) impregnados com sorbente (*sorbent-impregnated polyurethane foam disks*, SIP). Além disso, podem ser utilizados amostradores de ar ativo, como por exemplo, tubos preenchidos com diferentes sorbentes, como Tenax TA ou tubos com multicamadas de sorbente (Tenax GR, Carbosieve, sílica gel, entre outros), bem como cartuchos de extração em fase sólida (SPE) com Isolute ENV+ (Ahrens *et al.*, 2014; Companioni-Damas *et al.*, 2014), sendo o ar forçado a passar pelos sorbentes por intermédio de uma bomba. A utilização de amostragem passiva permite ter um método menos invasivo e com menos custos, já que não há emissão de ruídos nem gasto de energia elétrica (Dodson *et al.*, 2019). Uma desvantagem da utilização deste tipo de amostragem é que só se usa um sorbente, e a taxa de adsorção depende do tipo de sorbente e das condições atmosféricas. Comparativamente, na amostragem ativa podem ser usados tubos com multicamadas de sorbentes, que permite adsorver diferentes tipos de compostos. Outra vantagem

deste tipo de amostragem, é o facto de se poder ter um caudal de ar constante que permite uma análise mais consistente da sua concentração. Contudo, além de ser necessário a utilização de uma bomba que traz custos de equipamento e energéticos adicionais, o sorbente utilizado irá ficar colmatado mais rapidamente. Outra forma de amostragem para determinar a concentração de VMS na atmosfera passa por se fazer uma análise direta usando espectrometria de massa com ionização-tandem química à pressão atmosférica, mas esta alternativa é menos utilizada devido ao seu limite de deteção ser superior às concentrações típicas do ar ambiente (Ahrens *et al.*, 2014). Em particular, nesta dissertação foi realizada amostragem passiva com recurso ao XAD-2 como sorbente. O XAD-2 é uma resina não iónica que permite a adsorção de espécies iónicas através da sua polaridade e das interações hidrofóbicas, podendo ser aplicado para a adsorção de compostos fenólicos, compostos organoclorados, surfactantes e compostos aromáticos (Sigma-Aldrich, 1997).

A extração de amostras atmosféricas de ar passivo pode ser feita através de diferentes métodos, sendo que, os mais utilizados atualmente são a extração por Soxhlet, extração líquida pressurizada ou extração sólido-líquido (Ramos *et al.*, 2016). Na extração com Soxhlet, começa-se por colocar a amostra (sorbente) em papel de filtro e de seguida no suporte (quando se usa o SIP, coloca-se o mesmo diretamente no Soxhlet). O solvente é colocado num balão volumétrico e é aquecido para que ocorra evaporação. O vapor após chegar ao condensador passa ao estado líquido, entrando em contacto com a amostra, onde há efetivamente a extração do composto de interesse. Quando o líquido atingir uma determinada altura, irá ser removido para o balão e novamente será aquecido (Jadhav *et al.*, 2009). Uma extração sólido-líquido foi aplicada por Krogseth *et al.* (2013b) utilizando funis de separação. Este tipo de extração permitiu ter um procedimento mais simplificado e com menos perda de amostra, colocando o sorbente no funil de separação e adicionando o solvente (n-hexano) e fazendo 3 agitações sucessivas com solvente fresco.

A utilização da extração por Soxhlet tem vantagens, particularmente, a de o solvente ser repetidamente colocado em contacto com a amostra, através de recirculação, aumentando a transferência dos analitos-alvo para a fase líquida e, conseqüentemente, a reprodutibilidade. Além disso, é uma das técnicas mais fáceis de manusear, no entanto, é um método relativamente moroso. A extração com líquido pressurizado tira partido de altas energias para o processo de extração com recurso a altas pressões e a altas temperaturas. Uma vantagem deste processo é poder ser feito num tempo reduzido (15-20 min), enquanto que o Soxhlet pode durar até 48 horas. Outro método utilizado é a extração em fase sólida (SPE), que tem como principais objetivos concentrar e isolar compostos de interesse, e ao mesmo tempo remover interferentes da amostra. Nesta extração a amostra é percolada por um sólido (fase estacionária) que irá separar os seus constituintes, usando a diferença de afinidades entre o analito e os interferentes em relação ao sorbente. As vantagens deste processo são a sua especificidade para o composto a analisar e o baixo uso de solvente. Contudo, os custos do processo podem ser elevados (Jardim, 2010). Relativamente à amostragem de pó realiza-se normalmente no interior de edifícios através de aspiradores e de escovas. Após a recolha, as amostras costumam ser armazenadas em recipientes de

vidro e selados. Para a extração dos VMS nesta matriz são, normalmente, utilizados métodos que derivam do utilizado por Lu *et al.* (2010) com pequenas alterações.

A quantificação de VMS em amostras de ar passivo e em pó é maioritariamente feita através de cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (GC-MS). Nesta técnica, a amostra é injetada no GC, onde será volatilizada e seguidamente conduzida pela fase móvel, normalmente hélio, até à coluna cromatográfica. A separação ocorre devido à diferente afinidade dos compostos de interesse pelo revestimento da coluna (fase estacionária). Ao chegar ao detetor de espectrometria de massa, este irá separar os compostos pela massa dos iões característicos de cada analito (Húbschmann, 2009). A Figura 2 ilustra o funcionamento do GC-MS. Além disso, alguns autores recorrem à dessorção térmica automática acoplado à cromatografia gasosa de espectrometria de massa (ATD-GC-MS) (Wu *et al.*, 2011; Pieri *et al.*, 2013; Cincinelli *et al.*, 2016; Gallego *et al.*, 2017). Após a recolha dos VMS, por exemplo através de um tubo com multicamada de sorbentes, a amostra é aquecida, normalmente através de uma corrente de ar quente, de forma a libertar o composto a analisar. Este passo permite pré-concentrar a amostra antes da análise no GC-MS. Este tipo de abordagem traz vantagens como uma alta sensibilidade, uma redução da interferência analítica e ter uma análise seletiva. Este tipo de estratégias permite fazer uma análise de VMS sem o recurso a um solvente líquido (Li *et al.*, 2020).

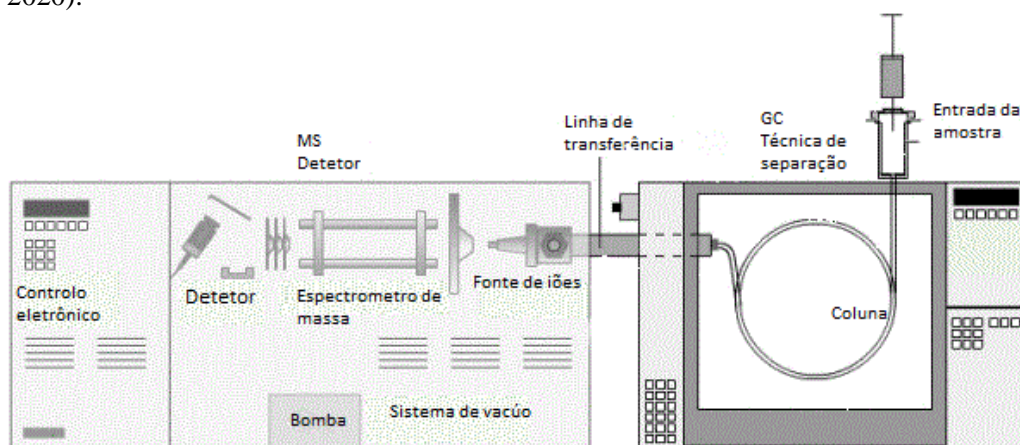


Figura 2 - Diagrama esquemático do GC-MS [Adaptado de: Hussain e Maqbool, 2014].

Os procedimentos de amostragem e análise de VMS devem ser realizados com especial atenção, pois as amostras podem facilmente ser contaminadas pela eventual presença destes compostos no ar e em equipamentos de laboratório, com especial foco no GC-MS (onde materiais como septos e colunas capilares costumam conter siloxanos nos seus componentes), e em material de laboratório que possa ter revestimento em silicone como frascos e pipetas de Pasteur. Além disso, a utilização de produtos de cuidados pessoais, como cremes, perfumes e maquilhagem, usados pelos técnicos do laboratório têm de ser minimizados para reduzir a probabilidade de contaminação das amostras (Chainet *et al.*, 2011; Ramos *et al.*, 2016). A análise e quantificação de VMS em matrizes ambientais é, por isso, delicada, principalmente por serem usados abundantemente (Gallego *et al.*, 2017).

1.8. Objetivo da dissertação

O objetivo principal desta dissertação passa pela validação de um método de extração de siloxanos que permita a sua análise em amostras de ar exterior e interior. Uma comparação entre dois métodos (Soxhlet e extração em funis de separação, uma adaptação do utilizado por Krogseth *et al.* (2012b) e dois solventes levou à escolha deste último, utilizando hexano como solvente de extração. Além disso, direciona-se à recolha e análise de informação acerca da concentração dos VMS, L3, L4, L5, D3, D4, D5 e D6 em amostras de ar passivo recolhidas numa ETAR e em 4 locais (secretaria, Lab. E-106, Lab. E-201 e Gab. E-319) do Departamento de Engenharia química (FEUP).

Após a validação do método e da aplicação do mesmo a amostras reais, foi definido a realização de um ensaio experimental para comparar 3 formas de recolher amostras do ar, incluindo placas de petri, cilindro metálico e cilindro metálico com uma cobertura metálica. Aquando da realização do ensaio, foi decidido realizar a amostragem de pó/poeira, para se poder analisar a fração de VMS que aderem a esta matriz, e comparar a presença de VMS nas duas matrizes. Estava definido ainda um plano de testes para verificar quais as condições ideais de um método de extração de VMS presentes no pó/poeira.

Posteriormente a esta análise, estava planeado realizar a recolha, em duplicado, de 14 amostras em 6 edifícios diferentes. Esta amostragem iria permitir verificar a presença de VMS em vários ambientes incluído zonas exteriores e interiores, bem como melhorar o estudo deste composto na atmosfera. Porém, devido às restrições da pandemia impostas pela DGS, não foi possível cumprir esta parte experimental do plano traçado inicialmente, impossibilitando também a realização da extração das amostras recolhidas para a comparação dos métodos de amostragem e das amostras de pó. A análise da concentração de VMS, iria permitir a comparação com dados já existentes noutros ambientes fechados e abertos, e o conhecimento da concentração de VMS nestes locais. Será ainda importante averiguar qual a exposição por inalação e por ingestão destes compostos pelos frequentadores do espaço a curto e longo prazo, objetivo complementar deste trabalho.

2. Estado da Arte

Atualmente, a literatura científica refere várias metodologias que são utilizadas para a extração e quantificação dos siloxanos. Estes métodos permitem identificar a sua presença em várias matrizes ambientais, como ar, biota, vegetação, pó e biogás, em diversas partes do mundo. A análise e quantificação destes compostos, no ar atmosférico de distintos ambientes exteriores (rurais e urbanos) e interiores, permite obter um conhecimento da sua distribuição nesta matriz.

2.1. Extração e quantificação de amostras de ar

A amostragem de VMS pode ser realizada de várias maneiras, tal como abordado anteriormente, contudo, no caso deste projeto foram realizadas amostragens passivas expondo diretamente um sorbente, o XAD-2. Relativamente à extração dos siloxanos a partir de um sorbente, há várias metodologias que estão a ser utilizadas na investigação, como por exemplo a extração com Soxhlet (Genualdi *et al.*, 2011), extração sólido líquido (Krogseth *et al.*, 2013b), extração por líquido pressurizado (Ahrens *et al.*, 2014) e extração em fase sólida (Yucuis *et al.*, 2013). Pela análise das técnicas utilizadas e recomendadas noutros estudos, o método com a melhor performance seria a extração com Soxhlet. Porém, num estudo feito por Krogseth *et al.* (2013b), os autores realizaram uma extração sólido-líquido com uso de funis de separação, onde concluíram que era um método eficaz para amostras recolhidas através de amostragem passiva e com o sorbente XAD-2. Tal como já referido, a aplicação do Soxhlet traz várias vantagens, incluindo a reprodutibilidade do método. Todavia, o tempo de processo é grande, tal como os volumes de solvente utilizado, que podem ser reduzidos se se optar pela utilização dos funis de separação como auxiliar de um processo de extração sólido-líquido, sendo um processo relativamente mais fácil (Krogseth *et al.*, 2013b). Ainda assim, sendo ambas utilizadas com sucesso por outros autores, é necessário comparar as duas técnicas de modo a determinar qual a melhor, globalmente, para o nosso procedimento experimental. Quanto à quantificação, o método utilizado para este tipo de amostras é consensual: a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

2.2. Concentração de siloxanos em ambientes exteriores

A concentração atmosférica de cVMS e IVMS em vários locais do mundo têm variado, em locais rurais e urbanos, mesmo em locais onde não seria expectável existirem em grandes concentrações, tal como regiões polares, que poderá ser indicativo da capacidade de transporte e persistência destes compostos nesta matriz. Estudos sobre a concentração de VMS em diferentes ambientes exteriores são cada vez mais frequentes e encontram-se descrito na Tabela 1.

Segundo um estudo realizado por Kierkegaard e McLachlan (2010) numa área rural perto de Estocolmo (Suécia) a concentração de D5 variou entre 0,7 e 8 ng/m³ durante os 4 meses de estudo (Fevereiro – Junho, 2009). Em termos da presença de VMS na atmosfera mundial, Genualdi *et al.* (2011) estudou a sua distribuição global, em vários locais urbanos e remotos do mundo, incluindo o Ártico.

Tabela 1 - Resumo dos trabalhos científicos reportando concentrações (ng/m³), de VMS encontradas em ar exterior de diversos locais, e respetivos métodos de extração e quantificação, com limites de deteção (LD, ng/m³), limites de quantificação (LQ, ng/m³), recuperação (%) e precisão (CV%).

País	Local	Tempo de Análise	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência	
Suécia	Estocolmo	Fevereiro - Junho 2009	D5	0,7 - 8	Amostragem ativa Cartuchos - 10 mg de ENV+. Fluxo - 0,9 - 3,0 L/min	Extração por solvente Eluído com 0,3 mL de n-hexano	GC-MS ^a	0,12	0,3	96	<22	Kierkegaard e McLachlan <i>et al.</i> , 2010	
República Checa	Áreas urbanas e região polar (n=20)	Março - Setembro 2009	D3 - D6	1,7 - 25	Amostragem passiva Discos de espuma de poliuretano impregnado com sorbente (SIP ^b)	Extração por Soxhlet	GC-MS ^a	D3- 1,1	-	20-60 (D3)	-	80-100 (D6, L4, L5)	Genualdi <i>et al.</i> , 2011
			L3 -L5	n.d - 0,034					-				
Canada			D3 - D6	0,31 - 117					-				
			L3 -L5	n.d - 0,66					-				
USA			D3 - D6	0,13 - 96					-				
			L3 -L5	n.d - 0,52					-				
Bermuda			D3 - D6	0,69 - 7,3					-				
			L3 -L5	n.d - 0,063					-				
Noruega			D3 - D6	0,54 - 0,72					-				
			L3 -L5	n.d					-				
Islândia			D3 - D6	0,14 - 0,94					-				
			L3 -L5	n.d					-				
Irlanda			D3 - D6	1,9 - 15					-				
			L3 -L5	n.d - 0,073					-				
França			D3 - D6	30 - 280					-				
			L3 -L5	0,029 - 0,12					-				
Austrália	D3 - D6	n.d - 1,2	-										
	L3 -L5	n.d	-										
Noruega	Observatório Zeppelin	Agosto - Outubro 2011	D3	n.d - 2,20	Amostragem ativa Cartuchos de SPE ^c - ENV+ Fluxo - 18,0 ± 0,4 L/min	Extração por solvente Eluído com 3 mL de n-hexano	GC-MS ^a	0,03	0,05	65,6 ± 3,9	-	Krogseth <i>et al.</i> , 2013 (a)	
			D4	n.d - 0,95				0,04	0,06	89,9 ± 4,5	-		
			D5	0,22 - 1,26				0,01	0,02	89,5 ± 4,5	-		
			D6	0,10 - 0,72				0,01	0,01	90,4 ± 5,2	-		

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de Análise	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
Noruega	Observatório Zeppelin	Novembro - Dezembro 2011	D3	n.d - 2,98	Amostragem ativa Cartuchos de SPE ^c - ENV+ Fluxo - 18.0 ± 0.4 L/min	Extração por solvente Eluído com 3 mL de n-hexano	GC-MS ^a	0,14	0,24	65,6 ± 3,9	-	Krogseth <i>et al.</i> , 2013 (a)
			D4	n.d - 2,13				0,06	0,11	89,9 ± 4,5	-	
			D5	2,23 - 3,86				0,04	0,09	89,5 ± 4,5	-	
			D6	0,20 - 0,82				0,04	0,06	90,4 ± 5,2	-	
Suíça	Zurich (n=25)	Janeiro 29 - Fevereiro 6, 2011	D5	99 - 655	Amostragem ativa Cartuchos SPE ^c - 80 mg de ENV+ Fluxo - 11 - 12,5 L/min	Extração por solvente Eluído com 1,5 - 1,8 mL de n-hexano	GC-MS ^a	-	14,6	-	2,7	Buser <i>et al.</i> , 2013
	D6		9,9 - 80,9	-				7,2	-	3		
	D5		45 - 160	-				44,9	-	6,7		
	D6		7,1 - 16,5	-				13,1	-	8,2		
Suécia	Tystberga (n=56-82)	Novembro 4 - Dezembro 14, 2011	D3	0,42-2,4	Amostragem ativa Cartuchos de SPE ^c - Isolute ENV+ Fluxo - 12 L/min	Extração por solvente Eluído com 1,3 mL de n-hexano	GC-MS ^a	-	0,270	70 - 80	-	Kierkegaard e McLachlan <i>et al.</i> , 2013
			D4	1,8-8,0				-	0,21		-	
			D5	5,6-28				-	0,15		-	
			D6	0,48-2,7				-	0,13		-	
			L3	0,056-0,54				-	0,0038		-	
			L4	0,012-0,048				-	0,007		-	
			L5	<0,003-0,033				-	0,0089		-	
			L6	<0,008-0,080				-	0,016		-	
USA	West Branch (=5)	-	D4	5,6 - 14	Amostragem ativa Cartucho SPE ^c - Isolute ENV+ Fluxo - 3 - 6 L/min	Extração por solvente Eluído com 1,5 mL de n-hexano	GC-MS ^a	0,43	1,25	99	-	Yucuis <i>et al.</i> , 2013
			D5	10 - 29				0,83	2,23	114	-	
			D6	<1,4 - 2,3				0,8	1,41	110	-	
	D4		5,1 - 37	0,59				1,76	99	-		
	D5		22 - 65	1,3				3,32	114	-		
	D6		3,3 - 9,3	1,36				2,6	110	-		
	D4		18 - 190	1,19				2,97	99	-		
	D5		100 - 1100	2,88				5,55	114	-		
	D6		n.d - 50	3,84				8,51	110	-		
	Instituto de Tecnologia do Illinois (n=16)											

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de Análise	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
Canada	Toronto Ontário (n = 26)	Julho – Outubro 2012	D3	169 ± 49	Amostragem passiva XAD	Extração por funil de separação Solvente - hexano	GC-MS ^a	22.5	55	-	-	Krogseth <i>et al.</i> , 2013 (b)
			D4					10.7	25.9	78 ± 16	-	
			D5					25	72	110 ± 23	-	
			D6					21.7	61.9	86 ± 9	-	
Canada	Toronto (n = 12)	Março 2010 - Abril 2011	D3	0,7-2,9	Amostragem passiva Discos de espuma de poliuretano impregnado com sorbente (SIP ^b)	Extração por líquido pressurizado Éter de petróleo/acetona	GC-MS ^a	0,49	0,79	70 ± 21	-	Ahrens <i>et al.</i> , 2014
			D4	9,3-35				3,3	6,2		-	
			D5	89-168				2,4	5,4		-	
			D6	8,0-20				1,9	4,8		-	
			L3	1,1-2,2				0,01	0,02		-	
			L4	1,1-3,6				0,02	0,04		-	
	Toronto (n = 70)		D3	0,5-4,7	Amostragem ativa Cartuchos – PUF ^d /XAD-2			0,36	0,49	68 ± 11	-	
			D4	2,8-77				0,79	1,7		-	
			D5	15-247				1	1,9		-	
			D6	1,9-22				0,25	0,42		-	
			L3	0,2-4,9				0,004	0,01		-	
			L4	0,4-6,5				0,02	0,04		-	
			L5	0,7-4,8				0,02	0,06		-	
			Espanha	Campus universitário				Março - Abril 2011	D3		2,2 ± 0,2 - 5,0 ± 0,5	
D4	73 ± 6 - 79 ± 5	0,15			0,4	98 ± 9						
D5	375 ± 18 - 439 ± 24	0,1			0,28	100 ± 6						
D6	45 ± 4 - 60 ± 4	0,08			0,18	102 ± 7						
L2	12 ± 1 - 22 ± 3	0,018			0,45	99 ± 8						
L3	14 ± 1 - 16 ± 2	0,02			0,08	98 ± 5						
L4	16 ± 2 - 17 ± 2	0,02			0,05	100 ± 9						
L5	6,0 ± 0,5 - 8 ± 1	0,01			0,03	101 ± 6						

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de Análise	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência	
Portugal			D3 – D6	0,6 - 7,8	Amostragem passiva Discos de espuma de poliuretano impregnado com sorbente (SIP ^b)	Extração Soxhlet	GC-MS ^a			87	<9	Ratola <i>et al.</i> , 2016	
			L2 – L5										
Espanha	Áreas urbanas (n=271)	2013 - 2014	D3	39 - 1358	Amostra ativa Tubo de vidro com multicamada de sorbentes – Carbotrap, Carboxen e Carboxen 569. Fluxo - 70 mL/min	-	ATD-GC-MS ^e	0,07	-	-	11	Gallego <i>et al.</i> , 2017	
			D4	9 - 676				0,08	-	-	1		
			D5	87 - 14 914				0,09	-	-	2		
			D6	16 - 68				0,07	-	-	3		
			L2	3 - 215				0,09	-	-	6		
			L3	0,3 - 35				0,09	-	-	4		
			L4	n.d - 12				0,06	-	-	2		
			L5	n.d - 3				0,08	-	-	1		
Canada	Polar (n = 3)	2009 - 2015	D3	<0,6 - 36	Amostragem passiva Discos de espuma de poliuretano impregnado com sorbente (SIP ^b)	Extração acelerada por solvente Éter de petróleo/acetona	GC-MS ^a	-	-	48 ± 18 - 51 ± 15	-	Rauert <i>et al.</i> , 2018	
			D4	3,7 - 145				-	-		-		
			D5	2,1 - 297				-	-		-		
	Zonas de fundo (n = 15)		D6	<0,2 - 169				-	-		-		
			L3	<0,0008				-	-		-		
			Urbano (n = 3)	L4				<0,0008 – 2,9	-		-		-
				L5				<0,02 – 2,3	-		-		-

^aGC-MS – Cromatografia gasosa com espectrometria de massa.

^bSIP – *sorbent-impregnated polyurethane foam disks*.

^cPUF – *Polyurethane foam*.

^dSPE – Extração em fase sólida.

^eATD-GC-MS – Dessorção térmica acoplado a cromatografia gasosa com espectrometria de massa.

A concentração individual de cVMS encontrada variou entre 0,13 ng/m³ nos EUA e 280 ng/m³ em França. Relativamente aos IVMS, verificou-se que as concentrações estavam abaixo do limite de deteção em sete dos locais de amostragem. Nos restantes locais, a concentração atingiu 0,66 ng/m³. Especificamente, nas quatro regiões polares analisadas, apenas se verificou a presença de L4, no Canada, a uma concentração de 0,013 ng/m³. No caso dos cVMS, obtiveram concentrações entre 0,13 e 21 ng/m³. Estes resultados podem sugerir que os IVMS não são transportados a distâncias tão longas comparativamente aos cVMS (Genualdi *et al.*, 2011). Este estudo permitiu também verificar tanto a presença de cVMS como a de IVMS em sítios mais elevados, por exemplo Whistler, Canada (2180 m) onde a concentração de D4 foi de 117 ng/m³. Ainda no Ártico, Krogseth *et al.* (2013a) recolheu amostras de ar no observatório Zeppelin, na Noruega, em duas épocas distintas (entre Agosto-Outubro e Novembro-Dezembro). Os cVMS foram detetados a concentrações individuais entre n.d - 2,20 ng/m³ e n.d - 3,86 ng/m³, respetivamente. Pela análise dos dados obtidos verifica-se que a concentração dos diferentes cVMS (D3, D4, D5 e D6) foi superior no fim do 4 trimestre do ano. Segundo os autores, estes dados podem ser justificados pela menor concentração de radicais OH na atmosfera durante o inverno, que reduz a degradação destes compostos. Os níveis de D5 e D6 no ar ambiente numa cidade de Zurich e em Uetliberg, Suíça, foram estudados por Buser *et al.* (2013), sendo que no centro da cidade obtiveram concentrações entre 99 - 655 ng/m³ para o D5, e 9,9 - 80,9 ng/m³ para o D6. Já em Uetliberg as concentrações foram relativamente mais baixas tanto para o D5 como para o D6 (45 - 160 ng/m³ e 7,1 - 16,5 ng/m³, respetivamente). As concentrações encontradas em Uetliberg, perto de uma floresta, foram cerca de 3 vezes mais baixas do que as encontradas no centro da cidade, sustentando a hipótese de que a concentração de VMS é maior nos centros urbanos. Kierkegaard e McLachlan (2013) verificaram que as concentrações de cVMS (D3, D4, D5 e D6) numa cidade Sueca (Tystberga) variavam entre 0,42 e 28 ng/m³, e relativamente aos IVMS (L3, L4, L5 e L6) estes variavam entre 0,003 e 0,54 ng/m³. Em três locais dos Estados Unidos (Cedar Rapids, IA e West Branch) com diferentes densidades populacionais, Yucuis *et al.* (2013) verificou que foi no Instituto de Tecnologia (IIT) que se obtiveram as concentrações máximas de D4 (190 ng/m³), D5 (1100 ng/m³) e D6 (50 ng/m³). Com este estudo, confirmaram que a concentração de cVMS aumenta com a densidade populacional. cVMS e IVMS foram medidos no ar ambiente durante um período de mais de um ano em Toronto, Canadá (Ahrens *et al.*, 2014). As amostras de ar foram recolhidas usando amostradores de ar passivos em paralelo com amostradores de ar ativo de alto volume. As concentrações variaram entre 0,7 - 168 ng/m³ (cVMS) e 1,1 - 3,6 ng/m³ (IVMS) no caso das amostras passivas. Para as amostras ativas obtiveram concentrações entre 0,5 - 247 ng/m³ (cVMS) e 0,2 - 6,5 ng/m³ (IVMS). A diferença média entre as concentrações das amostras ativas e passiva foi dentro de um fator de 2 (Ahrens *et al.*, 2014). É de notar que neste estudo, as concentrações de cVMS foram menores em tempo de neve, que sugere um aumento da sua deposição através desta (Ahrens *et al.*, 2014). Segundo Companioni-Damas *et al.* (2014), níveis de 6 - 22 ng/m³ para IVMS e 2,2 - 439 ng/m³ para cVMS foram encontrados no ar exterior de Barcelona (Espanha). Ratola *et al.* (2016) estudaram a concentração de VMS em sítios com diferentes impactos, tais como industriais, e zonas urbanas e suburbanas em Portugal. Além disso, analisaram a presença de VMS em duas praias para avaliar o

seu impacto sazonal. Os níveis de siloxanos totais variaram entre 0,6 e 7,8 ng/m³, tendo a concentração de VMS no inverno variado, aproximadamente, entre 0,6 e 7 ng/m³, enquanto que no verão variou, aproximadamente, entre 0,7 e 7,8 ng/m³. Ao contrário do que se verifica noutros estudos, verificou-se que a concentração de VMS foi em geral maior durante o verão quando comparado com os dados obtidos no inverno (Ratola *et al.*, 2016). Num estudo realizado por Gallego *et al.* (2017), onde as concentrações de VMS foram medidas em dez áreas urbanas na Catalunha entre 2013 e 2015, os autores obtiveram concentrações de 9 - 14 914 ng/m³ para os cVMS, sendo que estes foram encontrados em concentrações três vezes maior do que as concentrações dos IVMS. Neste estudo, concluiu-se que parâmetros como a temperatura e a pressão podem não estar relacionados com a variação da concentração de VMS na atmosfera, ao contrário da taxa de emissão de VMS para a atmosfera e a reação com radicais OH (Gallego *et al.*, 2017). Ao longo de 7 anos de amostragem passiva realizado por Rauert *et al.* (2018) foram obtidas concentrações até 28,28 ng/m³ para o D4, para o D5 obtiveram concentrações de 61,33 ng/m³.

Através da literatura verifica-se que a concentração de VMS em espaços urbanos é geralmente superior as encontradas em locais rurais. Estas concentrações podem ser justificadas pela grande afluência de população que estes espaços têm comparativamente a áreas rurais, devido às práticas económicas, sociais e culturais comumente associadas a estes espaços. Um dos VMS que aparece, normalmente, em maiores concentrações, é o D5 seguido do D4, que pode ser explicado por serem dos mais utilizados pelas indústrias nos seus produtos. A análise da variação da concentração dependendo da época sazonal torna-se mais complexa, já que vários parâmetros podem influenciar a concentração de VMS na atmosfera durante estas épocas. O verão é uma época onde, geralmente, se usa uma maior quantidade de produtos de higiene pessoal, incluindo hidratantes e protetores solares, bem como uma altura de maior turismo. Desfavoravelmente, no verão há um aumento da radiação solar que pode beneficiar a degradação destes contaminantes através dos radicais OH (mais presentes que no inverno), em subprodutos menos específicos (Janeček *et al.*, 2017). Pelo contrário, o inverno é uma estação em que se podia, eventualmente, esperar que a concentração diminuísse, sendo que nesta estação a propensão de usar PCPs é menor. Além de que, o aumento da precipitação (chuva, neve e granizo) pode favorecer a deposição húmida dos VMS e diminuir a sua concentração no ar (Gaj e Pakuluk, 2015). Contudo, o facto de existirem menos radicais OH nesta estação, leva a uma diminuição da taxa de degradação, que pode explicar as concentrações obtidas. Além disso, as concentrações podem ser afetadas de forma diferente em diversas partes do mundo, já que as condições e os impactos ambientais diferem de lugar para lugar. Estes dados podem apontar a uma elevada capacidade de transporte e persistência dos siloxanos no meio ambiente que justificará as concentrações alcançadas.

2.3. Concentração de siloxanos em ambientes interiores

O estudo da concentração de siloxanos no ar exterior tem sido bastante relevante nos últimos anos, porém começa a ser também importante obter níveis em ambientes fechados (como indústrias de produtos que contenham siloxanos, cabeleireiros e outros estabelecimentos de cuidado pessoal, ETAR, casas de habitação,

entre outros) e daí poder proceder a estimativas da exposição humana a estes contaminantes. Até este momento já existem alguns trabalhos na literatura que reportam a presença de VMS em ar interior, que se resumem na Tabela 2. Nestes espaços é de esperar que a concentração de siloxanos seja relativamente mais elevada do que aquela encontrada em ambientes abertos. Contudo, a presença de radicais OH em ambientes fechados não pode ser negligenciada, já que pode influenciar negativamente os níveis de VMS encontrados nestes locais, promovendo a sua degradação. Apesar de a sua presença não ser normalmente considerada, o ozono (O₃) pode ser transportado para o interior de edifícios. Este composto pode reagir com composto orgânicos, como o alceno, produzindo radicais OH (Sarwar *et al.*, 2002).

Na Califórnia, Wu *et al.* (2011) realizaram um estudo em edifícios comerciais onde detetaram que a concentração de D5, no ar interior, atingia os 120 000 ng/m³. Xu *et al.* (2012) investigaram a concentração em residências perto de uma fábrica de siloxanos para estudar a exposição da população a este composto. A concentração de VMS totais variou entre 1 200 ng/m³ e 2 700 000 ng/m³, sendo que verificaram que a concentração geral de cVMS (entre 34 000 e 2 700 000 ng/m³) foi superior que a concentração de IVMS (entre 1 200 ng/m³ e 14 300 ng/m³). Por seu lado, Pieri *et al.* (2013) verificou a ocorrência de IVMS e cVMS em amostras de ar interior no Reino Unido e na Itália. As amostras foram recolhidas de vários locais, incluindo casas de banho, supermercados, salas de estar, quartos e escritórios. Os resultados mostraram que os cVMS foram detetados em maior abundância alcançando os 730 000 ng/m³ de D5. Este estudo mostrou também que a concentração individual destes compostos era maior em casas de banho e em quartos, que poderá ser explicado pela elevada utilização de produtos de higiene pessoal nestes locais. Yucuis *et al.* (2013) mediu a concentração individual de siloxanos cíclicos em Chicago (laboratório e escritórios), detetando que a presença de D4, D5 e D6 varia entre 23 - 500 ng/m³, 970 - 56 000 ng/m³ e n.d - 2 800 ng/m³, respetivamente. Katsoyiannis *et al.* (2014) obteve concentrações para os cVMS (D3, D4 e D5) que variaram entre 400 e 15 000 ng/m³ em diferentes ambientes domésticos e profissionais. Amostras de ar interno foram recolhidas em diferentes locais, incluindo escritórios, laboratórios químicos e apartamentos por Companioni-Damas *et al.* (2014). A concentração de cVMS variou entre 48±3 ng/m³ - 292 668±8 974 ng/m³ nos diferentes locais. Relativamente aos IVMS, verificou-se um máximo de 319±27 ng/m³ de L2. Xu *et al.* (2015) investigaram a exposição a VMS em três indústrias (construção, automóvel e têxtil) e em casas residenciais, tendo verificado que as concentrações totais eram maiores nas indústrias variando entre 58 600 e 572 000 ng/m³ e 50 e 11 200 ng/m³ para cVMS e IVMS, respetivamente. Relativamente as casas, a concentração total de cVMS variou entre 45 400 e 139 000 ng/m³, e nenhum IVMS foi detetado. Tran *et al.* (2015) determinou que, em 60 amostras de ar interior em vários sítios (laboratórios, casas, escolas, laboratórios, cabeleireiros e sítios públicos) nos EUA, a concentração individual de cVMS variou entre 0,06 - 3 710 ng/m³, e para os IVMS a concentração individual atingiu os 424 ng/m³. Concluíram ainda que, foi no cabeleireiro que encontraram as concentrações maiores. Em Florença (Itália), amostras de ar interior de bibliotecas foram analisadas por Cincinelli *et al.* (2016) tendo encontrado cVMS em todas as amostras. Foram obtidas concentrações entre 0,5 e 18 870 ng/m³ para o D3, 2 040 e 33 740 ng/m³ para o D4, 4 370 e 55 200 ng/m³ para o D5 e 1 250 e 23 960 ng/m³ para o D6.

Tabela 2 - Resumo dos trabalhos científicos reportando concentrações (ng/m³), de VMS encontradas em ar interior de diversos locais, e respetivos métodos de extração e quantificação, com limite de deteção (ng/m³), limite de quantificação (ng/m³), recuperação (%) e precisão (CV%).

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
USA	Edifícios Comerciais (n = 40)	-	D5	24 900	Tubo com multicamada de sorbentes Tenax-TA e Carbosieve III	-	ATD-GC-MS ^a	470	-	-	-	Wu <i>et al.</i> , 2011
China	Oficinas e casas (n = 35)	Agosto - Outubro 2011	D4 - D6	34000 - 2700000	Amostragem ativa Cartuchos de SPE ^b - 250 mg de ENV+ Fluxo - 0.5 L/min	Extração por solvente Eluição com 10 mL de hexano	GC-MS ^c	-	0,16 – 0,36	86 – 92	-	Xu <i>et al.</i> , 2012
			L3 – L6	1 200 - 14300				-				
UK	Casas de banho (n = 9)	Maio - Agosto 2011	L2 - L5	n.d – 13000	Tubo com multicamada de sorbentes Tenax GR e GCB ^d	-	ATD-GC-MS ^a	7 - 40	-	82 ± 5,6 - 92 ± 8	-	Pieri <i>et al.</i> , 2013
			D3 - D6	1,3 - 350 000							-	
	Supermercados (n = 3)		L2 - L5	n.d - 63 000							-	
			D3 - D6	3,5 – 440 000							-	
	Salas de estar (n = 5)		L2 - L5	n.d – 93 000							-	
			D3 - D6	2 300 - 270 000							-	
	Quartos (n = 11)		L2 - L5	n.d - 46 000							-	
			D3 - D6	220 – 290 000							-	
	Escritórios (n = 4)		L2 - L5	n.d – 5 900							-	
			D3 - D6	40 – 170 000							-	
Itália	Casas de banho (n = 15)	Maio - Agosto 2011	L2 - L5	n.d-13 000	Tubo com multicamada de sorbentes Tenax GR e GCB ^d	-	ATD-GC-MS ^a	7 - 40	-	82 ± 5,6 - 92 ± 8	-	Pieri <i>et al.</i> , 2013
			D3 - D6	n.d - 350 000							-	
	Quartos (n = 21)		L2 - L5	n.d – 9 600							-	
			D3 - D6	n.d - 730 000							-	
	Salas de estar (n = 5)		L2 - L5	n.d - 11 000							-	
			D3 - D6	n.d - 180 000							-	
	Escritórios (n = 5)		L2 - L5	n.d – 4 300							-	
			D3 - D6	n.d - 11 000							-	
USA	laboratório (n=10)	-	D4	23 - 75	Amostragem ativa Cartucho SPE ^b - Isolute ENV+ Fluxo - 3 - 6 L/min	Extração por solvente Eluído com 1,5 mL de n-hexano	GC-MS ^c	6,6	14	99	-	Yucuis <i>et al.</i> , 2013
			D5	970 - 39000				8	36	114	-	
			D6	n.d - 220				26	59	110	-	

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência		
USA	Escritórios (n=4)	-	D4	73 - 500	Amostragem ativa Cartucho SPE ^b - Isolute ENV+ Fluxo - 3 - 6 L/min	Extração por solvente Eluído com 1,5 mL de n-hexano	GC-MS ^c	6,6	14	99	-	Yucuis <i>et al.</i> , 2013		
			D5	7600 - 56000				8	36	114	-			
			D6	<59 - 2800				26	59	110	-			
Noruega	Ambiente: domésticos (n=23) profissional (n=10) Veículo privado (n=2)	Outubro - Novembro 2013	D3	1,1 - 2,2	Amostra ativa Tubos sorbentes- Tenax GR e GCB ^d Fluxo - 100 ml min ⁻¹	-	ATD-GC-MS ^a	0,007 - 0,04	0,0023 - 0,13	-	-	Katsoyiannis <i>et al.</i> , 2014		
			D4	0,4 - 1,5						-	-			
			D5	2,8 - 15						-	-			
Espanha	Escritórios	Março - Abril 2011	D3 - D6	48 ± 3 - 2415 ± 168	Amostra ativa Cartuchos SPE ^b - Isolute ENV+ Fluxo - 1,5 L/min	Extração por solvente Eluição com 3 mL de n-hexano	GC-MS ^c	0,1	0,28	97 ± 6	<9	Companioni-Damas <i>et al.</i> , 2014		
			L2 - L5	3,9 ± 0,3 - 33 ± 4						98 ± 9				
	Laboratórios		D3 - D6	380 ± 30 - 2854 ± 263						0,1			0,28	100 ± 6
			L2 - L5	<0,05 - 319 ± 27						0,08			0,18	102 ± 7
	Apartamentos		D3 - D6	126 ± 11 - 292668 ± 8974						0,02			0,05	100 ± 9
			L2 - L5	12 ± 1 - 265 ± 18						0,01			0,03	101 ± 6
China	Instalações industriais (n = 14)	Janeiro - Março 2012	ΣCMS	58 600 - 572 000	Amostra ativa Cartuchos - 250 mg ENV + Fluxo - 1.0 L/min	Extração por solvente Eluído com 10 mL de hexano	GC-MS ^c	-	0,14 - 0,36	90 ± 3 - 98 ± 2	-	Xu <i>et al.</i> , 2015		
			ΣLMS	50 - 11 200									-	-
	Casas residências (n = 60)		ΣCMS	45,4 - 139									-	-
			ΣLMS	n.d									-	-
USA	Casas (n = 20)	Março - Maio 2014	D3 - D6	3,46 - 812	Amostra ativa PUF ^f Fluxo - 5 L/min	Extração por solvente DCM ^e e hexano	GC-MS ^c	0,06 - 0,83	0,22 - 2,2	73,4 - 112	-	Tran <i>et al.</i> , 2015		
			L3 - L6	n.d - 191									-	-
	Escritórios (n = 7)		D3 - D6	0,06 - 92,5									-	-
			L3 - L6	n.d - 49,2									-	-
	laboratórios (n = 13)		D3 - D6	3,76 - 163									-	-
			L3 - L6	n.d - 92,3									-	-
	Escolas (n = 6)		D3 - D6	6,25 - 1020									-	-
			L3 - L6	n.d - 40,3									-	-

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência	
USA	Salões (n = 6)	Março - Maio 2014	D3 - D6	6,34 - 3710	Amostra ativa PUF ^f Fluxo - 5 L/min	Extração por solvente DCM ^e e hexano	GC-MS ^c	0,06 - 0,83	0,22 - 2,2	73,4 - 112	-	Tran <i>et al.</i> , 2015	
			L3 - L6	n.d - 150							-		
	Sítios públicos (n = 8)		D3 - D6	4,1 - 2420							-		
			L3 - L6	n.d - 424							-		
Itália	Bibliotecas (n = 48)	Maio - Junho 2015	D3	500 - 18 870	Tubo com multicamada de sorbentes Tenax GR e GCB ^d	-	ATD-GC-MS ^a	2 - 40	6 - 120	-	-	Cincinelli <i>et al.</i> , 2016	
			D4	2 040 - 33740						-	-		
			D5	4 370 - 55 200						-	-		
			D6	1 250 - 23 960						-	-		
USA	Instalações para crianças (n = 34)	2010 - 2011	D3	1 800 - 3 000	Tubo de vidro Tenax TA Carbopack	-	-	1 800	-	-	-	Hoang <i>et al.</i> , 2016	
			D4	800 - 2 600				180	-	-	-		
			D5	24 600 - 47 600				60	-	-	-		
Vietname	Casas (n = 19)	Setembro 2016 - Janeiro 2017	ΣCMS	24,3 - 717	Amostra ativa PUF ^f Fluxo - 4 L/min	Extração por solvente DCM ^e e n-hexano (3:2, v:v)	GC-MS ^c	0,04 (cVMS) 0,08 - 0,25 (IVMS)	0,12 (cVMS) 0,25 - 0,7 (IVMS)	69,1 - 122	-	-	Tran <i>et al.</i> , 2017
			ΣLMS	50,3 - 593							-	-	
	carros (n = 8)		ΣCMS	43,4 - 386							-	-	
			ΣLMS	199 - 559							-	-	
	Jardins de infância (n = 7)		ΣCMS	13,4 - 147							-	-	
			ΣLMS	61,7 - 593							-	-	
	Laboratórios (n = 19)		ΣCMS	6,28 - 221							-	-	
			ΣLMS	21,8 - 605							-	-	
	Escritórios (n = 9)		ΣCMS	35,3 - 191							-	-	
			ΣLMS	69,3 - 302							-	-	
	Cabeleireiro (n = 13)		ΣCMS	91,7 - 1500							-	-	
			ΣLMS	197 - 675							-	-	
	Casas: Bacninh (n = 8)		ΣCMS	1,91 - 126							-	-	
			ΣLMS	87,4 - 438							-	-	

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/m ³)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência	
Vietname	Casas: Thaibinh (n = 6)	Setembro 2016 - Janeiro 2017	ΣCMS	8,69 - 142	Amostra ativa PUF ^f Fluxo - 4 L/min	Extração por solvente DCM ^e e n-hexano (3:2, v:v)	GC-MS ^c	0,04 (cVMS) 0,08 - 0,25 (IVMS)	0,12 (cVMS) 0,25 - 0,7 (IVMS)	69,1 - 122	-	-	Tran <i>et al.</i> , 2017
			ΣLMS	71,8 - 208							-		
	ΣCMS		10,7 - 88,8	-									
	ΣLMS		31,1 - 147	-									
Vietname	Cabeleireiro (n = 24)	Junho - Dezembro 2017	D4	86,9 - 605	Amostra ativa PUF ^f Fluxo - 5 L/ min	Extração por solvente DCM ^e e n-hexano (3:2, v:v)	GC-MS ^c	-	0,7	-	-	Tran <i>et al.</i> , 2018	
			D5	148 - 1570				-		-			
			D6	93,9 - 479				-		-			
Suécia	Sala computador (n = 1)	Setembro - Novembro 2016	ΣCMS	1 300	Amostra passiva SIP ^g	Extração por Soxhlet Éter de petróleo: acetona (350mL, 85:15, v/v) 6 h	GC-MS ^c	20 - 42	58 ± 25	-	-	Sha <i>et al.</i> , 2018	
	Área de jantar (n = 3)		ΣCMS	900 - 2 600						-	-		
	Laboratório (n = 3)		ΣCMS	110 - 620						-	-		
	Sala de leitura (n = 3)		ΣCMS	830 - 2 600						-	-		
	Escritório (n = 8)		ΣCMS	550 - 3 600						-	-		
	Casa (n = 9)		ΣCMS	570 - 3 600						-	-		

^a Dessorção térmica automática acoplada a GC-MS.

^b SPE – Extração em fase sólida.

^c GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

^d GCB - *Graphitized carbon black*.

^e DCM – diclorometano.

^f PUF – *Polyurethane foam*.

^g SIP - *sorbent-impregnated polyurethane foam disks*

Hoang *et al.* (2016) analisaram a concentração de D3, D4 e D5 em 34 instalações de educação infantil na Califórnia (USA). A concentração máxima obtida foi de 9 300 ng/m³ de D3, >78 500 ng/m³ de D4 e >88 200 ng/m³ de D5. Tran *et al.* (2017) encontraram concentrações de cVMS totais entre 1,91 e 1 500 ng/m³, e 21,8 e 817 ng/m³ para IVMS. As amostras foram recolhidas em diferentes locais, incluindo casas, carros, jardins de infância, laboratórios, escritórios e cabeleireiro. Segundo a análise feita por Tran *et al.* (2018), as concentrações totais de cVMS presentes no interior de um cabeleireiro variaram entre 415 e 2 610 ng/m³. Entre os três siloxanos estudados no estudo concluíram que, o decametilciclopentasiloxano (D5) era o que estava em concentrações mais elevadas (1 570 ng/m³). Finalmente, na Suécia, Sha *et al.* (2018) recolheu amostras em residências particulares e vários ambientes ocupacionais, analisando quanto à presença de cVMS, entre outros, onde puderam concluir que os níveis de cVMS totais atingia os 3 600 ng/m³.

Os VMS têm sido profusamente utilizados em produtos de cuidado pessoal (PCP). Sendo que uma grande parte destes compostos chega à atmosfera por volatilização, é de se esperar uma grande concentração de VMS em espaços fechados, como casas de banho, quartos, cabeleireiros e fabricas de produção de PCP. Tal como se verificou na literatura, a concentração em espaços fechado é, na maioria, maior do que aquela encontrada em ambientes exteriores chegando a uma diferença de 180 vezes. Nestes espaços verifica-se que a concentração de cVMS continua a ser maior do que a de IVMS, tal como se tinha verificado no ar exterior. A presença de VMS num determinado ambiente interno (quarto, casa de banho, cabeleireiros, escritórios, etc.) tende a refletir o uso de produtos específicos.

2.4. Concentração de siloxanos em pó/poeira

Os siloxanos encontrados no ar interior destes edifícios pode não ser indicativo da concentração total nestes locais, já que, há a possibilidade destes compostos se adsorverem a pó/poeiras, que se acumulam nestes espaços, tornando esta matriz numa importante fonte de exposição humana aos siloxanos.. Os estudos encontrados na literatura referentes a concentração de VMS em pó/poeiras estão descritos na Tabela 3.

Num estudo realizado por Lu *et al.* (2010), na China, amostras de pó foram recolhidas em diferentes ambientes fechados como casas, dormitórios, laboratórios e escritórios, bem como o que se deposita em computadores e aparelhos de ar condicionado. Os dados indicaram que o L4 era o composto em maior concentração variando entre 29,2±35,9 ng/g e 155±164 ng/g. Este ensaio analisou a relação entre os números de dispositivos eletrónicos e a concentração de siloxanos presente no local. Vários dispositivos contêm revestimentos com VMS que permitem aumentar a segurança do equipamento, tornando estes equipamentos uma fonte desses químicos, que posteriormente se depositam no pó (Lu *et al.*, 2010). Segundo Xu *et al.* (2012), as concentrações médias de L3 (360 ng/g) a L6 (1 160 000 ng/g) encontradas em oficinas, aumentaram com o número de ligações Si-O. Estes dados são justificados pela diminuição da volatilidade com o aumento das ligações e aumento da capacidade de se depositar e adsorver no pó (Xu *et al.*, 2012). Relativamente aos cVMS, as concentrações médias variaram entre 32 000 e 82 200 ng/g. Tran *et al.* (2015), analisou 310 amostras

Tabela 3 - Resumo dos trabalhos científicos reportando concentrações (ng/g), de VMS encontradas em pó/poeira de diversos locais, e respetivos métodos de extração e quantificação, com limites de deteção (LD, ng/g), limites de quantificação (LQ, ng/g), recuperação (%) e precisão (CV%).

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/g)	Amostragem	Extração*	Quantificação	LD (ng/g)	LQ (ng/g)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
China	Casas (n = 56)	Julho-Setembro 2009	D4	13,8 ± 15,9	Aspirador e escovas	Agitação - 15 min; 5 mL de n-hexano Centrifugação - 5 min; 4000 rpm Extração - 3x; Acetato de etilo/n-hexano (1:1) Concentração - Rotavapor 5 mL de Acetato de etilo/n-hexano (1:1) durante a noite Purificação - Cartucho de SPE ^a - 0,2 g de Na ₂ SO ₄ e 0,5 g de Sílica-gel Eluição - 6 mL de n-hexano; 5 mL de DCM ^b /n-hexano (1:1) Concentração - corrente de azoto	GC-MS ^c	-	1,25 (D4)	-	-	Lu <i>et al.</i> , 2010
			D5	33,3 ± 33,0				-			-	
			D6	23,9 ± 22,2				-			-	
			L4	78,9 ± 136				-			-	
			L5	13,9 ± 49,1				-			-	
	Dormitórios (n = 17)		D4	5,15 ± 8,12				-			-	
			D5	24,4 ± 45,4				-			-	
			D6	48,9 ± 103				-			-	
			L4	70,0 ± 85,2				-			0,82 (D5)	
			L5	3,81 ± 8,38				-			1,11 (D6)	
	Escritórios (n = 9)		D4	46,3 ± 55,2				-			0,87 (L4)	
			D5	71,1 ± 55,7				-			0,18 - 1,47 (L5)	
			D6	33,4 ± 14,3				-			-	
			L4	155 ± 164				-			-	
			L5	6,05 ± 11,3				-			-	
	Laboratórios (n = 6)		D4	44,9 ± 26,7				-			-	
			D5	25,6 ± 27,7				-			-	
			D6	23,2 ± 22,4				-			-	
			L4	120 ± 117				-			-	
			L5	0,48 ± 0,54				-			-	
Computadores (n = 5)	D4	6,69 ± 8,55	-	-								
	D5	2,34 ± 4,35	-	-								
	D6	8,77 ± 6,08	-	-								
	L4	51,9 ± 68,3	-	-								
	L5	1,31 ± 0,69	-	-								

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/g)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/g)	LQ (ng/g)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
China	Ar condicionado (n=7)	Julho-Setembro 2009	D4	10,9 ± 15,7	Aspirador e escovas	-	GC-MS ^c	-	-	-	-	Lu <i>et al.</i> , 2010
			D5	24,4 ± 22,1				-	-			
			D6	26,7 ± 15,2				-	-			
			L4	29,2 ± 35,9				-	-			
			L5	1,16 ± 1,27				-	-			
China	Instalações Industriais n=35	Agosto - Outubro 2011	D4	32 000 – 82 200	Aspirador e escovas	Vórtex - 5 min; 2500 rpm; 10 mL de Acetato de etilo/n-hexano (1:1) Centrifugação - 10 min a 3500 rpm Concentração – corrente de azoto Purificação – 1 g de Na ₂ SO ₄ Eluição - 5 mL; DCM ^b /n-hexano (1:1) Concentração - corrente de azoto	GC-MS ^c	-	0,5	81 - 94	-	Xu <i>et al.</i> , 2012
			D5					-	0,9		-	
			D6					-	0,6		-	
			L3	360 – 1 600 000				-	0,6		-	
			L4					-	0,6		-	
			L5					-	0,8		-	
L6	-	0,7	-									
China	Casas residenciais (n=60)	Janeiro - Março 2012	ΣD4-D6	23,3 - 73,5	Aspirador e escovas	Vórtex - 5 min; 2500 rpm; 10 mL DCM ^b /hexano (1:1) Extração – ultrassons; 15 min Centrifugação - 15 min; 3000 rpm Purificação - 1 g de Na ₂ SO ₄ Eluição - 5 mL; DCM ^b /hexano (1:1) Concentração - corrente de azoto	GC-MS ^c	-	0,5 - 1	81 ± 3 - 94 ± 5	-	Xu <i>et al.</i> , 2015
			ΣL8-L12	18,0 - 156				-			-	
	ΣD4-D6		2740 – 50 400	-				-				
	ΣL5-L16		184 000 – 6 700 000	-				-				
China	Escritórios, Laboratórios e carros (n=18)	2010-2014	D3 - D6	n.d – 1150	Aspirador e escova (sem silicone)	Agitação – 5 min; 5mL de DCM ^b /n-hexano (3:1, v:v) Centrifugação – 5 min; 2 000 g Concentração – corrente de azoto Filtração – Membrana de celulose regenerada	GC-MS ^c	-	(D3,D5) 2,0	-	-	Tran <i>et al.</i> , 2015
L4 - L6	n.d - 89,7		-	-								
Colômbia	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	n.d – 1020				-		-		
L4 - L6	n.d - 30,5		-	-								
Grécia	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	n.d - 24600				-		-		
L4 - L6	n.d – 424		-	-								
Índia	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	n.d - 106				-		-		
			L4 - L6	n.d - 78,7				-		-		

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/g)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/g)	LQ (ng/g)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
Japão	Escritórios, Laboratórios e carros (n=13)	2010-2014	D3 - D6	n.d - 235	Aspirador e escova (sem silicone)	Agitação – 5 min; 5mL de DCM ^b /n-hexano (3:1, v:v) Centrifugação – 5 min; 2 000 g Concentração – corrente de azoto Filtração – Membrana de celulose regenerada	GC-MS ^c	-	(D3,D5) 2,0	-	-	Tran <i>et al.</i> , 2015
			L4 - L6	n.d - 146				-		-		
Kuwait	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	5,17 - 5650				-		-		
			L4 - L6	n.d - 1880				-		-		
Paquistão	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	n.d - 1080				-		-		
			L4 - L6	n.d - 16,6				-		-		
Roménia	Escritórios, Laboratórios e carros (n=23)		D3 - D6	n.d - 1530				-		-		
			L4 - L6	n.d - 47,4				-		-		
Arábia Saudita	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	n.d - 2750				-		-		
			L4 - L6	n.d - 35,8				-		-		
Coreia do sul	Escritórios, Laboratórios e carros (n=28)		D3 - D6	n.d - 843				-		-		
			L4 - L6	n.d - 117				-		-		
USA	Escritórios, Laboratórios e carros (n=22)		D3 - D6	n.d - 1740				-		-		
			L4 - L6	n.d - 78,7				-		-		
Vietname	Escritórios, Laboratórios e carros (n=32)	D3 - D6	n.d - 225	-	-							
		L4 - L6	n.d - 97,4	-	-							
Vietname	Cabeleireiros (n=24)	Junho – Dezembro 2017	D4	35,3 - 322	Vassoura diretamente no chão e na mobília	Extração – 5 mL; DCM ^b /n-hexano (3:2, v:v) Concentração – corrente de azoto Filtração – membrana de PTFE ^d	GC-MS ^c	-	50	-	-	Tran <i>et al.</i> , 2018
			D5	96,4 - 760				-		-		
			D6	46,2 - 408				-		-		
China	Barbearia (n=36)	-	D4	51,1 - 17 055	Limpeza e escovagem de superfícies de moveis	Vórtex - 5 min; 2500 rpm; 10 mL DCM ^b /hexano (1:1, v/v) Extração - ultrassons; 15 min Centrifugação - 15 min; 3500 rpm Purificação - 1 g de Na ₂ SO ₄ Eluição - 5 mL; Acetato de etilo/hexano (1:1, v/v) Concentração - corrente de azoto	GC-MS ^c	1,4	0,5 - 1,2	82 ± 4	-	Liu <i>et al.</i> , 2018
			D5	94.0 - 42,736				1,2		88 ± 6	-	
			D6	68.40 - 8380				1,8		89 ± 3	-	
			L4-L16	3813 - 81 543				0,5 - 1,3		82 ± 7-94 ± 5	-	
	Casas de banho (n=6)		D4	234 - 584				1,4		82 ± 4	-	
			D5	579 - 1534				1,2		88 ± 6	-	
			D6	225 - 521				1,8		89 ± 3	-	
			L4 -L16	1039 - 5964				0,5 - 1,3		82 ± 7-94 ± 5	-	

Exposição humana a siloxanos no ar interior de locais de trabalho, residência e ócio

País	Local	Tempo de amostragem	VMS	Concentração (ng/g)	Amostragem	Extração	Quantificação	LD (ng/g)	LQ (ng/g)	Recuperação (%)	Precisão (CV%)	Referência
China	Dormitórios (n = 42)	-	D4	n.d - 251	Limpeza e escovagem de superfícies de moveis	Vórtex - 5 min; 2500 rpm; 10 mL DCM ^b /hexano (1:1, v/v) Extração - ultrassons; 15 min Centrifugação - 15 min; 3500 rpm Purificação - 1 g de Na ₂ SO ₄ Eluição - 5 mL; Acetato de etilo/hexano (1:1, v/v) Concentração - corrente de azoto	GC-MS ^c	1,4	0,5 - 1,2	82 ± 4	-	Liu <i>et al.</i> , 2018
			D5	12.5 - 444				1,2		88 ± 6	-	
			D6	n.d - 292				1,8		89 ± 3	-	
			L4 -L16	318 - 7204				0,5 - 1,3		82 ± 7-94 ± 5	-	
	Casas (n = 30)		D4	n.d - 383				1,4		82 ± 4	-	
			D5	4.41 - 999				1,2		88 ± 6	-	
			D6	3.04 - 306				1,8		89 ± 3	-	
			L4 -L16	243 - 7300				0,5 - 1,3		82 ± 7-94 ± 5	-	

*Em todos os métodos de extração foi realizada uma peneiração com uma malha de 150/500 µm, quando necessário.

^a SPE – Extração em fase sólida.

^b DCM – diclorometano.

^c GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

^d Membrana de Politetrafluoretileno.

recolhidas em 12 países quanto à concentração de VMS presentes em escritórios, laboratórios e carros, verificando que a diferença de concentração entre países não foi significativa. As amostras recolhidas na Grécia continham as concentrações individuais mais altas, atingindo 24600 ng/g (D5) para os cVMS e 424 (L6) ng/g para os IVMS. Na China, Xu *et al.* (2015) analisou a concentração de siloxanos em instalações industriais e em casas de habitação. Os VMS totais em amostras de pó recolhidas em indústrias foram de 1 a 3 vezes superiores aos encontrados nas casas, atingindo os 50 400 ng/g e os 6 700 000 ng/g, para os cVMS (D4-D6) e IVMS (L5-L16), respetivamente. Os níveis de três siloxanos cíclicos (D4 - D6) e 13 siloxanos lineares (L4 - L16) foram medidos em amostras de poeira recolhidas em barbearias e noutros ambientes, incluindo casas de banho, dormitórios e casas para comparação por Liu *et al.* (2018). Relativamente aos cVMS verificaram que era na barbearia que tinham as concentrações individuais maiores (17 055, 42 736 e 8 380 ng/g para D4, D5 e D6, respetivamente). No caso dos IVMS, as concentrações individuais variaram entre 243 ng/g (casa) e 81 543 ng/g (barbearia). As concentrações totais de IVMS foram 2,2 vezes maiores que as de cVMS (Liu *et al.*, 2018). Um estudo realizado em cabeleireiros na cidade de Hanoi, Vietname, Tran *et al.* (2018) obtiveram concentrações de D4, D5 e D6 que variaram entre 35,3 - 322 ng/g, 96,4 - 760 ng/g e 46,2 - 408 ng/g, respetivamente.

Pela análise dos dados obtidos na literatura, pode-se verificar que a concentração de IVMS é maior do que os cVMS nesta matriz. A alta volatilidade dos cVMS pode justificar a sua presença em maior concentração no ar do que no pó. Por outro lado, os IVMS, de maior peso molecular, como são menos voláteis e mais lipofílicos, tendem a aderir a esta matriz. Apesar da comparação dos valores encontrados em ambientes exteriores, interiores e em pó dar uma perspetiva da distribuição dos VMS em vários ambientes, estes valores podem não ser diretamente comparáveis já que, vários parâmetros podem influenciar ou alterar os valores encontrados, como o método de amostragem utilizado, o método de extração e de quantificação, o tempo de amostragem e as condições atmosféricas em que a análise foi realizada.

2.5. Exposição e toxicidade em mamíferos

A possibilidade da existência de efeitos nocivos/adversos provocados pelos VMS tem sido alvo de estudo por parte da comunidade científica. Estudos de toxicidade direta em humanos são difíceis de realizar devido às restrições éticas, pelo que normalmente se opta por estimar a exposição partindo das fontes e da forma em que a mesma é efetuada (inalação, dérmica, etc). Existem, no entanto, alguns estudos noutros seres vivos que indicam alguns possíveis efeitos adversos dos mesmos. O estudo da toxicidade em animais aquáticos e terrestres é bastante importante para se conhecer melhor o impacto destes compostos químicos.

Para se ter uma análise mais próxima de como os siloxanos podem afetar o ser humano optou-se por centrar a pesquisa em estudos que envolvam a exposição a roedores. Na Tabela 4 estão referidos os trabalhos que envolveram exposição direta destes animais. Pela análise dos estudos recolhidos verifica-se que a exposição continua a siloxanos pode trazer alguns efeitos adversos incluindo, o aumento do tamanho do fígado

(hepatomegalia), problemas ao nível da fertilização e hipertrofia sustentada. Apesar do estudo em mamíferos ser importante e ser um indicador dos problemas que estes compostos trazem, a avaliação dos possíveis efeitos tóxicos destes produtos químicos em seres humanos é fundamental para se perceber a profundidade do problema.

Várias estratégias têm sido implementadas para se verificar a exposição humana por inalação ou digestão de VMS presentes no ar atmosférico, e em pó encontrado em espaços fechados. Diferentes estudos utilizam o conhecimento sobre o volume de ar que um ser humano inala por dia, da concentração de VMS presentes na atmosfera e da quantidade de VMS que é absorvida pelo corpo humano, para estimar essa exposição por inalação a VMS (Gentry *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018).

Tabela 4 - Resumo dos artigos científicos que reportam possível toxicidade dos VMS.

Animal	VMS	Tempo de exposição	Efeito	Referência
Ratos - Fischer 344	D4	Expostos a inalação de vapor durante 28 dias, a 0 (ar ambiente), 7, 20, 60, 180 e 540 ppm por 6 horas / dia, 5 dias por semana.	Não causou efeitos adversos no peso corporal, consumo de alimentos ou parâmetros de análise de urina. Além disso, não houve alterações histopatológicas relacionadas à exposição em nenhum local para nenhum grupo de exposição.	(Klykken <i>et al.</i> , 1999)
Ratos - Fischer 344	HMDS	Expostos a concentrações nominais de vapor de 0, 50, 200, 600, 1500 e 5000 ppm de HMDS, 6 horas por dia, 5 dias por semana, durante 13 semanas.	Não há sinais de toxicidade clínica ou mortalidade relacionados ao tratamento.	(Cassidy <i>et al.</i> , 2001)
Ratos - Fêmea Fischer 344	D4	Expostos por inalação a 0 ppm de D4, 700 ppm de vapores de D4 (6 h/dia; 5 dias/semana) durante um período de 4 semanas.	Produz hepatomegalia, hiperplasia hepática transitória e hipertrofia sustentada	(McKim <i>et al.</i> , 2001)
Ratos - Fischer 344	D5	Expostos por 6 h / dia, 5 dias / semana por 3 meses para atingir concentrações de 0 (30 / sexo / grupo), 26 (20 / sexo / grupo), 46 (20 / sexo / grupo), 86 (20 / sexo / grupo) e 224 (30 / sexo / grupo) ppm D5. Período de recuperação de quatro semanas para observar reversibilidade, persistência,	Aumento da gama glutamil transferase (g-GT) Diminuição da desidrogenase no lactato sérico (LDH) observada em mulheres; Houve um aumento no peso absoluto e/ou relativo do fígado em ratos de ambos os sexos.	(Burns-Naas <i>et al.</i> , 2002)
Ratos - Sprague Dawley; Fischer 344	D4, D5	16 h/dia	D4 resultou num aumento pequeno, mas significativo, no peso uterino úmido, bem como aumentos na altura das células epiteliais luminar e glandular. D5 não possui atividade estrogénica	(Quinn <i>et al.</i> , 2006)
Ratos - Crl:CD® (SD) BR	D4	Expostos por inalação de vapor até 700 ppm de D4 durante a fase geral, a fase ovariana, a fase de fertilização e a fase de implantação do ciclo reprodutivo.	D4 foi associado a reduções nos locais de implantação e tamanho da ninhada nas fases geral e de fertilização, mas não nas fases ovariana ou de implantação	(Meeks <i>et al.</i> , 2007)
Ratos - Sprague Dawley (SD)	D4	-	D4 tem potencial estrogénico comprovado em condições experimentais in vitro e in vivo	(Lee <i>et al.</i> , 2015)
Ratos - Fischer 344	D5	Expostos ao vapor D5 (0, 10, 40, 160 ppm; inalação de corpo inteiro) por 6 h / d, 5 d / sem, por até 104 semanas.	-	(Jean <i>et al.</i> , 2016)

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais e reagentes

Para os ensaios realizados foi necessário preparar uma mistura (“mix”) de siloxanos (500 µg/L) - utilizando os VMS lineares, octametiltrisiloxano (L₃), decametiltetrasiloxano (L₄) e o dodecametiltetrasiloxano (L₅) e cíclicos, hexametilciclotrisiloxano (D₃), octametilcicloetrasiloxano (D₄), decametilciclopentasiloxano (D₅) e dodecametilciclohexasiloxano (D₆), todos obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) com uma pureza maior que 97% - e o padrão interno M4Q (250 µg/L). Para a preparação da mistura de siloxanos e do padrão interno (M4Q) foram utilizadas soluções-mãe a 5 mg/L.

Os solventes utilizados para a extração foram n-hexano, a acetona e o diclorometano (todos da VWR Internacional, Darmstadt, Alemanha). Para a preparação do padrão interno (M4Q) e do mix de siloxanos recorreu-se a microseringas Hamilton (Reno, USA), procedendo-se à sua lavagem a cada utilização. Em primeiro lugar passando em duas soluções distintas de acetona (10 vezes) e em segundo lugar, passando em duas soluções de hexano (10 vezes). A redução de volume dos extratos ocorreu por evaporação do solvente, utilizando-se uma corrente de azoto a 99,9995%, fornecida pela Linde (Maia, Portugal).

Todo o material de vidro não graduado e papel de alumínio utilizado nos ensaios de extração dos siloxanos incluindo, gobelés, funis de separação, frascos de âmbar (12, 40 e 60 mL), pipetas de Pasteur, e vials de injeção do GC-MS (1,5 mL), foram colocados na mufla (Nabertherm, Lilienthal, Germany) a 400 °C durante um mínimo de 4 h antes de serem utilizados, para eliminar possíveis resíduos/contaminantes que possam estar aderidos a estes materiais.

3.2. Preparação e reutilização do sorbente XAD-2

Para a preparação do sorbente XAD-2 Amberlite (Supelco, Bellefonte, USA) usado na amostragem passiva de ar, foram pesados 200 g de sorbente e de seguida, fez-se a sua secagem na mufla a 100 °C, durante 12 h. De seguida, procedeu-se à lavagem do sorbente, utilizando funis de decantação. A um funil de decantação condicionado com lã de vidro junto à torneira foi adicionado o sorbente (200 g) e 200 mL de n-hexano, tendo sido posteriormente agitado à mão durante 10 minutos. Este procedimento foi realizado duas vezes consecutivas. Por fim, secou-se novamente o XAD-2, desta vez numa câmara de fluxo laminar durante a noite. O processo realizado está esquematizado na Figura 3.

No sentido de promover uma metodologia mais sustentável, decidiu-se pela reutilização do sorbente para novas utilizações. Para tal, procedeu-se à sua lavagem, colocando-o num funil de separação preparado com lã de vidro, ao qual se adicionou 200 mL de hexano:diclorometano (1:1, v/v). O funil foi agitado à mão durante 10 minutos e, de seguida, o solvente foi descartado e repetiu-se o processo com solvente novo. Por fim, procedeu-se à sua secagem, deixando o sorbente numa câmara de fluxo laminar durante a noite.

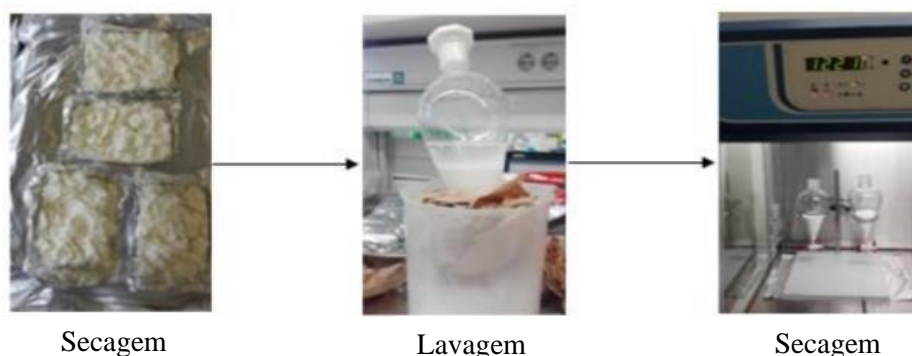


Figura 3 - Procedimento experimental para a preparação do XAD-2 para utilização nos ensaios.

3.3. Ensaio realizados

Para este projeto foram realizados, inicialmente, ensaios preliminares, que consistiram em perceber qual o melhor método para proceder à extração de siloxanos de um sorbente utilizado para amostragem passiva de ar. Nestes ensaios foram testadas duas alternativas, extração por Soxhlet e extração sólido-líquido com funis de separação. Posteriormente selecionou-se o método mais eficiente para a realização dos ensaios experimentais. Após a seleção do método de extração mais adequado, procedeu-se à validação desse mesmo método. Uma vez validado e após a reta de calibração estar construída, foi possível fazer ensaios de campo e analisar várias amostras recolhidas em laboratórios e gabinetes da FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) e numa ETAR (Águas do Centro Litoral).

3.3.1. Ensaio preliminares

Nos ensaios preliminares foram realizados ensaios de recuperação, para perceber o desempenho da extração por Soxhlet e extração com funis de separação, utilizando dois solventes de extração: hexano e acetona:hexano (1:1, v/v). De forma a estudar as variáveis, foram realizados 4 ensaios distintos (ver esquema na Tabela 5). Em primeiro lugar, dois ensaios onde se utilizou extração sólido-líquido (funis de separação) como método de extração, alterando-se os solventes utilizados. Em seguida, realizou-se dois ensaios através de extração por Soxhlet e os respetivos solventes.

Tabela 5 - Descrição dos ensaios preliminares realizados para escolha da melhor metodologia para analisar siloxanos em XAD-2.

Ensaio	Método de extração	Solvente	Soluções					
			LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	
1	Funil de separação	hexano	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	
2	Funil de separação	acetona:hexano (1:1, v/v)	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	
3	Extração Soxhlet	hexano	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	
4	Extração Soxhlet	acetona:hexano (1:1, v/v)	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	

Os ensaios de recuperação (R) foram realizados em triplicado, o que permitiu obter a exatidão de cada um dos métodos. Para a preparação dos ensaios de recuperação R adicionou-se o solvente, o padrão de M4Q, o sorbente (XAD-2) e o mix de siloxanos. Foram ainda realizados dois ensaios, LB (branco do laboratório) e SB (branco da amostra), que irão permitir verificar se porventura ocorreu alguma contaminação, e se essa contaminação é proveniente do sorbente ou do laboratório. Nos ensaios LB e SB, adicionou-se o solvente e o padrão interno M4Q. Para além disso, no SB adicionou-se o sorbente. Ao longo dos ensaios tentou-se minimizar os erros sistemáticos, tendo seguido sempre a mesma metodologia para a preparação das soluções (ver exemplo na Tabela 6, onde também se encontram as quantidades adicionadas em cada caso). O padrão interno M4Q e o mix de siloxanos utilizados foram preparados a partir de soluções-mãe (concentração de 5 mg/L), e, como referido acima, estão a uma concentração de 250 µg/L e 500 µg/L, respetivamente.

Tabela 6 - Modo de preparação das soluções utilizadas em cada ensaio de extração realizado.

Método extração	Ensaio	XAD-2	Solvente	Padrão Interno (M4Q)	Mix de siloxanos
Funil de separação	LB	-	30 mL	150 µL	-
	SB	10 g			-
	R1-R3				150 µL
Soxhlet	LB	-	200 – 250 mL	150 µL	-
	SB	10 g			-
	R1-R3				150 µL

3.3.2. Extração por Soxhlet

Primeiramente, colocou-se a amostra (10 g de XAD-2) dentro do cartucho de papel de filtro e posteriormente, levou-se ao Soxhlet com o solvente de extração escolhido (entre 200 e 250 mL), o padrão interno, M4Q (250 µg/L) e, para os ensaios de recuperação, um padrão mix de siloxanos a 500 µg/L. Para a preparação do LB, adicionou-se entre 200 e 250 mL do solvente e 150 µL do padrão interno M4Q, e para a preparação do SB, adicionou-se entre 200 e 250 mL de solvente, 150 µL do padrão de M4Q e 10 g do sorbente (XAD-2). Para R1, R2 e R3 adicionou-se a cada um, entre 200 e 250 mL de solvente, 150 µL do padrão de M4Q, 10 g do sorbente (XAD-2) e 150 µL de um mix de siloxanos. O Soxhlet permaneceu durante a noite a extrair os compostos de interesse, e no fim, recolheu-se o extrato num balão de vidro de 500 mL. O extrato recolhido foi levado a um evaporador rotativo da Büchi (Flawil, Suíça) para reduzir o volume da amostra, retirando parte do solvente utilizado.

Com a redução de volume, mas ainda contendo os compostos de interesse mais o solvente utilizado, passou-se a solução por uma coluna de vidro com sulfato de magnésio, que permitiu a remoção de água que pudesse estar presente na solução, recolhendo o extrato em frascos âmbar de 12 mL. Posteriormente concentrou-se a solução obtida, utilizando uma corrente de azoto, passando-a para o vial de injeção no

cromatógrafo (vial de 1,5 mL). A passagem de volume de um vial para outro teve como passo intermédio uma lavagem em triplicado com hexano. Por fim, procedeu-se à quantificação dos compostos de interesse através de cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (GC-MS). A Figura 4 ilustra o procedimento experimental realizado para a extração por Soxhlet.



Figura 4 – Esquema do procedimento experimental para a extração de VMS de sorbente XAD-2 através do método de Soxhlet.

3.3.3. Extração sólido-líquido (funis de separação)

Em primeiro lugar, os funis de separação para a extração foram preparados, tendo-se lavado o seu interior com hexano e, posteriormente, de forma a reter o sorbente, colocou-se lã de vidro no fundo do funil. Para a preparação das soluções (Tabela 5) foram utilizados os volumes e massas apresentados na Tabela 6.

Inicialmente começou-se por pesar 10 g de sorbente para o SB e para os ensaios de recuperação a realizar. Depois adicionou-se 30 mL de solvente a todos as amostras (LB, SB e R). De seguida, adicionou-se 150 µL de padrão interno M4Q e 150 µL do Mix de siloxanos com uma microseringa. Após as soluções estarem preparadas, o funil foi agitado manualmente durante 5 minutos e o extrato recolhido em frascos de âmbar de 40 mL. Ao funil de separação, adicionou-se mais 10 mL de solvente e agitou-se novamente durante 5 minutos, recolhendo no fim o extrato para o mesmo frasco. Este processo foi repetido mais uma vez, sendo que no final foram obtidos dois frascos de extrato para cada amostra. Seguidamente, os extratos foram concentrados através de uma corrente de azoto, a qual levou à redução do solvente utilizado e à passagem para um vial de 12 mL. Após mais uma redução de volume com azoto, o extrato foi transferido para o vial a utilizar no cromatógrafo, perfazendo um volume final de 1 mL. A passagem de volume de um vial para outro teve como passo intermédio uma lavagem em triplicado com hexano. Por último, os compostos de interesse foram quantificados através de cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (GC-MS; Varian 240, Palo Alto CA, USA). O processo realizado está representado na Figura 5. Tendo em conta os resultados obtidos para cada ensaio,

concluiu-se que o melhor método para a extração destes compostos foi com os funis de separação, e com a utilização do n-hexano como solvente de extração. Como tal, foi com esse método que se prosseguiu o trabalho e se fez a validação respetiva.

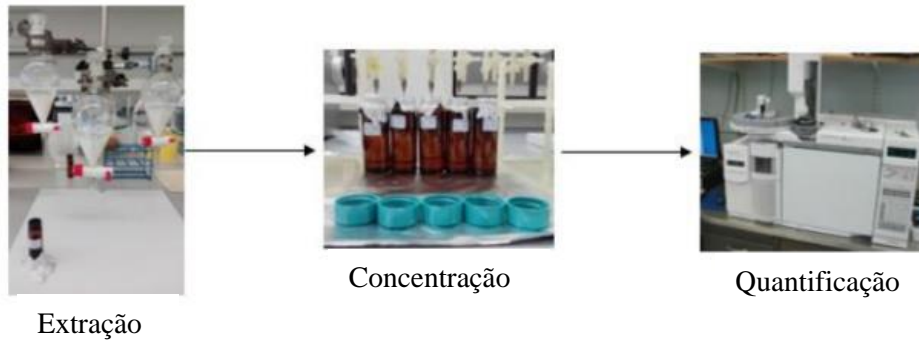


Figura 5 - Procedimento experimental para a extração de siloxanos de amostras de ar passivo recolhidas por XAD-2, utilizando funis de separação.

3.3.4. Validação do método analítico

Para a validação do método, foram realizados testes de recuperação, de precisão intermédia e repetibilidade. No sentido de alargar a robustez do método, a validação foi realizada, inicialmente, a dois níveis de padrão adicionado, no sentido de cobrir uma gama suficientemente alargada de concentrações próximas às das amostras reais. Como se pode ver na Tabela 7, os ensaios 1, 2 e 3 são relativos a uma concentração final de mix de siloxanos de 75 µg/L ($V=150\ \mu\text{L}$), enquanto que os ensaios 4, 5 e 6 são referentes a uma concentração final de mix de siloxanos de 15 µg/L ($V=30\ \mu\text{L}$). Para cada ensaio utilizou-se o mesmo modo de preparação das soluções mencionadas anteriormente (Tabela 6).

Tabela 7 - Descrição dos ensaios realizados para os ensaios de recuperação da extração de siloxanos em hexano, ensaios de repetibilidade e ensaios de precisão intermédia.

Ensaio	Solvente	Volume*	Concentração**	Soluções						
1	hexano	150 µl	75 µg/L	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	-	-
2		150 µl		LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	-	-
3		150 µl		LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
4		30 µl	15 µg/L	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	-	-
5		30 µl		LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	-	-
6		30 µL		LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
7		50 µL	250 µg/L	LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	-	-
8		50 µL		LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	-	-
9		50 µL		LB	SB	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅

*Volume de mix de siloxanos adicionado a cada ensaio de extração.

** Concentração de siloxanos na solução final (1 mL).

Posteriormente a realização destes dois níveis de validação, o último passo para a validação do método analítico foi a utilização do método experimental em amostras reais. As amostras de ar foram recolhidas expondo o sorbente (XAD-2) durante 2 semanas em diversos espaços interiores da FEUP, e numa sala de desidratação de lamas de uma ETAR. Após a análise dos resultados obtidos concluiu-se que, a concentração encontrada nestes locais era elevada e podia ser comparada com concentrações encontradas por outros autores. Tendo em conta as concentrações obtidas nas amostras reais, foi necessário realizar uma validação do método analítico com uma concentração de adição de padrão mais elevada, para perceber se o método é adequado e eficaz para esses níveis encontrados no trabalho de campo. Nesta validação, foram realizados novamente ensaios de recuperação, de precisão intermédia e de repetibilidade (Tabela 7, ensaios 7, 8 e 9). Para estes ensaios foram preparadas novas soluções de M4Q e de mix de siloxanos, com concentrações de 5 mg/L.

3.4. Ensaios de campo

Inicialmente, foram utilizadas duas formas de amostragem, utilizando placas de Petri sem proteção e cilindros metálicos, utilizando as mesmas condições tanto de exposição ao ar como de sorbente utilizado (XAD-2). Estas amostras foram recolhidas para o passo final da validação do método analítico. Para tal, foi colocado um cilindro com 10 g de sorbente (XAD-2) na zona de desidratação das lamas na ETAR e foram colocadas placas de Petri com o sorbente em 4 locais da FEUP. Utilizou-se um tempo de exposição do sorbente de duas semanas, que segundo a literatura é um tempo suficiente para amostragem em recintos fechados (Krogseth *et al.*, 2013b). Mais ainda quando em gabinetes, laboratórios e na ETAR (espaços escolhidos para os ensaios) há uma grande possibilidade de existir libertação abundante destes compostos, pela presença de pessoas e de lamas ativadas dos processos de tratamento, que acumulam os siloxanos que entram no afluente da ETAR (Bletsou *et al.*, 2013).

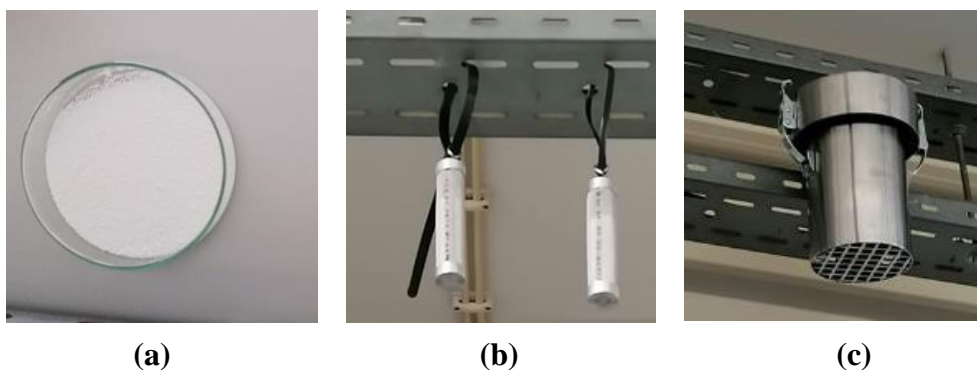


Figura 6 - (a) Placa de Petri; (b) Cilindros metálicos; (c) Cilindros metálicos com cobertura.

Após a validação do método analítico, procedeu-se a uma nova amostragem com o objetivo de comparar 3 técnicas de amostragem diferentes, e compreender qual a melhor para a recolha deste contaminante. Os meios utilizados foram a placa de Petri, o cilindro metálico e um cilindro metálico com uma cobertura metálica. Estes tipos de amostragem estão apresentados na Figura 6.

Apesar das amostras terem sido recolhidas 13 dias após a exposição, não foi possível realizar o procedimento de extração, devido à pandemia atual. Além disso, no início da amostragem, limpou-se o local escolhido para a amostragem, para que no final desta se pudesse recolher o pó que se depositou no local. Esta recolha iria permitir apurar a quantidade de siloxanos que existe nesta matriz. A análise de siloxanos tanto no ar interior como na poeira, permitiria obter uma noção, quanto a exposição humana a este composto, mais próxima da realidade. Após a validação do método de extração, e do conhecimento do melhor método de amostragem para as amostras de ar atmosférico, iria-se proceder à recolha de amostras representativas da concentração de VMS em vários locais com potencial presença significativa de VMS. O plano de amostragem encontra-se detalhado na Tabela 8, mas não se pôde levar a cabo devido às restrições da pandemia.

Tabela 8 - Plano de recolha de amostras nos vários locais para análise de VMS no ar.

Local	n	Tipo de amostragem	Amostrador	Data de amostragem
ETAR	2	Exterior	XAD-2 em cilindros metálicos	30/03 – 13/04
	2	Interior		27/04 – 11/05
FEUP	4	Interior		13/04 – 27/04
				11/05 – 25/05
Telhado (FEUP)	1	Exterior		13/04 – 27/04
				11/05 – 25/05
Cabeleireiro	1	Exterior		30/03 – 13/04
	1	Interior		27/04 – 11/05
Hospital	1	Interior		13/04 – 27/04
				11/05 – 25/05
Casas residenciais	2	Exterior	13/04 – 27/04	
	2	Interior	11/05 – 25/05	

3.5. Método de extração para o pó

Inicialmente, estava definido fazer análises da concentração de VMS em pó, uma vez que esta matriz pode ter um papel importante na distribuição destes contaminantes em ambientes interiores. Chegaram a ser recolhidas umas amostras iniciais num laboratório e num gabinete da FEUP, mas para a sua análise seria necessário validar um método. No entanto, devido às limitações provocadas pela pandemia relativamente a utilização do laboratório apenas foi possível a concretização de testes para a escolha do melhor método através da ajuda preciosa de dois investigadores do LEPABE, Dr. Francisco Sánchez-Soberón e Gabriel Pantuzza.

Para os testes iniciais de escolha do método de extração de pó estava previsto a realização de vários ensaios que permitissem apurar as condições ideais para a extração nesta matriz. Estava previsto ainda verificar qual o melhor solvente de extração (hexano, hexano/diclorometano e hexano/Acetato de etilo), e apurar se a utilização de um filtro antes da concentração da solução influenciava os resultados obtidos. O plano com os ensaios que estavam definidos realizar estão apresentados na Tabela 9. O método seguido foi uma adaptação do utilizado por Tran *et al.* (2015) com ligeiras alterações. O método bem como os ensaios realizados e os resultados obtidos encontram-se apresentados no Anexo 1. Infelizmente, devido a constrangimentos de tempo e de utilização do GC-MS, não foi possível analisar quaisquer amostras de campo.

Tabela 9 - Descrição dos ensaios que estava planeado realizar para escolher o melhor método de extração de VMS em pó.

Ensaio	Solvente	Filtro	Soluções
1	hexano	Sem	SB LB R1 R2 R3
2		Com	
3	hexano/diclorometano	Sem	
4		Com	
5	hexano/acetato de etilo	Sem	
6		Com	

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio preliminares

Inicialmente, foram realizados ensaios preliminares para determinar qual o melhor método de extração de VMS a partir de amostras recolhidas através de um sorbente (XAD-2). Para tal, foram realizados quatro ensaios de recuperação discriminados na seção dos Materiais e métodos. Os resultados obtidos para as recuperações dos diferentes métodos estão apresentados na Tabela A.4 do Anexo 5. Para o método de extração utilizando funis de separação foram obtidas recuperações entre $31\pm 3\%$ (D3) e $83\pm 6\%$ (D4). Relativamente, ao método por Soxhlet foram obtidas recuperações entre -17 ± 5 (D3) e $96\pm 5\%$ (L5). Tendo em conta os resultados obtidos neste estudo, concluiu-se que o melhor método para a extração destes compostos é através de funis de separação. Apesar de as diferenças entre as recuperações dos dois métodos não serem significativas, a utilização dos funis de separação permite ter um método rápido, mais fácil de executar e com menos gastos de solventes orgânicos e de tempo. Analisando os dados obtidos para os dois solventes de extração usados, verificou-se que a utilização de hexano permite obter coeficientes de variação menores. No global, optar pelo método de extração usando funis de separação e hexano permite ter um método exato e preciso para a determinação de VMS em amostras de ar passivo recolhidas por exposição de XAD-2.

As recuperações obtidas neste estudo podem ser comparadas com valores obtidos por outros autores que utilizaram o Soxhlet como método de extração de VMS em amostras de ar. Por exemplo, Ratola *et al.* (2016) obteve uma percentagem de recuperação média de 87% enquanto que Sha *et al.* (2018) alcançou valores mais baixos ($58\pm 25\%$). Relativamente à extração sólido-líquido utilizando funis de separação, Krogseth *et al.* (2013b) obteve recuperações de $78\pm 16\%$ (D4), $110\pm 23\%$ (D5) e $86\pm 29\%$ (D6). Os resultados obtidos neste estudo, utilizando funis de separação podem ser comparados com os obtidos por Krogseth *et al.* (2013b) estando nas mesmas gamas de recuperação, com algumas exceções. Este método permite obter recuperações elevadas que indica que é um método exato. No caso da extração por Soxhlet os valores obtidos não foram tão elevados como os encontrados por Ratola *et al.* (2016), porém são maiores do que os encontrados por Sha *et al.* (2018). Apesar de se obter algumas recuperações elevadas, os valores encontrados podem sugerir que o método não é consistente na sua exatidão quando comparado com a extração com uso dos funis de separação.

4.2. Validação do método de extração (funis de separação)

Após a escolha do método que registou a melhor performance (extração do XAD-2 em funis de separação efetuada com hexano), procedeu-se à validação completa do mesmo. Esta ação permite determinar o desempenho do método, avaliando alguns parâmetros como a precisão (repetibilidade e precisão intermédia), exatidão, limites de deteção e quantificação, especificidade, linearidade e alcance, tendo como objetivo demonstrar que o método é adequado para estimar a concentração de um determinado analito (no caso VMS) na matriz que se pretende estudar (Ravichandran *et al.*, 2010; Alves, 2018). A primeira etapa é a construção das curvas de calibração para cada VMS a analisar, pois estas afetam a sensibilidade, exatidão e precisão do

método experimental (Alves, 2018). Para tal, foram preparadas soluções-padrão de diferentes concentrações para cada VMS e mediram-se diretamente no GC-MS. A partir da resposta instrumental, construiu-se um gráfico da diferença de áreas (Área do pico do composto-alvo/Área do pico do padrão interno em função da massa do composto-alvo (ng)). As retas de calibração obtidas para cada VMS analisado foram realizadas por uma investigadora pertencente ao laboratório, Dra. Idalina Bragança, e estão apresentadas na Figura A.1 do Anexo 2. O cálculo dos limites de deteção (LD) e de quantificação (LQ) estão apresentados no Anexo 3. O LD obtido variou entre 0,007 ng (D6) e 0,0019 ng (D4) no caso dos cVMS. Relativamente aos IVMS, o LD variou entre 0,009 ng (L4) e 0,018 ng (L3). Por outro lado, o LQ obtido para os cVMS variaram entre 0,024 ng (D6) e 0,063 ng (D4). O LQ para os IVMS variou entre 0,0032 ng (L4) e 0,062 ng (L3). A gama de linearidade das retas é de 0,005 ng a 0,6 ng com 10 pontos cada uma. As retas de calibração apresentaram bons coeficientes de determinação (R^2) que variaram entre 0,9965 e 0,9995 no geral.

Inicialmente foram utilizadas as curvas de calibração facultadas pelo laboratório para se ter uma ideia da concentração de VMS nos locais em análise. Depois de obtidos os dados indicativos da presença deste composto na atmosfera dos locais em análise, seria importante construir uma reta de calibração mais apropriada para o caso em concreto. Porém, o problema atual que tem vindo a influenciar o normal funcionamento da FEUP, não permitiu que se pudesse concluir alguns ensaios experimentais para poder consolidar os dados obtidos. Depois de se assegurar que a reta de calibração estaria de acordo com os cinco critérios de qualidade da reta, podemos então calcular os parâmetros de validação necessários. O cálculo das recuperações e dos coeficientes de variação (CV) dos ensaios de recuperação em triplicado estão apresentados no Anexo 4.

Para a validação do método analítico foram realizados 3 ensaios a níveis de adição de padrão diferentes (15 $\mu\text{g/L}$, 75 $\mu\text{g/L}$ e 250 $\mu\text{g/L}$). A Figura 7 apresenta a comparação das recuperações entre as validações para cada VMS. A primeira validação realizada foi a uma concentração de VMS de 75 $\mu\text{g/L}$. As recuperações obtidas para os ensaios 1, 2 e 3 (Tabela 7) encontram-se na Tabela A.5 do Anexo 6. As percentagens de recuperação médias variaram, com algumas exceções, entre 51 \pm 2% e 103 \pm 17% nos ensaios 1 e 2. Relativamente ao ensaio de repetibilidade (ensaio 3), as recuperações médias variaram entre 41 \pm 3% e 72 \pm 5%. Os coeficientes de variação destes ensaios variaram entre 3% e 14%, exceto para o D5 no ensaio 3 que o coeficiente de variação é de 29%. Relativamente a validação efetuada a uma adição de padrão com a concentração de 15 $\mu\text{g/L}$, obtiveram-se recuperações mais baixas, incluindo valores negativos. Estes valores podem ser explicados por se referirem a ensaios com concentrações que se aproximam do LD, e sendo um pico mais pequeno este valor pode ser afetado pelo ruído cromatográfico e por algum efeito-matriz. As recuperações médias variaram entre 21 \pm 69% e 213 \pm 31%. Os dados obtidos para estes ensaios estão apresentados na Tabela 11. Estes resultados podem indicar que o método utilizado não é tão exato nem preciso para concentrações de siloxanos tão baixas.

Tal como já referido anteriormente, e no sentido de abranger uma mais larga gama de concentrações de VMS em amostragens de campo, procedeu-se a uma validação a um nível de adição de padrão de siloxanos mais elevado (250 µg/L). As recuperações obtidas para os diferentes ensaios encontram-se apresentadas na Tabela 12. As recuperações obtidas variaram entre 92±2% e 114±14% (ensaios 7 e 9, Tabela 7), maioritariamente. No ensaio 8, as recuperações variaram entre 46±2% e 176±3%. Pela comparação dos dados obtidos nas 3 validações, pode-se concluir que a exatidão do método bem como a precisão do método é melhor a concentrações de VMS mais elevado, já que se obteve melhores recuperações nos ensaios de recuperação, repetibilidade e de precisão intermédia no global para a validação a 250 µg/L.

ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

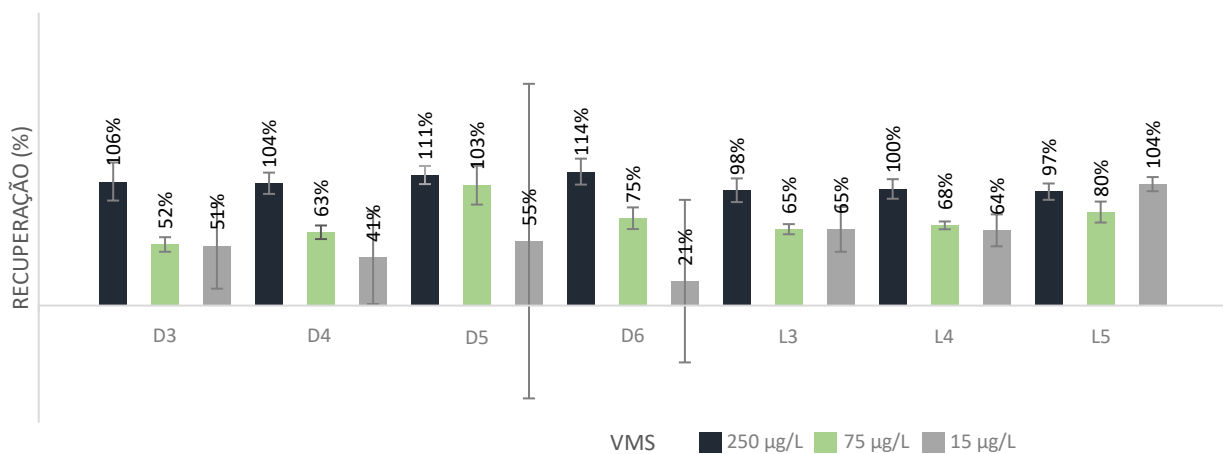


Figura 7 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação médias dos VMS (D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5), respeitantes aos três níveis de adição de padrão (15, 75 e 250 µg/L).

A repetibilidade do método foi averiguada através da realização de um ensaio com 5 ensaios de recuperação e calculando os seus respetivos CV. Os dados obtidos para as três validações encontram-se representados nas Tabelas 10, 11 e 12. Foram obtidos CV para a validação a 75 µg/L, 15 µg/L e 250 µg/L, entre 4% (L3) e 29% (D5), 3% (L4) e 82% (D3), e 2% (L3) e 13% (D3), respetivamente. Relativamente a precisão intermédia, analisou-se o CV dos 3 ensaios de recuperação realizados em dias diferentes. Os CV alcançados para as 3 validações, 75 µg/L, 15 µg/L e 250 µg/L, foi de 6% (L4) e 41% (D6), 25% (L4) e -248% (D5) e, 2% (D6) e 36% (L4), respetivamente. Pelos dados obtidos verifica-se que o método é mais preciso a concentrações mais elevadas, já que se obteve CV mais baixos tanto nos ensaios de repetibilidade como nos ensaios de precisão intermédia.

Tabela 10 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação, dos ensaios realizados, ensaio de repetibilidade e ensaio de precisão intermédia, para uma adição de padrão a uma concentração de Mix de siloxanos de 75 µg/L. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados.

Composto	Ensaio de repetibilidade		Ensaio de precisão intermédia	
	Recuperação média (%)	CV (%)	Recuperação média (%)	CV (%)
D3	41 ± 3%	8%	51%	20%
D4	53 ± 5%	10%	66%	24%
D5	61 ± 18%	29%	72%	38%
D6	53 ± 7%	13%	53%	41%
L3	63 ± 2%	4%	56%	25%
L4	66 ± 2%	3%	70%	6%
L5	72 ± 5%	7%	77%	6%

Tabela 11 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação, dos ensaios realizados, ensaio de repetibilidade e ensaio de precisão intermédia, para uma adição de padrão a uma concentração de Mix de siloxanos de 15 µg/L. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados.

Composto	Ensaio de repetibilidade		Ensaio de precisão intermédia	
	Recuperação média (%)	CV (%)	Recuperação média (%)	CV (%)
D3	64 ± 24%	37%	41 ± 29%	70%
D4	57 ± 8%	13%	29 ± 35%	122%
D5	30 ± 25%	82%	-99 ± 246%	-248%
D6	213 ± 67%	31%	74 ± 122%	166%
L3	93 ± 7%	8%	69 ± 23%	33%
L4	99 ± 3%	3%	77 ± 19%	25%
L5	132 ± 11%	9%	104 ± 27%	26%

Tabela 12 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação, dos ensaios realizados, ensaio de repetibilidade e ensaio de precisão intermédia, para uma adição de padrão a uma concentração de Mix de siloxanos de 250 µg/L. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados.

Composto	Ensaio de repetibilidade		Ensaio de precisão intermédia	
	Recuperação média (%)	CV (%)	Recuperação média (%)	CV (%)
D3	101 ± 13%	13%	100 ± 6%	6%
D4	93 ± 2%	2%	91 ± 14%	15%
D5	94 ± 5%	5%	127 ± 43%	34%
D6	112 ± 5%	4%	114 ± 2%	2%
L3	92 ± 2%	2%	85 ± 19%	22%
L4	92 ± 1%	2%	79 ± 29%	36%
L5	95 ± 2%	2%	117 ± 36%	31%

4.3. Análise e quantificação de amostras recolhidas na ETAR (Águas do Centro Litoral) e na FEUP

Após a validação do método efetuada, procedeu-se à aplicação desse mesmo método a amostras reais que foram recolhidas de dois locais, na FEUP (secretaria, laboratórios E-106 e E-201 e gabinete E-319) e numa ETAR (A₁ e A₂). Para a quantificação foi utilizado o método do padrão interno, que permitiu fazer uma análise no gráfico de Área do pico do composto-alvo/Área do pico do padrão interno em função da massa do composto-alvo (ng). Os dados obtidos para as amostras recolhidas nos dois locais encontram-se na Tabela 13. Para o cálculo da concentração não foi possível estimar o volume de ar, em m³, que esteve em contacto com a amostra pelo que, os dados são apresentados em ng por dia, durante os 14 dias de amostragem.

A concentração de cVMS variaram entre 213 e 20 332 ng/dia de amostra, enquanto que os níveis de IVMS variaram entre 10 e 106 ng/dia, nos quatro locais da FEUP. Relativamente as amostras recolhidas na ETAR, a concentração de cVMS variou entre 38 ng/dia e 3 500 ng/dia. Os IVMS variaram entre 5 ng/dia e 25 ng/g de amostra no mesmo local.

Tabela 13 - Concentração, em ng/dia, de VMS (D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5) em pontos de amostragem de ar interior na FEUP e numa ETAR.

Composto	Concentração (ng/dia)					
	Secretaria	E-106	E-201	E-319	A1	A2
D3	926	3574	213	1 399	38	64
D4	579	2 464	415	1 087	296	268
D5	5 101	3 125	3 120	20 331	3 500	3 026
D6	390	503	385	2 354	131	143
L3	29	76	89	13	6	6
L4	10	106	13	14	19	16
L5	49	46	25	106	16	25

O D5 foi o composto com uma maior concentração em todas as amostras, com valores entre 3 026 e 20 331 ng/dia. A presença de D5 em maior concentração vai ao encontro do obtido na literatura, tendo em conta que, os PCPs são uma das principais fontes de VMS em ambientes interiores e este composto é dos mais usados nas suas formulações químicas (Horii e Kannan, 2019). Além disso, verifica-se que foi o gabinete E-319 onde se encontrou as concentrações mais elevadas de VMS no geral. A concentração obtida poderá justificar-se pelo facto de se tratar de um gabinete relativamente menor que os outros espaços analisados, e de ser um local frequentado por pessoas que usam perfumes, cremes, e outros cosméticos no seu dia-a-dia. O laboratório E-201 é onde se encontram as concentrações mais baixas. Sendo um laboratório onde se analisa a presença de VMS em diversas matrizes incluindo ar, águas residuais e biogás, há um cuidado acrescido na restrição ao uso de produtos que contenham estes compostos, para reduzir a possibilidade de contaminações

externas. Apesar de a concentração na ETAR ser em geral menor do que a encontrada na FEUP, a presença destes compostos é clara e poderá afetar o bem-estar das pessoas que frequentam estes espaços.

4.4. Análise da exposição humana aos siloxanos por inalação (ar) e ingestão (pó)

A exposição dérmica é considerada a via mais importante de exposição humana a VMS (Capela *et al.*, 2016). No entanto, o ar interior de edifícios como casas residências, fábricas de produção de PCPs, cabeleireiros e hospitais, é uma fonte potencial de exposição humana a contaminantes ambientais. A inalação destes compostos pode afetar o bom funcionamento do nosso organismo, nomeadamente do sistema respiratório incluindo o trato respiratório superior e inferior (EPA, 2011). Apesar deste sistema possuir vários mecanismos de defesa, incluindo os cílios da mucosa e a barreira do sangue, os contaminantes ambientes são capazes de se acumular e ultrapassar essas barreiras, dependendo do seu tamanho e propriedades químicas (Kim *et al.*, 2018). Partículas suficientemente finas podem entrar na circulação sanguínea, provocando danos em órgãos e tecidos distais (Kim *et al.*, 2018). É conhecido que a exposição a poluentes em altas concentrações pode afetar as vias áreas. No entanto, a exposição a longo prazo a poluentes em baixa concentração pode levar a efeitos semelhantes (Kampa e Castanas, 2008).

Através da obtenção da concentração de VMS tanto do ar dentro da ETAR como nos vários locais da FEUP, podemos fazer uma análise da exposição humana aos VMS por inalação, para compreender os riscos associados à utilização deste composto em determinados produtos comercializados. Nesta análise foram considerados apenas o D4, D5 e D6, que são os VMS normalmente em maior concentração nas formulações de produtos de consumo e que são, atualmente, os mais investigados quanto ao seu perfil de toxicidade para o ser humano (Dekant e Klauning, 2016). Para o cálculo da exposição humana aos cVMS implementou-se a seguinte equação, que deriva de dois métodos diferentes utilizados por Xu *et al.* (2012) e por Gentry *et al.* (2017):

$$E_{inalação}(\text{mg}/\text{dia}/\text{kg}) = \frac{C_{ar} \times V_{ar} \times F_{absorção}}{P} \quad (1)$$

em que, C_{ar} é a concentração de cVMS presente no ar interior dos edifícios, V_{ar} é o volume de ar inalado por um ser humano, o $F_{absorção}$ é quantidade de composto que é absorvido pelo sistema e P o peso corporal médio. Os dados de volume inalado e de peso corporal considerados estão apresentados na Tabela 14. Para este estudo, apesar da faixa etária dos frequentadores destes espaços variar entre 17 e 70 anos, foi considerada a presença de pessoas de todas as idades. Esta estimativa irá permitir averiguar a exposição de pessoas de várias faixas etárias que frequentem outros espaços onde a presença de VMS é, também ela significativa.

Tendo em conta a anatomia e a fisiologia do sistema respiratório, a concentração da dose inicial (quantidade de poluente inalado) é maior do que aquele que entra no corpo humano e é encontrado tanto nas regiões superiores do trato respiratório como nos pulmões (dose interna), pelo que temos de considerar a taxa

de absorção destes compostos no nosso organismo (EPA, 2011). Um estudo realizado por Utell (1998) concluiu que em 8 indivíduos que se submeteram à experiência, a média de absorção do D4 foi de apenas 12%. A concentração obtida nestes locais, diz respeito a ng por dia de amostragem. Para o cálculo da exposição é essencial a conversão dos valores alcançados para ng/m^3 . Não podendo ter uma noção real do volume de ar que esteve em contato com a amostra, é necessário fazer uma estimativa.

Tabela 14 - Dados de volume de ar médio inalado (m^3/dia) e peso corporal (kg) considerado para os cálculos.

Faixa etária	Média (m^3/dia)	Média (kg)
0 mês até 1 ano	4,40	6,83
1 ano até 11 anos	9,75	18,45
11 anos até 16 anos	15,20	56,80
16 anos até 61 anos	15,94	79,56
61 anos até 81 anos	13,10	79,50

Um estudo realizado por Li *et al.* (2020) determinou, através de uma calibração, a taxa de absorção (R) em amostras passivas usando o Tenax TA como sorbente. Para isso, realizaram amostragens passivas e ativas em simultâneo. Tendo em conta que, as propriedades do Tenax TA podem ser comparadas as do XAD-2, considerou-se que a taxa de absorção seria idêntica. Sabendo a massa de VMS, a taxa de absorção e o tempo de amostragem, utilizou-se a fórmula (2) para realizar a conversão. Os dados obtidos para a concentração de D4, D5 e D6 nos dois locais estão apresentados na Tabela 15.

$$C_{ar}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{M(\text{mg})}{R(\text{mL}/\text{min}) \times t(\text{min})} \quad (2)$$

em que, C_{ar} é a concentração de cVMS em mg/m^3 , M (mg) é a massa de cVMS obtida, R (mL/min) é a taxa de absorção ao sorbente e t (min) o tempo de exposição do sorbente ao ar.

Tabela 15 - Concentração de D4, D5 e D6 em ng/m^3 no ar interior de vários locais da FEUP e numa ETAR.

Composto	Concentração (mg/m^3)					
	Secretaria	E-106	E-201	E-319	A1	A2
D4	1,91	8,15	1,37	3,59	0,98	0,89
D5	19,68	12,06	12,04	78,44	13,50	11,67
D6	2,71	3,49	2,67	16,35	0,91	1,00

Seguidamente, realizou-se o cálculo da exposição humana por inalação de cVMS. Os dados obtidos para a exposição, em $\text{mg}/\text{dia}/\text{kg}$, estão apresentados da Figura 8.a até à 8.e. Através da análise dos dados obtidos, verifica-se que há uma maior exposição, globalmente, a estes compostos no Gabinete E-319 da FEUP, onde a exposição variou entre 0,071 $\text{mg}/\text{dia}/\text{kg}$ de D4 e 6,068 $\text{mg}/\text{dia}/\text{kg}$ de D5. Pelo contrário, é no laboratório E-201 onde se encontra a exposição mais baixa obtida na FEUP, que vai de encontro ao esperado já que medidas são tomadas, incluindo a não utilização de produtos de higiene pessoal (como cremes, perfumes, etc.),

para que não provoque efeitos significativos nos ensaios realizados. Neste laboratório a exposição variou entre 0,027 e 0,937 mg/dia/kg. Comparando os dados obtidos na FEUP com os obtidos na ETAR, verifica-se que a exposição na ETAR é menor. Estes dados são sustentados pela volatilidade dos cVMS, e pelo facto do local da ETAR onde a amostra foi colocada ter um maior volume e ter frequentemente os porões de entrada abertos, permitindo uma melhor ventilação. A análise da exposição por faixas etárias permitiu verificar que as crianças entre 0 e 11 anos são os que estão mais expostos a estes compostos. A exposição na faixa entre os 0 e 1 ano variou entre 0,068 e 6,068 mg/dia/kg nos vários locais.

Na literatura ainda são alguns os estudos que estimam a exposição humana a este tipo de compostos em espaços interiores. Pieri *et al.* (2013) verificou o nível de exposição a VMS em dois países (Reino Unido e Itália), com exposições de 1875 µg/dia (adultos) e 3188 µg/dia (crianças) e de 1563 µg/dia (adultos) e 1261 µg/dia (crianças), respetivamente. Tran *et al.* (2017) estimou a exposição humana a VMS para vários grupos etários com base no estudo da concentração destes compostos em diferentes locais (incluindo laboratórios e gabinetes). A dose de exposição entre os bebés, crianças, adolescentes e adultos variou entre 27,7 e 991 ng/kg(peso corporal).dia. Tran *et al.* (2018) estudou a exposição média, do homem e da mulher, a cVMS por ingestão de pó e por inalação de ar interior. Este estudo conclui que a mulher está exposta a uma quantidade superior quando comparado com o homem, sendo que a exposição variou entre 18,1 ng/kg(peso corporal).dia (D6) e 42,7 ng/kg(peso corporal).dia (D5) no caso do homem, e 23,3 ng/kg(peso corporal).dia e 55 ng/kg(peso corporal).dia (D5) no caso da mulher. Pela análise dos dados obtidos verificou-se que os resultados obtidos neste estudo para a exposição humana a siloxanos é comparativamente maior do que aquela encontrada por Tran *et al.* (2017) e por Tran *et al.* (2018), estes resultados podem estar negativamente influenciados pela estimativa realizada relativamente a taxa de absorção dos VMS ao sorbente.

Apesar de não ter sido possível a extração das amostras de pó recolhidas na FEUP, a análise da exposição humana por ingestão da mesma é importante para que se tenha uma noção mais real do contacto humano aos VMS em espaços fechado, como espaços laborais. Uma análise da exposição por ingestão de VMS poderia ser feita através dos métodos utilizados por Xu *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2018),

$$E_{ingestão} = \frac{C_{pó} \times R_{pó} \times F_{absorção}}{P_{corporal}} \quad (3)$$

em que, $E_{ingestão}$ é a ingestão de pó em mg/dia/kg, $C_{pó}$ a concentração de VMS no pó do local da análise, $R_{pó}$ é a taxa de absorção ao sorbente, o $F_{absorção}$ é quantidade de composto que é absorvido pelo sistema e P o peso corporal das pessoas que frequentas os espaços do estudo. Existem vários estudos na literatura que realizam uma estimativa da exposição de pó tanto por inalação como por ingestão (Lu *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2012; Tran *et al.*, 2015; Tran *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018).

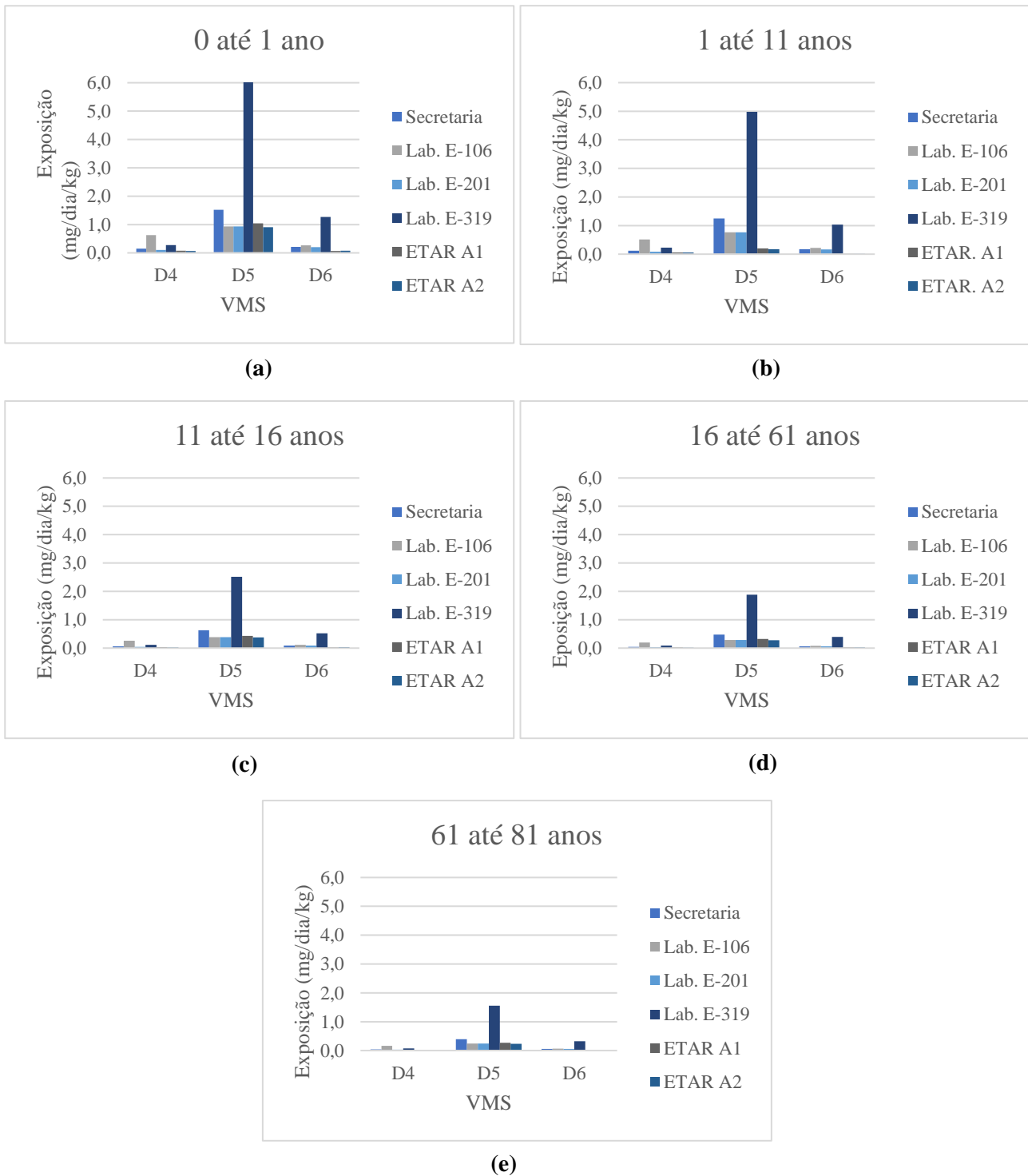


Figura 8 - Valores obtidos para a estimativa da exposição humana através de inalação a D4, D5 e D6 em vários locais da FEUP e numa ETAR, de acordo com a faixa etária. (a) 0 a 1 ano; (b) 1 até 11 anos; (c) 11 até 16 anos; (d) 16 até 61 anos; (e) 61 até 81 anos.

5. Conclusões

O principal objetivo desta dissertação foi validar e testar o desempenho de um método de extração de VMS quando aplicado a amostras passivas de ar. A crescente presença destes compostos em várias matrizes ambientais tem gerado preocupação devido às suas propriedades potencialmente nocivas e que poderão implicar problemas para a saúde humana.

Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares para avaliar o desempenho de dois métodos de extração: extração por Soxhlet e extração sólido-líquido usando funis de separação, e verificar o melhor solvente a ser utilizado na extração, tendo sido comparados o hexano e hexano: acetona (1:1, v/v). Concluiu-se que a extração do XAD-2 através da utilização de funis de separação e do hexano como solvente de extração era relativamente melhor, pelo que esta foi a opção escolhida para prosseguir para a validação.

Após a escolha do método mais adequada procedeu-se a sua validação. Para a validação do método foram realizados ensaios de exatidão (através do cálculo da percentagem de recuperação), de precisão intermédia e repetibilidade. A recuperação variou entre $93\pm 2\%$ (D4) e $98\pm 10\%$ (L3), enquanto que relativamente à repetibilidade e à precisão intermédia se obtiveram coeficientes de variação entre 2% (L3) e 29% (D5) e, 2% (D6) e 41% (D6), respetivamente. O método analítico selecionado foi, posteriormente, implementado em amostras reais como o último passo da validação. As amostras foram recolhidas em 4 locais da FEUP e na zona de desidratação das lamelas da ETAR. Pela análise dos dados, concluiu-se que foi no gabinete E-319 onde se obteve as maiores concentrações, e que o VMS em maior quantidade foi o D5 (20 331 ng/dia). Verificou-se ainda que, a concentração de VMS na ETAR era relativamente menor do que aquela encontrada nos diversos locais da FEUP. O estudo de exposição humana permitiu concluir que há uma maior exposição, globalmente, a estes compostos no gabinete E-319 da FEUP, onde a exposição variou entre 0,071 mg/dia/kg de D4 e 6,068 mg/dia/kg de D5. Além disso, verificou-se que as crianças entre 0 e 11 anos são as que estão mais expostas a estes compostos, atingindo 6,068 mg/dia/kg nos vários locais.

Posteriormente, estava planeado utilizar o método para uma análise da distribuição de VMS em vários locais, incluindo a FEUP, uma ETAR, um cabeleireiro, um hospital e casas residenciais. Todavia, as medidas implementadas pela FEUP para o combate ao Covid-19, fez com que não fosse possível a realização desta parte experimental.

6. Sugestões de Trabalho Futuro

A presença de siloxanos na atmosfera de várias partes do mundo tem vindo a ser um grande foco de estudo por parte da comunidade científica. Com este projeto pudemos analisar dois métodos diferentes de extração de amostras de XAD-2 usadas para amostragem passiva de ar e verificar qual o que tem melhor desempenho para o nosso caso específico. No futuro, seria necessário realizar a comparação dos tipos de amostragem (placas de Petri, cilindro metálico e cilindro com cobertura metálica) para que o método seja melhor globalmente e mais abrangente. Além disso, utilizar o método validado para estudar a distribuição de VMS nos vários locais a analisar (incluindo cabeleireiro, hospital e casas residenciais) para se perceber a sua presença nestes locais com elevado número de frequentadores.

Os níveis de VMS encontrados nesta Dissertação e nos vários artigos encontrados na literatura, mostram a elevada concentração destes compostos presente em espaços interiores. Estes dados demonstraram que é fundamental realizar novos estudos, em ambientes e condições ambientais distintas, e em diferentes matrizes de estudo, e com uma frequência mais regular, para se perceber qual a fonte de VMS nestes espaços, como é que estes se comportam e que efeito provocam na saúde humana. Atualmente, são poucos os estudos sobre a exposição humana por inalação ou por ingestão deste tipo de compostos. Futuramente, é essencial realizar mais estudos sobre a exposição a que o ser humano está sujeito em espaços fechados, nomeadamente áreas de trabalho com uso substancial de produtos com VMS, que pode afetar a saúde dos trabalhadores a curto e/ou longo prazo.

Com a crescente elaboração e fabrico de produtos que contêm siloxanos nas suas formulações e com a confirmação por parte de alguns autores de que, este composto pode ser nocivo para o ser humano (incluindo a entrada em vigor este ano de legislação restritiva de alguns VMS em formulações de certos produtos de cuidado pessoal), o futuro passa por criar estratégias que permitam obter uma confirmação de que essa é uma realidade concreta. Apesar destes compostos poderem ser degradados de forma natural, a sua presença na atmosfera é notória, pelo que seria de interesse público a criação de estratégias que permitissem a eliminação destes compostos, como por exemplo a redução da sua presença em formulações de produtos de cuidado pessoal e industrial, encontrando alternativas sustentáveis para o uso do dimeticone e do ciclometicone, sem que haja perdas de propriedades e qualidades.

Bibliografia

- Ahrens, L., Harner, T. e Shoeib, M. (2014) 'Temporal Variations of Cyclic and Linear Volatile Methylsiloxanes in the Atmosphere Using Passive Samplers and High-Volume Air Samplers', *Environmental science & Technology*, 48, pp. 9374–9381. doi: 10.1021/es502081j
- Alton, M. W. e Browne, E. C. (2020) 'Atmospheric chemistry of volatile methyl siloxanes: kinetics and products of oxidation by OH radicals and Cl atoms', *Environmental Science & Technology*, 54(10), pp. 5992–5999. doi: 10.1021/acs.est.0c01368.
- Alves, A. (2018) *Apontamentos de Métodos Instrumentais de Análise*.
- Barroso, P. J., Santos J. L., Martín, J., Aparicio, I. e Alonso, E. (2019) 'Emerging contaminants in the atmosphere: Analysis, occurrence and future challenges', *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 49(2), pp. 104–171. doi: 10.1080/10643389.2018.1540761.
- Bletsou, A. A., Asimakopoulos, A. G., Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S. e Kannan, K. (2013) 'Mass Loading and Fate of Linear and Cyclic Siloxanes in a Wastewater Treatment Plant in Greece', *Environmental Science & Technology*, 47(4), pp. 1824–1832. doi: 10.1021/es304369b.
- Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H.M. e Marto, J. (2019) 'A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review', *Journal of Cleaner Production*. 225, pp. 270–290. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.255.
- Burns-Naas, L. A., Meeks, R. G., Kolesar, G. B., Mast, R. W., Elwell, M. R., Hardisty, J. F. e Thevenaz, P. (2002) 'Inhalation Toxicology of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) Following a 3-Month Nose-Only Exposure in Fischer 344 Rats', *International Journal of Toxicology*, 21(1), pp. 39–53. doi: 10.1080/10915810252826000.
- Buser, A. M., Kierkegaard, A., Bogdal, C., MacLeod, M. Scheringer, M. e Hungerbughler, K. (2013) 'Concentrations in Ambient Air and Emissions of Cyclic Volatile Methylsiloxanes in Zurich, Switzerland', *Environmental Science & Technology*, 47(13), pp. 7045–7051. doi: 10.1021/es3046586.
- Capela, D., Alves, A., Homem, V. e Santos, L. (2016) 'From the shop to the drain — Volatile methylsiloxanes in cosmetics and personal care products', *Environment International*. Elsevier Ltd, 92–93, pp. 50–62. doi: 10.1016/j.envint.2016.03.016.
- Cassidy, S. L., Dotti, A., Kolesar, G. B., Dochterman, L. W., Meeks, R. G. e Chevalier, H. J. (2001) 'Hexamethyldisiloxane: A 13-Week Subchronic Whole-Body Vapor Inhalation Toxicity Study in Fischer 344 Rats', *International Journal of Toxicology*, 20(6), pp. 391–399. doi: 10.1080/109158101753333677.
- Chainet, F., Lienemann, C., Courtiade, M., Ponthus, J. e Donard, O. F. X. (2011) 'Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review', *J. Anal. At. Spectrom.* 26(1), pp. 30–51. doi: 10.1039/C0JA00152J.

- Cincinelli, A., Martellini, T., Amore, A., Dei, L., Marrazza, G., Carreti, E., Belosi, F., Ravegnani, F. e Leva, P. (2016) ‘Measurement of volatile organic compounds (VOCs) in libraries and archives in Florence (Italy)’, *Science of The Total Environment*. 572, pp. 333–339. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.201.
- Committee for Risk Assessment (RAC) Committee for Socio-economic Analysis (SEAC) (2019). Disponível em: <http://echa.europa.eu/web/guest/restrictions-under-consideration> (Acedido: 6 Janeiro 2020).
- Companiononi-Damas, E. Y., Santos, F. J. e Galceran, M. T. (2014) ‘Linear and cyclic methylsiloxanes in air by concurrent solvent recondensation–large volume injection–gas chromatography–mass spectrometry’, *Talanta*. 118, pp. 245–252. doi: 10.1016/j.talanta.2013.10.020.
- Dekant, W. e Klaunig, J. E. (2016) ‘Toxicology of decamethylcyclopentasiloxane (D5)’, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 74, pp. S67–S76. doi: 10.1016/j.yrtph.2015.06.011.
- Dodson, R. E., Bessonneau, V., Udesky, J. O., Nishioka, M., McCauley, M. e Rudel, R. A. (2019) ‘Passive indoor air sampling for consumer product chemicals: a field evaluation study’, *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 29(1), pp. 95–108. doi: 10.1038/s41370-018-0070-9.
- Dudzina, T., Goetz, N. e Bogdal, C. (2014) ‘Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment’, *Environment International*. 62, pp. 86–94. doi: 10.1016/j.envint.2013.10.002.
- Epa, U. (2011) ‘Exposure Factors Handbook, 2011 Edition’, (Setembro), p. xv. Disponível em: www.epa.gov.
- EUR-Lex - 32018R0035 - EN - EUR-Lex (2019) EUR-Lex. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.006.01.0045.01.ENG (Acedido: 6 Janeiro 2020).
- Fromme, H., Witte, M., Fembacher, L., Gruber, L., Hagl, T., Smolic S., Fiedler, D., Sysoltseva, M. e Schober, W. (2019) ‘Siloxane in baking moulds , emission to indoor air and migration to food during baking with an electric oven’, *Environment International*. pp. 145–152. doi: 10.1016/j.envint.2019.01.081.
- Gaj, K. e Pakuluk, A. (2015) ‘Volatile Methyl Siloxanes as Potential Hazardous Air Pollutants’, 24(3), pp. 937–943. doi: 10.15244/pjoes/34668.
- Gallego, E., Perales, J. F., Roca, F. J., Guardino, X. e Gadea, E. (2017) ‘Volatile methyl siloxanes (VMS) concentrations in outdoor air of several Catalan urban areas’, *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 155, pp. 108–118. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.02.013.
- Gentry, R., Franzen, A., Landingham, C. V., Greene, T. e Plotzke. (2017) ‘A global human health risk assessment for octamethylcyclotetrasiloxane (D 4)’, *Toxicology Letters*. 279 (November 2016), pp. 23–41. doi: 10.1016/j.toxlet.2017.05.019.
- Genualdi, S., Harner, T., Cheng, Y., MacLeod, M., M. Hanses, K., Egmond, R., Shoeib, M. e Lee, S. (2011)

‘Global Distribution of Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes in Air’, *Environmental Science & Technology*, 45(8), pp. 3349–3354. doi: 10.1021/es200301j.

Hoang, T., Castorina, R., Gaspar, F., Maddalena, R., Jenkins, P. L., Zang, Q., McKone, T. E., Benfenati, E., Shi, A. Y. e Bradman, A. (2016) ‘VOC exposures in California early childhood education environments’, *Indoor Air*, 27(3), pp. 609–621. doi: 10.1111/ina.12340.

Horii, Y. e Kannan, K. (2008) ‘Survey of Organosilicone Compounds, Including Cyclic and Linear Siloxanes, in Personal-Care and Household Products’, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(4), pp. 701–710. doi: 10.1007/s00244-008-9172-z.

Horii, Y. e Kannan, K. (2019) ‘Main Uses and Environmental Emissions of Volatile Methylsiloxanes’, in. doi: 10.1007/698_2019_375.

Hübschmann, H.-J. (2009) *Handbook of GC/MS: fundamentals and applications*. Wiley-VCH. Disponível em: <https://books.google.pt/books?id=xnWgluM94TEC&printsec=frontcover&dq=GC-MS&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwi0n-DEp7HiAhXN0eAKHQdjBPMQ6AEIKTAA#v=onepage&q&f=false> (Acedido a: 22 Maio 2019).

Hussain, S. Z. e Maqbool, K. (2014) ‘GC-MS: Principle, Technique and its application in Food Science’, *Int J Curr Sci*, 13, pp. 116–126.

Jadhav, D., Rekha, B. N., Gogate, P. R. e Rathod, V. K. (2009) ‘Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction’, *Journal of Food Engineering*. 93(4), pp. 421–426. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.02.007.

Janecek, N. J., Hansen, K. M. e Stanier, C. O. (2017) ‘Comprehensive atmospheric modeling of reactive cyclic siloxanes and their oxidation products’, *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH, 17(13), pp. 8357–8370. doi: 10.5194/acp-17-8357-2017.

Jardim, I. (2010) *Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas Resumo*. Disponível em: <http://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v2n1a2.pdf> (Acedido a: 22 Maio 2019).

Jean, P. A., Plotzke, K. P. e Scialli, A. R. (2016) ‘Chronic toxicity and oncogenicity of decamethylcyclopentasiloxane in the Fischer 344 Rat’, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 74, pp. S57–S66. doi: 10.1016/j.yrtph.2015.06.014.

Kampa, M. e Castanas, E. (2008) ‘Human health effects of air pollution’, *Environmental Pollution*, 151(2), pp. 362–367. doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.012.

Katsoyiannis, A., Anda, E. E., Cincinelli, A., Martellini, T., Leva, P., Goetsch, A., Sandanger, T. M. e Huber, S. (2014) ‘Indoor air characterization of various microenvironments in the Arctic. The case of Tromsø,

- Norway’, *Environmental Research*. 134, pp. 1–7. doi: 10.1016/j.envres.2014.06.011.
- Kierkegaard, A. e McLachlan, M. S. (2013) ‘Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in air at a regional background site in Sweden’, *Atmospheric Environment*. 80, pp. 322–329. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.08.001.
- Kierkegaard, A., Bignert, A. e McLachlan, M. S. (2013) ‘Cyclic volatile methylsiloxanes in fish from the Baltic Sea’, *Chemosphere*. 93(5), pp. 774–778. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.10.048.
- Kierkegaard, A. e McLachlan, M. S. (2010) ‘Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges’, *Journal of Chromatography A*. 1217(21), pp. 3557–3560. doi: 10.1016/j.chroma.2010.03.045.
- Kim, D., Chen, Z., Zhou, L. e Huang, S. (2018) ‘Air pollutants and early origins of respiratory diseases’, *Chronic Diseases and Translational Medicine*. 4(2), pp. 75–94. doi: 10.1016/j.cdtm.2018.03.003.
- Klykken, P. C., Galbraith, T. W., Kolesar, G. B., Jean, P. A., Woolhiser, M. R., Elwell, M. R., Burns-Naas, L. A., Mast, R. W., McCay, J. A., White jr, K. L e Munson, A. E. (1999) ‘TOXICOLOGY AND HUMORAL IMMUNITY ASSESSMENT OF’, 22(4).
- Krogseth, I. S., Kierkegaard, A., McLachlan, M. S., Breivik, K., Hansen, K. M. e Schlabach, M. (2013a) ‘Occurrence and Seasonality of Cyclic Volatile Methyl Siloxanes in Arctic Air’, *Environmental Science & Technology*, 47(1), pp. 502–509. doi: 10.1021/es3040208.
- Krogseth, I. S., Zhang, X., Lei, Y. D., Wania, F. e Breivik, K. (2013b) ‘Calibration and Application of a Passive Air Sampler (XAD-PAS) for Volatile Methyl Siloxanes’, *Environmental Science & Technology*, 47(9), pp. 4463–4470. doi: 10.1021/es400427h.
- Lassen, C., Libak, H., Mikkelsen, S. H. e Maag, J. (2005) ‘Siloxanes - Consumption , Toxicity and Alternatives’, *DANISH MINISTRY OF THE ENVIRONMENT Environmental Project No. 1031 2005 Miljøprojekt*, (1031), pp. 1–111.
- Lee, D., Ahn, C., Na, B. e Jeung, E. (2015) ‘Induction of the estrogenic marker calbindin-D9k by octamethylcyclotetrasiloxane’, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(11), pp. 14610–14625. doi: 10.3390/ijerph121114610.
- Lee, S.-Y., Lee, S., Choi, M., Kannan, K. e Moon, H. (2018) ‘An optimized method for the analysis of cyclic and linear siloxanes and their distribution in surface and core sediments from industrialized bays in Korea’, *Environmental Pollution*, 236, pp. 111–118. doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.051.
- Lepisto, C. (2018) *Europe bans two cosmetic ingredients you didn’t know are hazardous | TreeHugger*. Disponível em: <https://www.treehugger.com/organic-beauty/europe-bans-two-cosmetic-ingredients-you-didnt-know-are-hazardous.html> (Acedido a: 6 Março 2019).

- Li, Q., Wang, X., *et al.* (2020) ‘Tube-type passive sampling of cyclic volatile methyl siloxanes (cVMSs) and benzene series simultaneously in indoor air: uptake rate determination and field application’, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(4), pp. 973–980. doi: 10.1039/C9EM00445A.
- Liu, N., Xu, L. e Cai, Y. (2018) ‘Methyl siloxanes in barbershops and residence indoor dust and the implication for human exposures’, *Science of The Total Environment*. 618, pp. 1324–1330. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.250.
- Lu, Y., Yuan, T., Yun, S. H., Wang, W., Wu, Q. e Kannan, K. (2010) ‘Occurrence of Cyclic and Linear Siloxanes in Indoor Dust from China, and Implications for Human Exposures’, *Environmental Science & Technology*, 44(16), pp. 6081–6087. doi: 10.1021/es101368n.
- McKim, J. M., Kolesar, G., Jean, P., Meeker, L. S., Wilga, P., Schoonhoven, R., Swenberg, J. A., Goodman, J. I., Gallavan, R. H. e Meekes, R. (2001) ‘Repeated Inhalation Exposure to Octamethylcyclotetrasiloxane Produces Hepatomegaly, Transient Hepatic Hyperplasia, and Sustained Hypertrophy in Female Fischer 344 Rats in a Manner Similar to Phenobarbital’, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 172(2), pp. 83–92. doi: 10.1006/taap.2000.9110.
- McLachlan, M. S. (2018) ‘Atmospheric Fate of Volatile Methyl Siloxanes’, in *The handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–19. doi: 10.1007/698_2018_371.
- Meeks, R. G., Stump, D. G., Siddiqui, W. H., Holson, J. F., Plotzke, K. P. e Reynolds, V. L. (2007) ‘An inhalation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in female rats using multiple and single day exposure regimens’, *Reproductive Toxicology*. Pergamon, 23(2), pp. 192–201. doi: 10.1016/j.reprotox.2006.12.005.
- Mojsiewicz-pie, K., Jamrógiewicz, M., Szymkowska, K. e Krenczkowska, D. (2016) ‘Direct Human Contact with Siloxanes (Silicones) – Safety or Risk Part 1 . Characteristics of Siloxanes (Silicones)’, 7(May 2016). doi: 10.3389/fphar.2016.00132.
- Mojsiewicz-Pieńkowska, K. e Krenczkowska, D. (2018) ‘Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications’, *Chemosphere*, 191, pp. 204–217. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.045.
- Montiel, M. C., Máximo, F., Serrano-Arnaldos, M., Ortega-Requena, S., Murcia, M. D. e Bastida, J. (2019) ‘Biocatalytic solutions to cyclomethicones problem in cosmetics’, *Engineering in Life Sciences*, 19(5), pp. 370–388. doi: 10.1002/elsc.201800194.
- Pieri, F., Katsoyiannis, A., Martellini, T., Hughes, D., Jones, K. C. e Cincinelli A. (2013) ‘Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization’, *Environment International*. 59, pp. 363–371. doi: 10.1016/j.envint.2013.06.006.

- Quinn, A. L., Regan, J. M., Tobin, J. M., Marinik, B. J., McMahon, J. M., McNett, D. A., Sushynski, C. M., Crofoot, S. D., Jean, P. A. e Plotzke, K. P. (2006) 'In Vitro and In Vivo Evaluation of the Estrogenic, Androgenic, and Progestagenic Potential of Two Cyclic Siloxanes', *Toxicological Sciences*, 96(1), pp. 145–153. doi: 10.1093/toxsci/kfl185.
- Ramos, S., Silva, A., Homem, V., Cincinelli, A., Santos, L., Alves, A. e Ratola, N.. (2016) 'Analytical Methods Solvent-saving approaches for the extraction of siloxanes from pine needles , soils and passive air', *Analytical Methods*. 8, pp. 5378–5387. doi: 10.1039/C6AY00506C.
- Ratola, N., Ramos, S., Homem, V., Silva, J. A., Jiménez-Guerrero P., Amigo, J. M., Santos, L. e Alves, A. (2016) 'Using air , soil and vegetation to assess the environmental behaviour of siloxanes', 23, pp. 3273–3284. doi: 10.1007/s11356-015-5574-4.
- Rauert, C., Shoieb, M., Schuster, J. K., Eng, A. e Harner, T. (2018) 'Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network', *Environmental Pollution*. 238, pp. 94–102. doi: 10.1016/j.envpol.2018.03.017.
- Ravichandran, V., Shalini, S., Sundram, K. M. e Rajak, H. (2010) 'Validation of analytical methods - Strategies & importance International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences', *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2(3), pp. 18–22.
- Ru, C. e Ku, K. (2015) 'Environmental Chemistry of Organosiloxanes', *Chemical Reviews*, 115, pp. 466–524.
- Sarwar, G., Corsi, R., Kimura, Y., Allen, D. e Weschler, C. J. (2002) 'Hydroxyl radicals in indoor environments', *Atmospheric Environment*, 36(24), pp. 3973–3988. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00278-9.
- Sha, B., Dahlberg, A., Wiberg, K. e Ahrens, L. (2018) 'Fluorotelomer alcohols (FTOHs), brominated flame retardants (BFRs), organophosphorus flame retardants (OPFRs) and cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS) in indoor air from occupational and home environments', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 241, pp. 319–330. doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.032.
- Sigma-Aldrich (1997) *Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent*. Disponível em: www.sigma-aldrich.com (Acedido a: 17 Janeiro 2020).
- Silicones and Siloxanes Market Share, Size, Growth and Forecast 2018-2023* (2019) *imarc*. Disponível em: <https://www.imarcgroup.com/silicone-siloxane-market> (Acedido a: 6 Janeiro 2020).
- Tran, T. M., Le, H. T., Vu, N. D, Dang, G. H. M., Minh, T. B. e Kannan, K. (2017) 'Cyclic and linear siloxanes in indoor air from several northern cities in Vietnam: Levels, spatial distribution and human exposure', *Chemosphere*. 184, pp. 1117–1124. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.092.

- Tran, T. M. e Kannan, K. (2015) 'Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure', *Science of The Total Environment*. 511, pp. 138–144. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.022.
- Tran, T. M., Tu, M. B. e Vu, N. D. (2018) 'Cyclic siloxanes in indoor environments from hair salons in Hanoi, Vietnam: Emission sources, spatial distribution, and implications for human exposure', *Chemosphere*. 212, pp. 330–336. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.101.
- Tran, V. T. L., Gélín, P., Ferronato, C., Mascunan, P., Rac, V., Chovelon, J. e Postole, G. (2019) 'Siloxane adsorption on activated carbons: Role of the surface chemistry on sorption properties in humid atmosphere and regenerability issues', *Chemical Engineering Journal*. pp. 821–832. doi: 10.1016/j.cej.2019.04.087.
- Tuazon, E. C., Aschmann, S. M. e Atkinson, R. (2000) 'Atmospheric Degradation of Volatile Methyl-Silicon Compounds', *Environmental Science & Technology*, 34(10), pp. 1970–1976. doi: 10.1021/es9910053.
- Utell, M. J. (1998) 'Quantitative Exposure of Humans to an Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) Vapor', *Toxicological Sciences*. 44(2), pp. 206–213. doi: 10.1006/toxs.1998.2483.
- Wang, D.-G., Norwood, W., Alaei, M., Byer, J. D. e Brimble, S. (2013) 'Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment', *Chemosphere*. 93(5), pp. 711–725. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.10.041.
- Wang, N., Tan, L., Xie, L., Wang, Y. e Ellis, T. (2020) 'Investigation of volatile methyl siloxanes in biogas and the ambient environment in a landfill', *Journal of Environmental Sciences*. 91, pp. 54–61. doi: 10.1016/j.jes.2020.01.005.
- Xu, L., Shi, Y., Wang, T., Dong, Z., Su, W. e Cai, Y. (2012) 'Methyl Siloxanes in Environmental Matrices around a Siloxane Production Facility, and Their Distribution and Elimination in Plasma of Exposed Population', *Environmental Science & Technology*, 46(21), pp. 11718–11726. doi: 10.1021/es3023368.
- Xu, L., Shi, Y., Wang, T., Dong, Z., Su, W. e Cai, Y. (2015) 'Methyl siloxanes in environmental matrices and human plasma/fat from both general industries and residential areas in China', *Science of The Total Environment*. 505, pp. 454–463. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.039.
- Yucuis, R. A., Stanier, C. O. and Hornbuckle, K. C. (2013) 'Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation', *Chemosphere*. 92(8), pp. 905–910. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.051.
- Wu, X. (May), Apte, M. G., Maddalena, R. e Bennett, D. H. (2011) 'Volatile Organic Compounds in Small- and Medium-Sized Commercial Buildings in California', *Environmental Science & Technology*, 45(20), pp. 9075–9083. doi: 10.1021/es202132u.

Anexos

Anexo 1 - Método de extração para o pó

O plano inicial definido incluía um ensaio para a comparação de três técnicas de amostragem (placa de Petri, cilindro metálico e cilindros metálicos com proteção), e a análise conjunta da quantidade de VMS presente no pó. Tal como referido anteriormente, devido às restrições provocadas pelo Covid-19 não foi possível realizar a validação do método de extração para o pó bem como a análise das amostras recolhidas. A validação do método foi realizada por dois investigadores do LEPABE.

O protocolo seguido foi uma adaptação do utilizado por Tran *et al.* (2015) com pequenas alterações. Inicialmente, a amostra de pó foi peneirada através de uma malha de 149 μm e homogeneizada. Posteriormente, foram pesadas 200 ± 5 mg de amostra peneirada. Adicionou-se 50 μL de padrão interno M4Q a uma concentração de 250 mg/L e deixou-se a amostra a equilibrar durante 15 minutos a temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se 5 mL de hexano/diclorometano (1:1, v/v) e agitou-se no vórtex durante 5 minutos. A solução foi centrifugada a 2000g (no caso, 3400 rpm) durante 5 minutos. O sobrenadante foi transferido para um tubo de vidro (12 mL). O processo de extração (adição de solvente e centrifugação) foi repetido mais duas vezes, porém adicionando 3 mL de hexano/diclorometano (1:1, v/v). Depois, o extrato foi combinado e concentrado através de uma corrente de azoto até 1 mL, transferindo o volume para um vial de injeção no GC-MS (tentando minimizar a quantidade de partículas sólidas depositadas). Por fim, a amostra foi quantificada através de cromatografia gasosa com espetrometria de massa (GC-MS).

Anexo 1.1 - Ensaios realizados para a validação do método

Para os testes realizados com o método de extração foi seguido o plano traçado originalmente. Para isso foram realizados diversos ensaios que permitissem determinar qual o melhor solvente de extração a utilizar bem como compreender a necessidade de filtração. Neste estudo foram utilizados o hexano, o hexano/diclorometano (1:1, v/v) e hexano/acetato de etilo (1:1, v/v). Os resultados obtidos para estes ensaios estão apresentados na Tabela A.1 do Anexo 1.2

Primeiramente, foram realizados 3 ensaios com os diferentes solventes. A partir da análise dos resultados obtidos verificou-se que os solventes que apresentavam as melhores recuperações e os melhores coeficientes de variação era o hexano puro e o hexano/diclorometano (1:1, v/v). Apesar da extração com hexano/acetato de etilo apresentar recuperações elevadas, os coeficientes de variação também são mais elevados quando comparado com os restantes solventes, o que indica um método menos preciso. Após a escolha dos dois melhores solventes, foram realizados ensaios que permitissem averiguar se o uso de um filtro antes da concentração da solução influencia positivamente os resultados obtidos. Para tal, fez-se passar o extrato obtido através de um filtro de celulose de 0,2 μm e posteriormente procedeu-se a redução do volume através da corrente de azoto. Os resultados para estes ensaios estão apresentados na Tabela A.2 do Anexo 1.2.

Anexo 1.2 - Resultados da validação do método de extração do pó**Tabela A.1** - Valores obtidos para a recuperação (%) dos ensaios realizados para o método de extração de VMS do pó, testando hexano, hexano/diclorometano e hexano/acetato de etilo como solventes de extração.

Composto	hexano		hexano/DCM*		hexano/AE**	
	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)
D3	111,7 ± 7,9	7,1	87,4 ± 6,9	7,8	94,8 ± 23,3	24,5
D4	83,1 ± 2,9	3,5	77,6 ± 8,4	10,9	86,9 ± 15,8	18,2
D5	80,6 ± 2,7	3,4	83,9 ± 8,0	9,6	94,4 ± 18,3	19,3
D6	86,6 ± 2,2	2,5	92,3 ± 7,7	8,3	99,4 ± 19,5	19,6
L3	83,1 ± 1,4	1,7	77,1 ± 8,8	11,4	74,8 ± 10,1	13,5
L4	84,5 ± 1,8	2,2	80,1 ± 6,9	8,6	94,2 ± 16,0	17,0
L5	87,6 ± 3,8	4,3	90,9 ± 8,2	9,0	100,7 ± 17,1	16,9

*DCM- diclorometano

**AE – Acetato de Etilo

Tabela A.2 - Valores obtidos para as recuperações (%) dos ensaios realizados com ou sem filtro. Os solventes utilizados nestes testes foram o hexano e hexano/diclorometano.

Composto	hexano com filtro		hexano sem filtro		hexano/DCM* com filtro		hexano/DCM* sem filtro	
	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)
D3	68,1 ± 6,7	9,8	73,7 ± 5,2	7,0	62,0 ± 3,4	5,5	62,3 ± 4,4	7,0
D4	75,9 ± 4,3	5,6	82,3 ± 2,0	2,4	75,2 ± 0,5	0,7	73,1 ± 1,7	2,3
D5	79,3 ± 5,2	6,6	86,2 ± 2,3	2,7	85,1 ± 4,3	5,1	84,5 ± 1,5	1,7
D6	80,3 ± 6,3	7,8	91,1 ± 2,1	2,3	97,8 ± 9,0	9,2	102,6 ± 3,9	3,8
L3	80,4 ± 5,1	6,4	89,0 ± 2,3	2,6	73,8 ± 1,0	1,4	71,4 ± 3,6	5,1
L4	83,1 ± 6,1	7,3	92,0 ± 2,6	2,8	83,0 ± 1,8	2,2	81,1 ± 4,2	5,1
L5	85,4 ± 5,6	6,5	94,3 ± 2,0	2,1	98,6 ± 4,2	4,3	99,7 ± 0,9	0,9

*DCM - diclorometano

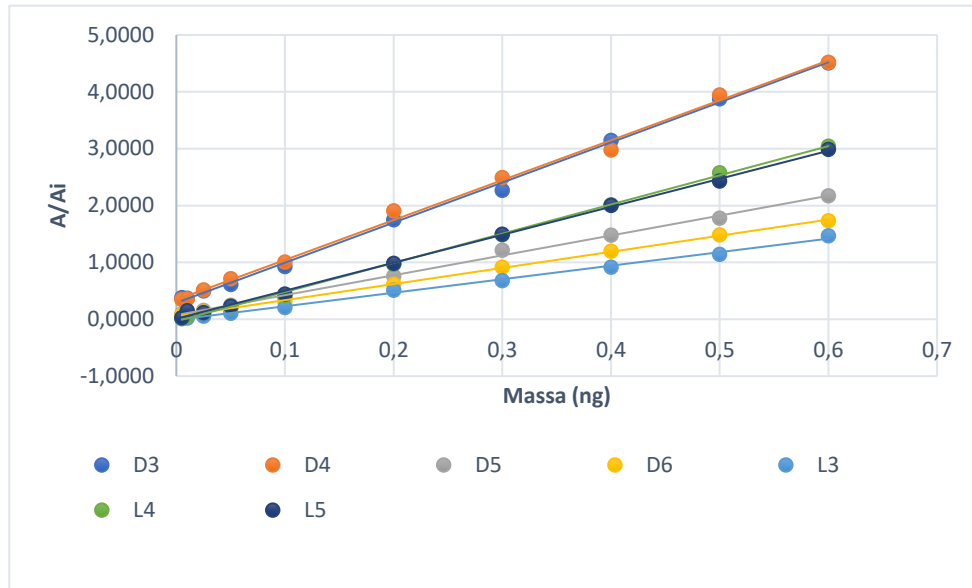
Anexo 2 - Retas de calibração (D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5)

Figura A.1 - Retas de calibração utilizada na quantificação dos siloxanos D3, D4, D5, D6, L3, L4 e L5 em amostras passivas de ar por GC-MS.

A reta de calibração obtida tem de seguir alguns critérios para que seja considerada válida: ter pelo menos 5 padrões, a gama de concentrações tem de ter no mínimo um fator de 10, ter um coeficiente de correlação superior a 0,995, o intervalo de confiança da ordenada na origem tem de conter a origem ($b-S_b < 0 < b+S_b$) e o desvio-padrão relativo do declive ser inferior a 5% (Alves, 2018). Outros parâmetros fundamentais na avaliação do desempenho de um processo analítico são os limites de deteção e os limites de quantificação (Alves, 2018). Os dados obtidos para os limites de deteção e limites de quantificação estão apresentados na Tabela A.3. Apesar de terem sido utilizadas estas retas de calibração, alguns parâmetros, nomeadamente a ordenada na origem não cumprem as regras da validação.

Tabela A.3 - Critérios de validação das retas de calibração para a análise de VMS em amostras passivas de ar por GC-MS.

Critério	D3	D4	D5	D6	L3	L4	L5
Diferença de um fator de 10	120	120	120	120	120	120	120
Coeficiente de correlação linear ^a	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999
Número de Padrões (n)	10	10	10	10	10	10	10
Desvio padrão relativo do declive (%) ^b	1,474	2,090	1,692	0,783	2,063	1,069	1,396
Ordenada na origem ^c	0,259	0,298	0,057	0,046	-0,024	-0,049	-0,011
	< 0 >	< 0 >	< 0 >	< 0 >	< 0 >	< 0 >	< 0 >
	0,322	0,386	0,092	0,06	0,006	-0,016	0,031
Limite de Deteção (ng)	0,013	0,019	0,015	0,007	0,018	0,009	0,013
Limite de Quantificação (ng)	0,045	0,063	0,051	0,024	0,062	0,0032	0,042

^a $r > 0,995$

^b $\frac{S_a}{a} \times 100 < 5\%$

^c $b-S_b < 0 < b+S_b$

Anexo 3 - Cálculo dos limites de Detecção (LD) e limites de quantificação (LQ)

Para o cálculo dos LD e LQ utilizou-se as seguintes fórmulas (Alves, 2018),

$$LOD = \frac{3 \times S_b}{a} \quad (1)$$

$$LOQ = \frac{10 \times S_b}{a} \quad (2)$$

Anexo 4 - Cálculo das recuperações e dos coeficientes de variação

Para o cálculo das percentagens de recuperação utilizou-se a seguinte fórmula (Alves, 2018),

$$R (\%) = \frac{(X_{\text{obtido}} - X_{\text{SB}})}{X_{\text{esperado}}} \quad (3)$$

em que, X_{obtido} é o resultado obtido experimental, X_{SB} é o resultado do branco do método e X_{esperado} é o resultado esperado. Relativamente ao cálculo dos coeficientes de variação utilizou-se a seguinte fórmula (Alves, 2018),

$$CV (\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (4)$$

em que, CV é o coeficiente de variação, S é o desvio-padrão e \bar{X} é a média.

Anexo 5 - Resultados dos ensaios preliminares

Tabela A.4 - Resultados obtidos para as recuperações dos testes realizados para a extração de VMS. O valor das percentagens de recuperação apresentadas consiste na média dos triplicados.

Composto	Funis de separação				Soxhlet			
	hexano		hexano:acetona		hexano		hexano:acetona	
	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)
D3	62 ± 8	14	62 ± 3	6	52 ± 15	29	-17 ± 5	-30
L3	40 ± 2	5	37 ± 6	15	37 ± 4	10	23 ± 4	16
D4	83 ± 6	7	78 ± 13	17	79 ± 6	7	63 ± 9	15
L4	75 ± 5	7	72 ± 10	14	76 ± 2	3	63 ± 5	9
D5	51 ± 2	4	39 ± 4	11	55 ± 5	10	68 ± 5	7
L5	79 ± 4	5	81 ± 1	2	80 ± 2	3	96 ± 5	5
D6	31 ± 3	10	44 ± 8	17	50 ± 1	2	68 ± 1	1

Anexo 6 - Resultados das validações efetuadas

Tabela A.5 – Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação para cada composto, dos ensaios realizados com adição de padrão a uma concentração de mix de VMS de 75 µg/L. Resultados obtidos para as recuperações dos ensaios realizados.

Composto	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)
D3	62 ± 8	14	52 ± 3	6	41 ± 3	8
L3	40 ± 2	5	65 ± 3	4	63 ± 2	4
D4	83 ± 6	7	63 ± 4	6	53 ± 5	10
L4	75 ± 5	7	68 ± 2	3	66 ± 2	3
D5	51 ± 2	4	103 ± 17	17	61 ± 18	29
L5	79 ± 4	5	80 ± 7	9	72 ± 5	7
D6	31 ± 3	10	75 ± 7	9	53 ± 7	13

Tabela A.6 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação para cada composto, dos ensaios realizados com adição de padrão a uma concentração de mix de VMS de 15 µg/L. Resultados obtidos para as recuperações dos ensaios realizados.

Composto	Ensaio 4		Ensaio 5		Ensaio 6	
	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)
D3	51 ± 19	36	9 ± 24	284	67 ± 24	33
L3	65 ± 12	19	48 ± 4	8	88 ± 7	3
D4	41 ± 16	40	-11 ± 9	-81	54 ± 8	16
L4	64 ± 9	14	68 ± 2	3	98 ± 3	3
D5	55 ± 74	134	-384 ± 27	-7	22 ± 25	40
L5	104 ± 6	6	77 ± 4	6	133 ± 11	12
D6	21 ± 14	69	-13 ± 39	-296	209 ± 67	39

Tabela A.7 - Valores obtidos para as percentagens de recuperação e coeficientes de variação para cada composto, dos ensaios realizados com adição de padrão a uma concentração de mix de VMS de 250 µg/L. Resultados obtidos para as recuperações dos ensaios realizados.

Composto	Ensaio 7		Ensaio 8		Ensaio 9	
	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)	R (%) ± DP	CV (%)
D3	106 ± 17	16	95 ± 19	20	101 ± 13	13
L3	98 ± 10	10	63 ± 1	2	92 ± 2	2
D4	104 ± 9	9	77 ± 1	2	93 ± 2	2
L4	100 ± 8	8	46 ± 2	4	92 ± 1	2
D5	113 ± 9	8	176 ± 3	2	94 ± 5	5
L5	97 ± 7	7	158 ± 2	2	95 ± 2	2
D6	114 ± 13	11	117 ± 6	5	112 ± 5	4