



MEDIÇÃO/DETEÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUSPENSAS NO AR AMBIENTE

Margarida Figueiredo

Professora Catedrática de Engenharia Química,
Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade de Coimbra, Portugal (mmf@eq.uc.pt)

Recebido em: 06/10/2012 – Aprovado em: 15/11/2012 – Publicado em: 30/11/2012

RESUMO

As nanopartículas constituem o produto final de uma grande variedade de processos físicos, químicos e biológicos, uns naturais e sobejamente conhecidos, outros inteiramente novos e radicalmente diferentes. Devido ao seu reduzido tamanho, muitas destas partículas exibem propriedades completamente distintas das partículas de maior tamanho do mesmo material em resultado da enorme área superficial que possuem. A utilização das nanopartículas no que hoje em dia se designa por “nanotecnologias” irá revolucionar, a curto prazo, praticamente todos os aspetos da atividade humana. Contudo, os progressos e a sustentabilidade destas tecnologias não podem estar dissociados dum profundo conhecimento das propriedades das nanopartículas, designadamente do seu tamanho e distribuição de tamanhos. Apesar de atualmente se assistir a uma verdadeira explosão de técnicas para a medição de partículas nesta gama de tamanhos, especialmente para estudos de segurança ocupacional, a informação disponível na literatura está demasiado confusa e dispersa, especialmente para os utilizadores comuns. O presente trabalho pretende abordar, de um modo sistemático e acessível, o complexo problema da medição de nanopartículas no ambiente de trabalho, ou seja, na forma de aerossol, através de equipamento disponível no mercado e adequado para medições em tempo real (ou quase real). Apesar da grande variedade de alternativas, a seleção recaiu nas técnicas baseadas na mobilidade elétrica das partículas, no seu comportamento inercial e na medição da área superficial total, sendo apresentados os respetivos fundamentos de operação, principais vantagens e limitações.

PALAVRAS CHAVE: nanopartículas, ambiente de trabalho, medição de tamanhos, mobilidade elétrica e inercial.

MEASUREMENT/DETECTION OF AIRBORNE NANOPARTICLES

ABSTRACT

Nanoparticles are the final product of a great variety of physical, chemical and biological processes, some natural and well known while others are novel and radically different. Due to their reduced size, most of these particles exhibit quite different properties from those of the larger particles composed of the same material, mainly because of their extremely high surface area. The application of nanoparticles

in the so called “nanotechnologies” will have, in a short term, a revolutionary impact on practically all aspects of human activity. However, the progress and the sustainability of these technologies require a thorough knowledge of the properties of these nanoparticles, namely their size and size distribution. Nowadays, new techniques appear at an ever-increasing rate for sizing particles in this range, especially devoted to occupational health studies. Nonetheless, the information available in the literature is dispersed and often confusing, especially for the common user. The present work aims to approach, in a systematic but simple way, the complex problem of measuring airborne nanoparticles, using equipment available on the market, adequate for measurements in real time. From the wide range of options, techniques based on the particles electrical mobility and inertial impact were selected to be described in detail. Measurements of the particles total surface area were also mentioned. The working principle of these techniques as well as their main advantages and drawbacks were thoroughly discussed.

KEYWORDS: nanoparticles, workplace atmosphere, size measurement, electrical and inertial mobility.

IMPACTO DAS NANOPARTÍCULAS

A maioria das pessoas são expostas, no seu cotidiano, a partículas existentes no ar ambiente, seja dentro ou fora de casa. No interior de um edifício, o ar pode conter 10000 a 20000 nanopartículas por cm^3 . Este número eleva-se para 50000, por exemplo num bosque, ou para 100000 nas ruas movimentadas das grandes cidades. Estas concentrações implicam que, por hora, as pessoas respirem milhões destas partículas, sendo estimado que metade delas atinja os alvéolos pulmonares. Todavia, e surpreendentemente, os problemas mais graves que advêm da inalação destas partículas não são respiratórios, mas sim cardiovasculares e neurológicos, relacionados com o *stress* oxidativo por elas induzido (UTELL & FRAMPTON, 2000; OBERDORSTER *et al.*, 2004; FLAGAN, 2008).

As nanopartículas suspensas no ar (designadas em inglês por *airborne nanoparticles*) podem ter diferentes origens. Podem ser derivadas de fenómenos naturais, como as erupções vulcânicas, os fogos florestais, a erosão, ou as reações fotoquímicas da atmosfera, e por isso conhecidas por **nanopartículas naturais**, ou podem ter origem accidental, como as libertadas para a atmosfera em resultado da atividade humana, e como tal conhecidas por **nanopartículas antropogénicas**, como são exemplos os processos de combustão decorrentes de veículos motorizados ou as emissões de gases industriais. Mais recentemente surgiram as **nanopartículas artificiais** ou **sintéticas** que diferem das anteriores porque são intencionalmente (e não acidentalmente) produzidas pelo homem (sendo por isso designadas em linguagem anglo-saxónica por *engineered nanoparticles*), e que exploram propriedades únicas derivadas do seu reduzido tamanho. De entre as nanopartículas sintéticas, as mais famosas são provavelmente os fulerenos (*buckyballs*), os nanotubos e os pontos quânticos (*quantum dots*). A utilização destas partículas, naquilo que hoje se designa por “nanotecnologias” irá, a curto prazo, revolucionar praticamente todos os aspetos da atividade humana, resultando, como é suposto, em significativos avanços não só em termos de qualidade de vida como na preservação e remediação do meio ambiente.

Atualmente é produzida uma grande diversidade de nanopartículas que são incorporadas nos mais variados produtos (nanomateriais), utilizados em áreas tão diversas como a energia, o ambiente, a eletrônica, as tecnologias de informação, a indústria biomédica, farmacêutica e cosmética, bem como no fabrico de novos materiais. Presentemente há centenas de produtos disponíveis no mercado que incorporam nanomateriais, estimando-se que o número de postos de trabalho relacionados com estas indústrias emergentes ascenda aos 10 milhões em 2015 (REJESKI & LEKAS, 2008).

Contudo, a par dos potenciais benefícios destes nanomateriais/nanopartículas, os cientistas vêm alertando para possíveis efeitos adversos (curiosamente nas mesmas áreas para as quais elas são recomendadas, ou seja, saúde e ambiente) decorrentes das suas, ainda desconhecidas, propriedades físico-químicas (MAYNARD & PUI, 2007). A produção em larga escala de nanopartículas sintéticas, acompanhada do respetivo transporte, manuseamento e processamento, causa preocupações acrescidas, sobretudo relativamente às que se encontram na forma “livre”, isto é, em suspensão no ar, em particular no ambiente de trabalho. Estas nanopartículas exibem normalmente propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e químicas muito distintas das partículas com a mesma composição, mas de maior tamanho, em consequência da enorme área específica (área por unidade de volume, ou massa) que possuem. Com efeito, devido ao seu diminuto tamanho, a fração de moléculas ou átomos à superfície é enorme, assumindo, por isso, os fenómenos de interface extrema relevância. Implica isto uma maior oportunidade de interação, logo maior reatividade e atividade biológica. Todavia e não obstante a importância que estas partículas vêm assumindo, atualmente muito pouco se sabe ainda sobre a sua biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade (MAYNARD & KUEMPEL, 2005; MAYNARD, 2007; SHARIFI *et al.*, 2012).

No entanto, alguns estudos alertaram já para certos danos que a exposição a estas partículas acarreta, em especial para trabalhadores envolvidos nos respetivos processos de produção, indiciando serem as nanopartículas mais prejudiciais para a saúde que a exposição a partículas de maior tamanho (OBERDORSTER, 2000; OBERDORSTER *et al.*, 2005; MAYNARD, 2007).

Conforme referido, em resultado do reduzido tamanho destas partículas e consequente aumento da sua área específica, elas tornam-se muito reativas, podendo facilmente penetrar, por exemplo, na pele ou serem inaladas e depositadas nos pulmões, entrando na corrente sanguínea e distribuindo-se rapidamente pelo corpo humano. Contudo, o problema não se limita aos locais onde estas partículas são produzidas mas estende-se também a outras áreas, designadamente onde são manipulados produtos revestidos ou manufaturados com este tipo de partículas (nestes últimos com menos acuidade porquanto as nanopartículas não se encontram na forma livre). Em último caso, os problemas podem atingir o utilizador comum e a curto/médio prazo, será preciso ter em conta o fecho do ciclo de vida destes nanomateriais. O problema agudiza-se porque não há legislação específica que regule os testes a que devem ser sujeitas estas partículas antes de serem utilizadas, apesar dos indícios sobre potenciais danos se assimiladas pelo organismo (OBERDORSTER, 2004).

Urge portanto proceder a estudos exaustivos sobre eventuais efeitos nefastos das nanopartículas para o organismo. No entanto, antes de iniciar qualquer investigação deste tipo, as partículas terão de ser exaustivamente caracterizadas, o que pressupõe a utilização de métodos eficazes para as detetar e

medir. Contudo não será só por problemas relacionados com a saúde ocupacional que a medição destas partículas é crucial. De facto, é hoje reconhecido que não poderá haver progresso sustentável no domínio das nanotecnologias se este não for acompanhado por avanços em nanometrologia. Assim, tem-se assistido a uma verdadeira explosão de técnicas (novas ou adaptadas de outras já existentes) para a medição de partículas nesta gama de tamanhos, sobretudo na forma de aerossol (NANOMETROLOGY REPORT, 2006). Não obstante, a informação disponível encontra-se demasiado dispersa e algo confusa, não havendo estudos sistemáticos acessíveis a utilizadores que, não sendo especialistas na área, necessitem de selecionar uma técnica adequada para medição de partículas nano- ou submicrométricas.

Esta limitação (a par de alguma experiência pessoal da autora na caracterização de partículas) constituiu a principal motivação deste trabalho que tem como objetivo abordar um conjunto de técnicas atualmente disponíveis no mercado para a medição de **nanopartículas suspensas no ar**, que permitam medições no **local de trabalho** e de preferência **em tempo real** (ou quase real). O facto de o trabalho ser em língua portuguesa tem vantagens óbvias em termos de exposição mas acarreta, por outro lado, alguns problemas designadamente porque a literatura existente sobre este tópico é exclusivamente em língua inglesa e, sendo um tema muito recente, não há ainda tradução adequada (e consensual) para muitos dos termos utilizados (que por isso se mantêm em inglês).

TERMINOLOGIA E DEFINIÇÕES

Apesar do enorme interesse que o estudo das nanopartículas tem despertado, existe ainda muita controvérsia quanto à sua definição. Apesar da definição mais comum ser “a partícula com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm” ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) (ASTM, 2006), outras definições apontam para outros valores máximos, como sendo 10 nm, 50 nm e mesmo $1 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) (AITKEN *et al.*, 2004; MORAWSKA *et al.*, 2008). Mais recentemente (ISO, 2008), “nanopartícula” já é definida como um “nano-objeto” com as três dimensões externas à escala manométrica, isto é entre 1 e 100 nm. Por outro lado, as partículas nanométricas, sobretudo quando suspensas no ar, como é o caso em estudo, têm uma enorme tendência para a aglomeração persistindo a dúvida se um aglomerado de partículas primárias inferior a 100 nm pode ainda ser considerado uma nanopartícula. Para finalizar importa referir que também é comum encontrar outras designações para as “nanopartículas”, como, por exemplo, partículas “ultrafinas”, a maior parte das vezes usadas sem qualquer critério (ISO, 2007).

Quanto à sua medição, é desde já de salientar que não existe nenhum método universal para medir o tamanho de partículas em geral, não sendo exceção as nanopartículas. Pelo contrário, e como já referido, existem demasiados métodos alternativos. Para dificultar, os métodos de medida são normalmente métodos indiretos, isto é, não medem diretamente o tamanho mas sim uma propriedade das partículas que está relacionada com o seu tamanho. Alias, “tamanho” é também um termo ambíguo, sobretudo quando se analisam partículas irregulares. De facto a (vulgar) identificação de “tamanho” com “diâmetro” é apenas válida para partículas esféricas. Para ultrapassar este problema, recorre-se frequentemente ao conceito de “diâmetro esférico equivalente”, definido como o diâmetro da partícula esférica que se comporta da mesma maneira que a partícula real quando medida nas mesmas condições. Assim, e uma vez que há muitas maneiras de medir

partículas, haverá outras tantas definições de diâmetro equivalente (ALLEN, 1996; BARON & WILLEKE, 2001; BOWEN, 2002).

No caso de partículas submicrométricas suspensas no ar, um dos diâmetros equivalentes mais comuns é o “diâmetro aerodinâmico”, definido como o diâmetro da partícula esférica de densidade unitária que tem a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão, ou por outras palavras, o mesmo comportamento inercial. Contudo, à medida que o tamanho diminui (<100 nm), o comportamento da partícula é progressivamente dominado por fenómenos de difusão. Assim, na gama das nanopartículas é mais apropriado usar diâmetros associados à mobilidade das partículas, definidos como o diâmetro da esfera com a mesma mobilidade da partícula, a qual é dada pela razão entre a velocidade da partícula e a força externa a que está sujeita. Se a força externa for essencialmente difusional, o diâmetro equivalente medido será do tipo difusional (*mobility* ou *diffusion diameter*) que é o diâmetro da partícula esférica com o mesmo coeficiente de difusão que a partícula em questão (o coeficiente de difusão é inversamente proporcional ao diâmetro, ou seja, menor diâmetro maior difusidade). Se adicionalmente as partículas estiverem sujeitas a um campo elétrico, medir-se-á um diâmetro baseado na mobilidade elétrica (*electrical mobility diameter*) que é dependente não só da difusão das partículas mas também da sua carga elétrica. Embora estes exemplos se relacionem com as técnicas de medida que serão aqui abordadas, outros diâmetros equivalentes são também frequentemente usados como sendo os baseados no comportamento ótico, nas emissões fotoelétricas ou na espectroscopia de massa, para citar apenas alguns exemplos.

Esta enorme variedade de hipóteses alerta desde já para o facto de os resultados da análise de um mesmo conjunto de partículas poderem ser substancialmente diferentes consoante a técnica utilizada para as caracterizar, aliás tanto mais diferente quanto afastadas forem as partículas da esfericidade (BARREIROS *et al.*, 1996). A escolha do método de medida é geralmente baseada no tipo de amostra, na informação pretendida e em constrangimentos relativos a tempo e custo. No que respeita às nanopartículas, as técnicas mais simples e rápidas detetam apenas a presença (ou não) destas partículas, enquanto outras, mais sofisticadas, fornecem a respetiva distribuição de tamanhos. O tipo de amostra é outra condicionante, por exemplo, algumas técnicas requerem que a amostra esteja na forma de aerossol, como é o caso vertente, outras, porém, exigem que as partículas sejam dispersas num líquido. Além disso, umas são mais adequadas para medições *in situ* e/ou *on line* enquanto outras pressupõem uma amostragem para posterior análise em laboratório. Todas estas condicionantes indicam que a seleção de uma técnica adequada a este tipo de partículas está longe de ser tarefa fácil.

MÉTODOS DE MEDIDA

Até recentemente, a maneira mais prática de medir a exposição de um indivíduo a uma atmosfera de partículas era usar uma máscara individual que retivesse as partículas durante um dado intervalo de tempo, sendo a massa acumulada posteriormente determinada, gravimetricamente ou por via química. No caso vertente das nanopartículas, vários problemas se levantam relativamente a esta metodologia: primeiro, as partículas podem ser demasiado pequenas para poderem ser eficazmente capturadas pelo filtro da máscara, depois porque a quantidade acumulada em massa poder ser demasiado pequena para ser convenientemente determinada, e ainda porque estes dispositivos não

permitem uma seleção de tamanhos restrita apenas à gama nanométrica. Por último, no caso das nanopartículas, existe ainda alguma incerteza quanto à métrica que deve ser usada para avaliar adequadamente a exposição a estas partículas. Sabe-se, por exemplo, que a medida em massa não é fiável porquanto uma mesma dose em termos mássicos pode ser inofensiva se na forma de micropartículas e letal na forma de nanopartículas (OBERDORSTER, 2000). Assim, medidas em número e em área superficial tornam-se preferíveis para certas avaliações biológicas. Com efeito, a avaliação da toxicidade das partículas quando inaladas estará melhor correlacionada com a sua área pois será através da superfície que as partículas interagem com a corrente sanguínea (por exemplo, a resposta inflamatória vai depender da área das partículas depositadas junto da região alveolar dos pulmões) (LI *et al.*, 2003; HOFMANN *et al.*, 2003). Como medida de precaução, e enquanto não existirem estudos inequívocos sobre qual a métrica mais adequada, os boletins do *Health and Safety Executive NanoAlert* sugerem, desde 2007, que se analise, sempre que possível, os resultados dos três tipos de medida: em massa, número e área superficial.

Face às inúmeras alternativas existentes e de modo a restringir as escolhas possíveis, as técnicas que serão aqui abordadas abrangem apenas **equipamento comercializado**, passível de ser transportado para os locais de medida, designadamente o local de trabalho, de preferência **portátil**, que permita medições praticamente em tempo real e que não exija tratamento prévio elaborado. Face a estes requisitos e tendo em conta que correntemente ainda não há nenhum método fiável de monitorizar nanopartículas em suspensão no ar em termos de concentração mássica (AITKEN *et al.*, 2004; HANDY *et al.*, 2006; ISO 2007), as escolhas recaíram nas seguintes técnicas: contadores de partículas (**CPC**), medidores de partículas com base na mobilidade elétrica (**DMA** e **SMPS**) e no comportamento inercial (**ELPI**) e medidores de área superficial (**DC**).

De salientar todavia que não se pretende fazer um estudo pormenorizado dos equipamentos mas sim dar a conhecer os fundamentos dos métodos em que se baseiam de modo a melhor avaliar as suas potencialidades e limitações.

Contadores de partículas

De entre os instrumentos mais usados para contagem de partículas submicrométricas, destacam-se os contadores óticos (*Optical Particle Counters*, abreviadamente **OPCs**), baseados na medição da quantidade de luz dispersa pelas partículas individualmente quando estas atravessam um feixe de luz extremamente focalizado. Contudo estes aparelhos têm um diâmetro de corte demasiado elevado, cerca de 300-500 nm (limitado pelo comprimento de onda da fonte luminosa), para poderem ser usados na caracterização de nanopartículas. Por isso surgiram os designados *Condensation Particle Counters* (**CPCs**) capazes de medir a concentração de partículas em número (isto é, número de partículas por cm³) até alguns nanómetros de diâmetro, praticamente em tempo real, o que revela bem a sua sensibilidade (CHENG, 2001). São baseados no crescimento de partículas por condensação de um vapor à sua superfície de modo que estas atinjam um tamanho suficiente para serem detetadas usando métodos óticos.

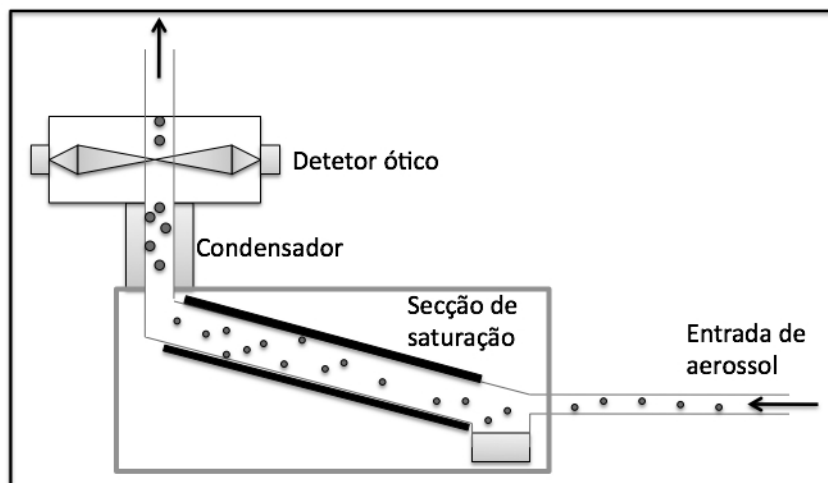


FIGURA 1 – Esquema de funcionamento de um **CPC** (*Condensation Particle Counter*)

Conforme ilustrado na Figura 1, as partículas são continuamente arrastadas por uma corrente de ar em escoamento laminar para uma câmara saturada com um vapor (álcool (butanol) ou mesmo água) até atingir o equilíbrio térmico, seguindo depois para uma câmara de menor temperatura onde as partículas atuam como núcleos de condensação. (A utilização de água tem à partida vantagens em termos de custo e segurança, contudo a sua pureza pode ser problemática e por isso se deve usar água destilada). O limite inferior de deteção depende do vapor usado e da sua temperatura (a qual determina a sobressaturação) bem como do caudal de amostragem e da configuração do equipamento. Devido à atmosfera sobressaturada, a sua resposta é insensível à composição das partículas (o que impede, por exemplo, a distinção entre as nanopartículas sintéticas e as de outras origens).

Estes aparelhos têm sido comercializados por diversas firmas, designadamente pela TSI e pela GRIMM, em vários modelos que permitem medir partículas cujos limites mínimos oscilam entre 3 e 20 nm e os limites máximos entre 1 e 3 μm (ou seja, 1000 ou 3000 nm), em intervalos de tempo que variam entre 2 e 10 s, dependendo do modelo. Podem ser portáteis (pesando alguns cerca de 2 kg, já com baterias) ou de maior porte (normalmente estes têm limite inferior menor). De um modo geral podem ser facilmente transportados para os locais de medida por forma a melhor identificar/localizar eventuais fugas de partículas (de notar que as nanopartículas têm uma grande tendência para a aglomeração atingindo tamanhos consideravelmente maiores em muito curtas distâncias, o que por vezes dificulta a sua deteção adequada). A máxima concentração permitida por estes aparelhos é da ordem das 10^5 - 10^7 partículas por cm^3 (dependendo dos modelos) pelo que não devem ser usados em situações onde este valor seja continuamente excedido. Uma das grandes limitações destes aparelhos é o facto de não possibilitarem informação sobre a distribuição de tamanhos das partículas, fundamental para avaliar convenientemente a exposição às nanopartículas. Contudo, e como se verá de

seguida, estes contadores são frequentemente acoplados a outros aparelhos que permitem essa informação (como o DMA).

Classificadores Eletrostáticos

De entre os instrumentos mais utilizados para determinar distribuições de tamanhos (em base numérica) na gama nanométrica destacam-se os Classificadores Eletrostáticos também designados Analisadores de Mobilidade Elétrica mais conhecidos pela sigla inglesa **DMA** (*Differential Mobility Analyser*). Muitos tipos de DMAs têm sido comercializados nos últimos anos em diversas configurações pelo que o termo DMA já não se refere apenas a um instrumento específico mas sim a uma classe de aparelhos (CHEN *et al.*, 1998; FLAGAN, 2008).

A Figura 2 ilustra um dos modelos mais utilizados e que consiste basicamente em dois elétrodos cilíndricos concêntricos, sendo o eletrodo interno normalmente mantido a uma voltagem negativa (que pode oscilar entre 1 V e 10 kV), e o externo ligado à terra. As partículas a analisar, na forma de aerossol e eletricamente carregadas, são introduzidas no topo do classificador, adjacientemente ao eletrodo exterior. Paralelamente é introduzida uma corrente de ar isenta de partículas (cujo caudal é tipicamente 10 vezes maior que o das partículas). Ambas as correntes se deslocam axialmente entre os elétrodos, em movimento laminar, no sentido descendente. O campo elétrico estabelecido entre os elétrodos faz com que as partículas carregadas positivamente migrem para o eletrodo interno, atravessando a corrente de ar, seguindo distintas trajetórias e depositando-se em distintos pontos ao longo do eletrodo (ver figura).

A distância axial a que as partículas encontram o eletrodo é função da sua mobilidade elétrica que, por sua vez, está relacionada com o tamanho. Partículas com elevada mobilidade elétrica (menor tamanho) “precipitam” na parte superior do eletrodo, enquanto que, ao contrário, as de menor mobilidade elétrica “precipitam” na parte inferior. O eletrodo interno possui uma pequena ranhura junto da base, onde apenas entram partículas com uma dada mobilidade elétrica. Estas partículas são posteriormente transferidas para um contador de partículas que determina a sua concentração em número. Dado que a ranhura é estreita, as partículas que conseguem atravessar têm mobilidades elétricas semelhantes, logo tamanhos muito próximos, ou seja, são praticamente monodispersas. As restantes partículas são retiradas na base conjuntamente com a corrente de ar. Para obter outra fração de tamanhos basta variar a voltagem aplicada ao cilindro interno. Repetindo este processo diversas vezes consegue determinar-se a distribuição de tamanhos da amostra inicial (polidispersa) e, simultaneamente, obter diversas frações de partículas monodispersas (daí a sua designação de “classificador”), as quais poderão ser posteriormente alvo de estudo mais pormenorizado (composição, forma, etc.).

A localização das partículas ao longo do eletrodo interno dependerá não só da mobilidade elétrica das partículas, conforme referido, mas também das variáveis de operação do classificador, como sejam o caudal de fluido e a geometria do sistema. A relação entre a mobilidade elétrica e o tamanho das partículas é obtida como se descreve de seguida.

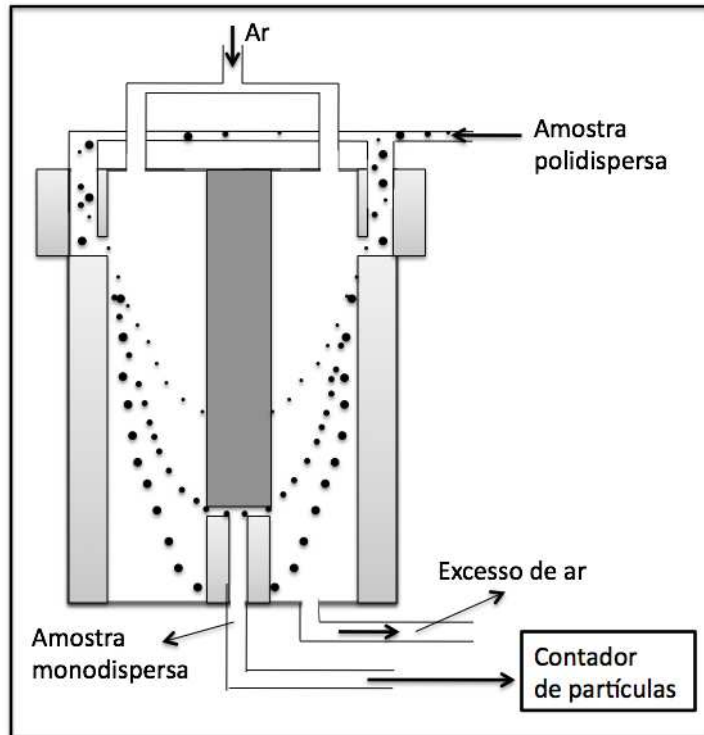


FIGURA 2 – Esquema de funcionamento de um DMA (*Differential Mobility Analyser*)

A mobilidade elétrica de uma partícula eletricamente carregada, Z_p , é definida pela razão entre a sua velocidade, U , e a intensidade do campo elétrico a que está sujeita, E :

$$Z_p = \frac{U}{E} \quad \text{Eq. (1)}$$

Como se ilustra na Figura 2, para as partículas carregadas positivamente atingirem o eletrodo interno têm de atravessar a corrente de ar descendente, ficando então sujeitas a duas forças de sentidos contrários: a força elétrica que as impele para o centro (F_e) e a força de atrito devida ao seu deslocamento através do ar, que é dada pela lei de Stokes (F_{st}). A mobilidade elétrica será calculada a partir do balanço entre estas duas forças:

$$F_e = F_{st} \quad \text{Eq. (2)}$$

sendo

$$F_e = n_p e E \quad \text{Eq. (3)}$$

e

$$F_{st} = \frac{3 \pi \mu U D_p}{C_c} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde n_p é o número de cargas elétricas por partícula, e a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb), E a intensidade do campo elétrico, μ a viscosidade do gás, D_p o diâmetro da partícula e C_c um fator corretivo (*Cunningham slip factor*), que será unitário para partículas muito maiores que a distância média entre as moléculas de gás mas que aumenta à medida que o tamanho das partículas diminui. Igualando a Eq.(3) à Eq. (4), obtém-se o valor da mobilidade elétrica como sendo:

$$Z_p = \frac{n_p e C_c}{3 \pi \mu D_p} \quad \text{Eq. (5)}$$

de onde facilmente se deduz que à medida que o tamanho da partícula diminui, aumenta a sua mobilidade elétrica (para a mesma carga).

Por outro lado, a relação entre a mobilidade elétrica e os parâmetros de operação ótimos do DMA é dada por (KNUTSON & WHITBY, 1975):

$$Z_p = \frac{Q \ln(r_2/r_1)}{2 \pi V L} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde Q é o caudal de gás que atravessa o classificador, V a voltagem do eletrodo interno, L a distância entre a entrada das partículas no classificador e a localização da fenda por onde sai a fração de partículas monodispersas e r_1 e r_2 são os raios dos cilindros interno e externo, respetivamente.

Combinando agora as equações Eq. (5) e Eq. (6), obtém-se a equação que relaciona o diâmetro da partícula com a voltagem do eletrodo interno, e com as outras variáveis geométricas do classificador:

$$D_p = \frac{2 n_p e V L C_c}{3 \mu Q \ln(r_2/r_1)} \quad \text{Eq. (7)}$$

Assim, conhecendo o número de cargas por partícula é possível calcular a dimensão das que passam através da ranhura do DMA para uma dada voltagem, em determinadas condições de operação. De salientar, no entanto, que apenas as partículas com carga elétrica são medidas.

Apesar destes classificadores serem dos mais utilizados para caracterizar aerossóis, continuam a ser alvo de melhoramentos (por forma a aumentar a resolução e diminuir o tempo de análise), sendo atualmente produzidos com diferentes configurações e acoplados a diferentes contadores. Por exemplo, em vez de um CPC para contar as partículas que atravessam a ranhura (fração monodispersa), utilizam-se frequentemente eletrômetros, normalmente constituídos por uma gaiola de Faraday que acumula carga cada vez que uma partícula carregada eletricamente entra nela (ex. FCE, *Faraday Cup Electrometer*,

comercializado pela GRIMM). As partículas retidas no filtro são posteriormente descarregadas, passando através de um amplificador muito sensível, sendo a corrente produzida convertida numa concentração em número de partículas (FLAGAN *et al.*, 1991). Estes eletrômetros têm em geral maior resolução em termos de tempo que os CPC (pois não têm de fazer “crescer” as partículas), ocupam menos espaço e não necessitam de consumíveis.

Noutras configurações, o eletrodo do DMA onde as partículas se depositam é o externo (em vez do interno), apresentando-se dividido numa série de secções, cada uma delas ligada a um eletrómetro que monitoriza as partículas que se vão acumulando, o que permite uma resposta praticamente em tempo real (TAMMET *et al.*, 2002). Embora a configuração dos dois cilindros concêntricos (que podem ser mais longos ou mais curtos, consoante a gama de medida) seja a mais comum, eletrodos com diferentes geometrias, como por exemplo com a forma de discos, foram recentemente comercializados pela TSI, sendo designados por DMA radiais (rDMA), alegadamente com tempos de resposta mais reduzidos embora com menor resolução (ZANG *et al.*, 1995).

Medidores baseados na mobilidade elétrica

Pelo que foi descrito, facilmente se conclui que os DMA são classificadores de partículas e não propriamente medidores. De facto, embora constituam a parte principal de um medidor de partículas, outros elementos são imprescindíveis para obter, no final, uma distribuição de tamanhos. Em primeiro lugar, é necessário um pré-classificador (normalmente um ciclone) que impeça que partículas maiores (tipicamente > 1 µm) entrem no aparelho pois estas podem causar problemas de resolução, como se verá adiante; depois porque a classificação pressupõe que as partículas estejam eletricamente carregadas, o que implica a sua passagem através de um carregador de partículas; e por fim, como já se referiu, necessitam de um outro aparelho para medir o tamanho das frações monodispersas de partículas que saem do classificador através da ranhura (que pode ser um CPC ou um eletrómetro).

A utilização de diferentes combinações destes elementos dá origem a uma panóplia de diferentes configurações, as quais têm designações diferentes consoante o fabricante (o que pode causar uma certa confusão, pois pode parecer correspondem a técnicas diferentes). Contudo há duas designações que continuam a ser genericamente utilizadas e que se prendem com o modo como se dá a variação da voltagem no eletrodo: se esta for feita de um modo discreto (incremental), o equipamento designa-se por *Differential Mobility Particle Sizer*, abreviadamente **DMPS** (WANG & FLAGAN, 1990); se o varrimento da voltagem for contínuo designa-se por *Scanning Mobility Particle Sizer*, abreviadamente **SMPS** (PUI & SWIFT, 1995), sendo que, neste caso, a contagem das partículas é também contínua. Ambas as designações se referem a um medidor completo, isto é, contendo não só o classificador DMA como os restantes elementos, incluindo a ligação a um PC que normalmente comanda toda a análise (Figura 3).

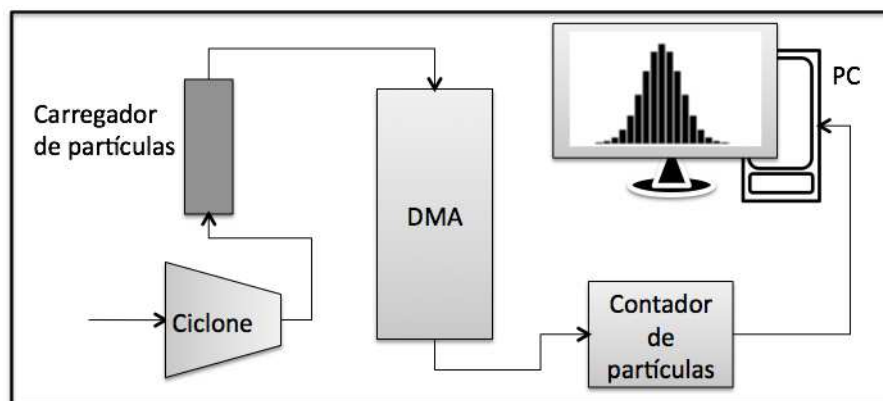


FIGURA 3 - Componentes principais de um **SMPS** (*Scanning Mobility Particle Sizer*)

Em consequência destas diferentes configurações os modelos podem medir gamas distintas de tamanhos: alguns são apenas restritos a nanopartículas (< 100 nm) enquanto outros podem medir partículas até 1 μm . A resolução em termos de tempo pode também variar bastante, desde alguns segundos até alguns minutos (sendo que, em geral, quanto mais rápida for a medição menor será a gama de medida). Por outro lado, quando a voltagem aplicada é variada em passos discretos (DMPS), é possível selecionar um intervalo da mobilidade elétrica, logo varrer apenas uma dada gama de tamanhos, permitindo assim maior resolução. Adicionalmente, a utilização de vários DMAs em paralelo permitirá aumentar tanto a resolução como a gama total de medição (embora aumente consideravelmente o custo). Contudo é preciso ter em conta que o limite inferior é (pelo menos parcialmente) condicionado pelo sistema de contagem das partículas, por exemplo, pela resolução do CPC utilizado.

Uma outra parte importante deste tipo de medidor de partículas é o mecanismo de carga das partículas. Com efeito, esta técnica, além de necessitar que as partículas adquiram carga elétrica, necessita também de conhecer a distribuição dessa carga pelas partículas (ou seja, o valor de n_p na Eq. (7)). A maneira mais comum de impor às partículas uma carga elétrica consiste, basicamente, em expor as partículas a uma nuvem de iões que contém iões positivos e negativos (carregador bipolar) ou apenas iões de um só tipo (carregador unipolar). Nos SMPS usam-se como fonte de iões, ionizadores radioativos (normalmente bipolares) ou, alternativamente, carregadores por descarga elétrica (tipo *corona*), unipolares (INTRA & TIPPAYAWONG, 2011). Em resultado da colisão dos iões com as partículas estas ficam eletricamente carregadas (normalmente por adsorção dos iões à sua superfície). Contudo no caso de iões bipolares, para além da carga das partículas neutras ocorre simultaneamente a neutralização das que já foram carregadas. Em resultado desta competição, a fração de partículas eletricamente carregadas que sai deste tipo de ionizador é muito baixa (por exemplo, cerca de 90 % das partículas de 10 nm, saem sem qualquer carga). Daí que se usem alternativamente dispositivos que geram iões unipolares, cuja eficiência de carregamento é consideravelmente maior (cerca de dez vezes). A eficiência de carregamento é proporcional ao tamanho das partículas, sendo que as partículas na gama dos 100 nm têm normalmente apenas uma carga ($n_p=1$). Contudo, partículas muito pequenas (< 3 nm) dificilmente adquirem carga elétrica, o que condiciona o

limite inferior do medidor. Por outro lado, partículas maiores (superiores a 1 μm) têm uma probabilidade considerável de adquirir mais do que uma carga (cerca de 13 % das partículas maiores que 1 μm tem possibilidade de adquirir 2 cargas) o que também limita a medição de partículas nesta gama (por exemplo, uma partícula maior com mais do que uma carga pode ter mobilidade elétrica igual a uma partícula menor mas com apenas uma carga (Eq (7), o que adultera o princípio da medição). Por isso esta técnica não deve ser utilizada para partículas superiores a 1 μm . Por último, é de salientar que instrumentos que incluem fontes radioativas não devem ser instalados no local de trabalho. Fontes de raios X têm sido propostas em alternativa (LEE *et al.*, 2005).

Medidores baseados no comportamento inercial

Os métodos baseados na inércia das partículas são frequentemente usados para caracterizar aerossóis através de um dispositivo onde as partículas são separadas por impacto em vários andares (*cascade impactors*). Como se ilustra na Figura 4, a corrente de ar que arrasta as partículas é acelerada através de um bocal (*nozzle*) indo de encontro a um prato plano. As linhas de corrente do gás mudam bruscamente de direção, o que não acontece com algumas partículas, sobretudo as maiores, que, devido à sua elevada inércia, precipitam no prato. A passagem das partículas através de sucessivos andares origina a sua deposição em frações com diâmetros sucessivamente menores. Em cada andar obtêm-se frações mássicas de partículas com a mesma inércia, ou seja o mesmo diâmetro aerodinâmico, as quais, após manipulação matemática geram a distribuição de tamanhos da amostra inicial.

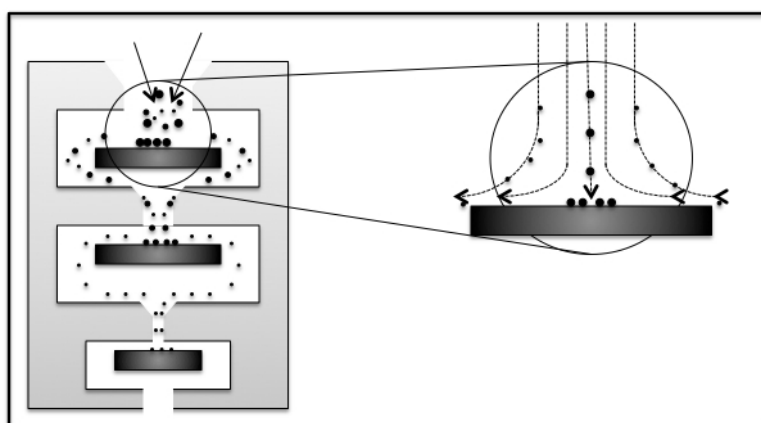


FIGURA 4 - Diagrama esquemático do funcionamento de um separador de partículas por impacto (*Cascade Impactor*)

Esta análise é demorada (tipicamente mais de uma hora) pois é necessário conseguir recolher, em cada andar, massa de amostra suficiente, a qual é posteriormente retirada e pesada (normalmente numa microbalança sensível). Além disso, os sistemas convencionais abrangem uma gama de tamanhos tipicamente entre 0,3 e 10 μm . Tanto a gama de medida como o tempo de análise não são compatíveis com a medição de nanopartículas nem com uma resposta

em tempo real. Todavia, a operação destes sistemas a baixas pressões constitui uma das alternativas para diminuir o limite mínimo destes classificadores, que são conhecidos pela sigla **LPI** (*Low Pressure Impactor*). Em 2001, foi comercializado pela DEKATI um equipamento conhecido por **ELPI** (*Electrostatic Low Pressure Impactor*) que não só estende o limite mínimo de detecção para os 30 nm como consegue determinar a quantidade de partículas acumulada em cada andar praticamente em tempo real (< 5 s) (KESKINEN *et al.*, 1992 , MARICQ *et al.*, 2000 , BALTENSBERGER, 2001).

Tal como o SMPS, o ELPI inclui um carregador de partículas (neste caso, unipolar tipo *corona*), as quais passam através de um *Low Pressure Impactor* de vários andares, tal como ilustrado na Figura 5. Cada andar é eletricamente isolado, sendo a corrente elétrica transportada pelas partículas carregadas que nele se acumulam medida, quase instantaneamente, por um eletrómetro. É constituído por 12 andares, 3 dos quais ficam na zona nanométrica.

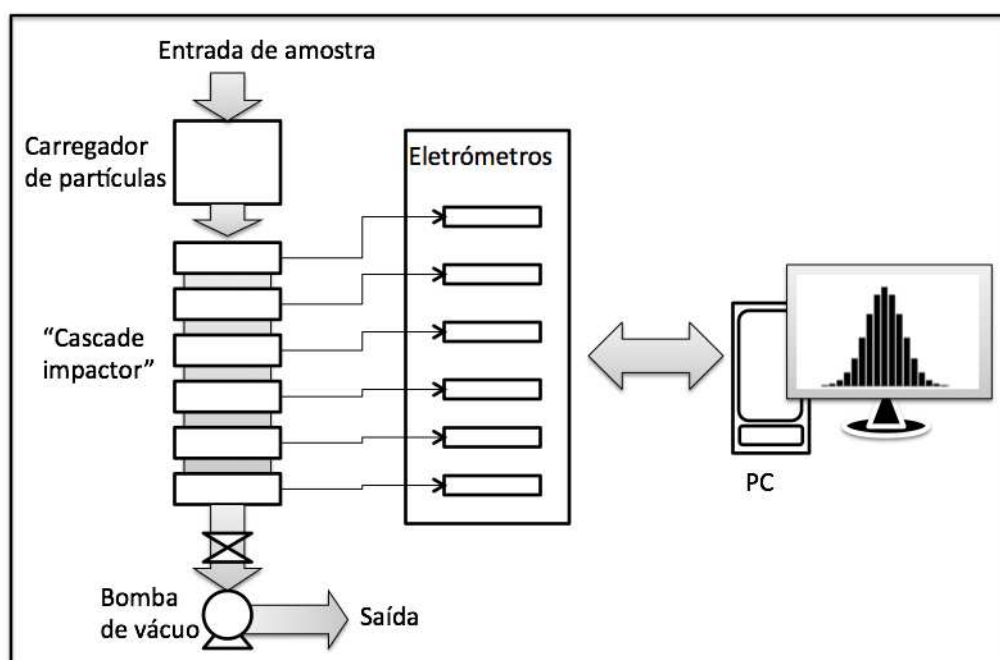


FIGURA 5 – Esquema de funcionamento de um **ELPI** (*Electrostatic Low Pressure Impactor*)

A quantidade acumulada em cada andar pode ser posteriormente recuperada e sujeita a pesagem e/ou análise (por exemplo química). O ELPI consegue assim medir concentrações de partículas, não só em número mas também em massa (embora *off line*), bem como determinar a distribuição de tamanhos numa gama bastante alargada, nominalmente entre 7 nm e 10 µm. Contudo os dados obtidos próximo do limite inferior têm demasiada incerteza (baixa probabilidade de carga), sendo na prática referido como limite mínimo o valor 30 nm (KITTELSON, 1998). Por outro lado, o limite máximo, que é teoricamente 10 µm, na prática não vai muito além de 2,5 µm (ISO 2007). Mesmo com estas restrições, a gama de tamanhos abrangida por este equipamento é bastante alargada.

Uma das maiores limitações destes dois medidores de partículas, SMPS e ELPI, é não poderem distinguir entre aglomerados de nanopartículas e partículas maiores, o que constitui uma limitação importante em estudos de exposição ocupacional. De facto, há evidência científica de que os aglomerados de nanopartículas são mais tóxicos do que as partículas (simples) de maior tamanho (OBERDORSTER, 2000). Estas limitações levaram, em alternativa ou complementarmente, a optar por medições baseadas na área superficial, como se descreve de seguida.

Medidores de área superficial

A área superficial das partículas é um parâmetro da maior relevância, como já foi confirmado por vários estudos que sugerem que a resposta biológica à exposição de nanopartículas está melhor correlacionada com a área superficial do que com a concentração em massa ou em número (BROWN *et al.*, 2001; TRAN *et al.*, 2000). De facto, é através da superfície que a partícula interage com o ambiente, e isto não se limita apenas aos aspetos biológicos mas envolve também reações (foto)químicas, processos de adsorção/desorção e, em geral, os diversos tipos de interação gás/sólido, que, por exemplo, condicionam o modo como as partículas interagem na atmosfera. Contudo, não foram ainda estabelecidas normas para a medição deste parâmetro que sejam genericamente reconhecidas e aceites, continuando este tipo de medição a ser alvo de alguma controvérsia.

Um dos problemas das medições com base na área das partículas prende-se exatamente com a definição do tipo de área que é mais relevante para o processo em apreço. De facto, as partículas nanométricas, além de poderem não ser esferas lisas, têm também, como já se disse, grande tendência para a aglomeração. Assim, a área geométrica pode não coincidir com a área “ativa”, definida como a área através da qual a partícula interage com o meio. Na prática, os métodos mais comuns para estimar a área ativa envolvem a adsorção de iões à superfície das partículas. Estes iões podem ter origem em fontes radioativas (como acontece no epifaniómetro) ou serem gerados por uma descarga elétrica (tipo *corona*).

O Epifaniómetro (*Epiphaniometer*) foi o primeiro equipamento comercializado para a medição da área superficial de partículas submicrométricas (GAGGELER, *et al.*, 1989). Neste equipamento, as partículas passam por uma câmara com isótopos de chumbo que aderem à sua superfície, sendo depois transportadas para um filtro no qual se mede o nível de radiação dos átomos adsorvidos, obtendo-se um sinal relacionado a área total por unidade de volume amostrado. Este aparelho tem sido usado para a medição da área de partículas de gases de exaustão de motores diesel, sendo no entanto algo complexo de operar e pouco versátil (KITTELSON, 1998). Apesar de ser bastante sensível, tem ainda o grande inconveniente de incluir uma fonte radioativa, o que impede a sua utilização como rotina no local de trabalho. Um outro inconveniente, é ter pouca resolução temporal (alguns minutos).

Alternativamente usam-se os sistemas *DiffusionCharger (DC)*, de que são exemplo os DCE (*Diffusion Charging Electrometer*, comercializados pela Matter Engineering AG), muito mais simples e económicos (Figura 6).

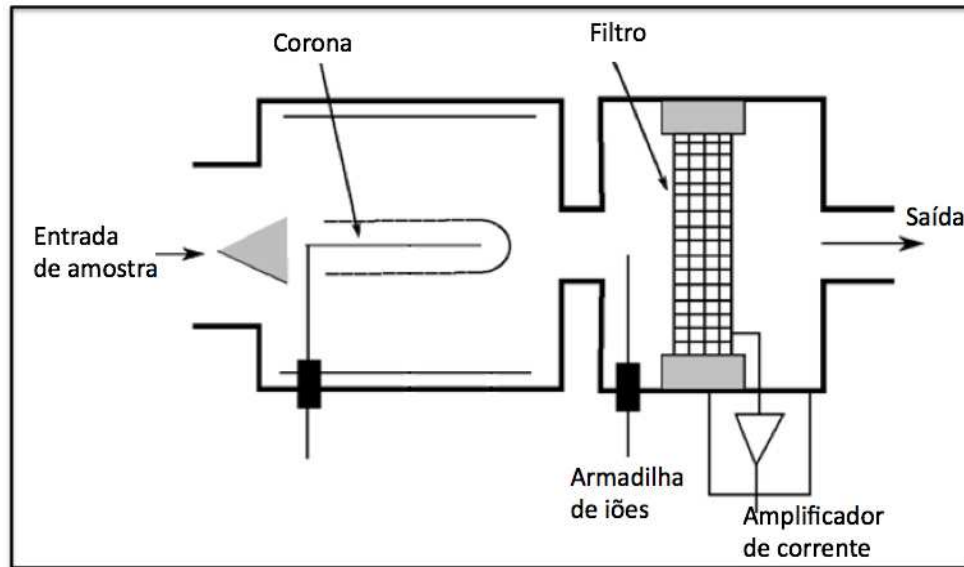


FIGURA 6 – Esquema de funcionamento de um **DCE** (*Diffusion Charging Electrometer*), adaptado de WEI, 2007.

Neste tipo de equipamento, as partículas adquirem carga elétrica através de um carregador tipo *corona*, passando depois por um filtro no qual ficam retidas. Antes do filtro, o aerossol passa por uma "armadilha", de baixa voltagem (*ion trap*), que recolhe os íões livres. As partículas carregadas são então precipitadas num filtro eletricamente isolado. A corrente deste filtro está correlacionada com o número de íões adsorvidos por unidade de tempo o qual é proporcional à área ativa do conjunto das partículas (KELLER *et al.*, 2001). A informação obtida é idêntica à do Epifaniômetro mas o tempo de resposta é muito menor (apenas alguns segundos), sendo, além disso, mais fácil de operar e portátil. Contudo este aparelho é também menos sensível e tem menor limite de detecção, cerca de $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, valor que, no entanto, é considerado suficiente para as emissões do ar ambiente (MORAWSKA *et al.*, 2009). De acordo com o fabricante, este equipamento pode medir áreas até $2000 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ de partículas numa gama de tamanhos alegadamente entre alguns nanómetros e alguns micra. Contudo é preciso ter em conta que é calibrado com partículas inferiores a 100 nm e que a sua eficiência desce bastante para partículas maiores (HSE, 2006).

Outro tipo de monitores de área superficial baseados no mesmo princípio de operação têm sido comercializados, como é o caso do AEROTRAK e do NSAM (*Nanoparticle Surface Area Monitor*), ambos comercializados pela TSI. Estes equipamentos possuem a particularidade de a armadilha de íões não só capturar íões livres mas também algumas partículas carregadas, deixando apenas passar as que correspondem a tamanhos passíveis de serem depositados no pulmão (FISSAN *et al.*, 2007). Também neste caso, a medição de partículas maiores ($> 400 \text{ nm}$) é questionável.

De salientar, uma vez mais, que nenhum destes equipamentos dá informação sobre distribuições de tamanhos, mas tão-somente valores totais de área.

Uma outra alternativa para estimar este parâmetro consiste em aproveitar as distribuições de tamanhos obtidos por outras técnicas, como por exemplo o SMPS ou o ELPI, e calcular a área das partículas utilizando conceitos geométricos (MAYNARD, 2003). Contudo é preciso ter alguma precaução pois,

conforme referido, a área ativa nem sempre coincide com a geométrica. Por exemplo, para partículas menores que 100 nm a área ativa é proporcional a D_p^2 mas para partículas maiores esta dependência com o diâmetro é menor, variando, além disso, com o tamanho, o que origina naturalmente valores incorretos. Contudo, dada a relevância deste parâmetro, é frequente encontrar resultados de técnicas baseadas na concentração em número de partículas convertidas em área superficial sem, no entanto, ser dado qualquer esclarecimento quanto ao processo de conversão. Estes cálculos podem resultar em aproximações muito grosseiras dos valores reais (podendo diferir por um fator de 10, dependendo da gama de tamanhos da amostra e do tipo de distribuição em causa). Enormes desvios são esperados se, por exemplo, as distribuições forem bimodais (MAYNARD, 2003).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De salientar, todavia, que todos estes aparelhos têm uma limitação comum que é o facto de nenhum conseguir distinguir entre agregados de nanopartículas e partículas de maior tamanho. Esta limitação pode ter consequências drásticas porquanto os agregados podem ser muito mais tóxicos que partículas individuais com o mesmo tamanho dado que possuem muito maior área, logo maior reatividade. Assim, é imperioso proceder a uma avaliação prévia das partículas, por exemplo por microscopia eletrónica, de modo a obter informação sobre o seu tamanho, forma, estrutura e estado de agregação, bem como, nalguns tipos de microscópios, sobre a sua composição química. O conhecimento destas características é da maior relevância, tanto na escolha da técnica de caracterização mais adequada como na correta interpretação dos respetivos resultados.

No entanto, e relativamente às técnicas disponíveis, é preciso não esquecer que subsistem dúvidas quanto à métrica mais adequada para avaliar a exposição às nanopartículas e que ainda não existem nem normas para uniformizar as medições, nem limites que permitam antecipar eventuais efeitos nefastos. Assim, continua a recomendar-se que, sempre que possível, sejam usadas diferentes técnicas e se proceda a estudos comparativos. Isto é, obviamente, difícil de implementar em ambiente industrial, onde seria desejável utilizar apenas um equipamento, de uso pessoal e de leitura rápida e direta (que ainda não existe mas que se continua a perseguir). Todavia, espera-se que, a curto prazo, os instrumentos comercializados sejam progressivamente mais baratos, mais robustos e capazes de poderem ser utilizados em qualquer tipo de ambiente onde a monitorização de nanopartículas seja necessária.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Eng. JAQUELINO ROSA toda a ajuda na construção das figuras.

REFERÊNCIAS

AITKEN, R.J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L. Nanoparticles: an occupational hygiene review. **Health and Safety Executive**, Research Report 274, 2004.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**, Volume 1, 5th ed., Chapman and Hall, 1996.

ASTM Standard E2456, Standard terminology relating to nanotechnology. **ASTM International**, 2006.

BALTENSPERGER, U.; WEINGARTNER, E.; BURTSHER, H.; KESKINEN, J. Dynamic mass and surface area measurements. in **Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications** (ed. Baron, P.A.; Willeke, K.), 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 387-418, 2001.

BARON, P.A.; WILLEKE, K. **Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications**, (ed. Baron, P.A.; Willeke, K.), 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.

BARREIROS, F. M.; FERREIRA, P. J.; FIGUEIREDO, M. M. Calculating shape factors from particle sizing data. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 13, p. 68-373, 1996.

BOWEN, P. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, n. 5, p. 631-662, 2002.

BROWN, D. M.; WILSON, M. R.; MACNEE, W.; STONE, V.; DONALDSON, K. Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 175, p.191–199, 2001.

CHEN, D. R.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F. R.; SEM, G. J. Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). **Journal of Aerosol Science**, v. 29, n.5/6, p. 497-509, 1998.

CHENG, Y. S. Condensation, detection and diffusion size separation techniques, in **Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications** (ed. Baron, P.A. and Willeke, K.), 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 569-601, 2001.

FISSAN, H.; TRAMPE, A.; NEUMANN, S.; PUI, D. Y. H.; SHIN, W. G.; HORN, H. G.; SINGH, M. Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, p. 53-59, 2007.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.; REISCHL, G.; WINKELMAYR, W.; KARCH R. Electrical mobility measurements of fine-particle formation during chamber studies of atmospheric photochemical reactions. **Environmental Science and Technology**, v.25, p. 883-890, 1991.

FLAGAN, R. C. Differential mobility analysis of aerosols: a tutorial. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 26, p. 254-268, 2008.

GAGGELER, H. W.; BALTENSBERGER, U.; EMMENEGGER, M.; JOST, D. T.; SCHMIDT-OTT A.; HALLER, P.; HOFMANN, M. The Epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. **Journal of Aerosol Science**, v. 20, n. 5, p. 557-564, 1989.

HANDY, R.G.; JACKSON, M.J.; ROBINSON, G.M.; LAFRENIERE, M.D. The measurement of ultrafine particles: a pilot study using a portable particle counting technique to measure generated particles during a micromachining process. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v 15, n. 2, p. 172-177. 2006.

HOFMANN, W.;STURM, R.;WINKLER-HEIL, R.; PAWLAK, E. Stochastic model of ultrafine particle deposition and clearance in the human respiratory tract. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 105, p.77-80, 2003.

HSE (2006) The assessment of different metrics of the concentration of nano (ultrafine) particles in existing and new industries. **Health and Safety Executive**, 2006.

INTRA, N.; TIPPAYAWONG, N. An overview of unipolar charger developments for nanoparticle charging. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, p. 187-209, 2011.

ISO/TR 27628 – Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols:Inhalation exposure characterization and assessment, 2007.

ISO/TS 27687, Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects: nanoparticle, nanofibre and nanoplate, 2008.

KELLER, A.; FIERZ, M.; SIEGMANN, K.; SIEGMANN, H. C.; FILIPPOV, A. Surface science with nanosized particles in a carrier gas. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.19, p. 1–8, 2001.

KESKINEN, J.; PIETARINEN, K.; LEHTIMÄKI, M. Electrical low pressure impactor. **Journal of Aerosol Science**, v. 23, n. 4, p. 353-360, 1992.

KITTELSON, D. B.; WATTS, W. F.; ARNOLD, M.; **Diesel exhaust particle measurement instruments**-Supplemental Report N°2 to EPA Grant Aerosol Dynamics, Laboratory and On-Road Studies, 1998.

KNUTSON, E. O.; WHITBY, K. T. Aerosol classification by electrical mobility: apparatus theory and applications. **Journal of Aerosol Science**; v. 6, p 443-451, 1975.

LEE, H.M.; KIM, C. S.; SHIMADA, M.; OKUYAMA, K. Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger. **Aerosol Science**, v. 36, p. 813–829,2005.

LI, N.; SIOUTAS, C.; CHO, A.; SCHMITZ, D.; MISRA, C.; SEMPFF, J.; WANG, M.; OBERLEY, T.; FROINES, J.; NEL, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. **Environmental Health Perspectives**, v.111, n. 4, p.455-460, 2003.

MARICQ, M. M.; PODSIADLIK, D. H.; CHASE, R. E. Size distributions of motor vehicle exhaust PM: A comparison between ELPI and SMPS measurements. **Aerosol Science and Technology**, v 33, n. 3, p. 239-260, 2000.

MAYNARD, A. D. Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 47, n. 2, p. 123-144, 2003.

MAYNARD, A. D.; KUEMPEL, E.D. Airborne nanostructured particles and occupational health, **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, p. 587-614, 2005.

MAYNARD, A. D. Nanotechnology: the next big thing, or much ado about nothing. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 51, p. 1-12, 2007.

MAYNARD, A. D.; PUI, D.Y.H. (eds) – **Nanoparticles and occupational health**, Springer, 2007.

MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z.; JAYARATNE, E.R.; KEOGH, D.; LING X. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. **Atmospheric Environment**, v. 42, n.35, p. 8113-8138, 2008.

MORAWSKA, L.; WANG, H.; RISTOVSKI, Z.; JAYARATNE, E. R.; JOHNSON, G., CHEUNG, H. C., LING, X.; HE, C. Environmental monitoring of airborne nanoparticles. **Journal Environmental Monitoring**, v.11, n. 10, p. 1758-1773, 2009.

Nanometrology, 8th Nanoforum Report 2006. Disponível em www.nanoforum.org. Acesso em 19 de setembro de 2012.

OBERDORSTER, G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. **Philosophical Transactions of the Royal Society, Series A**, v. 358, p. 2719-2740, 2000.

OBERDORSTER, G.; SHARP Z.; ATUDOREIV.; ELDER, A.; GELEIN, R.; KREYLING, W.; COX, C.; Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. **Inhalation Toxicology**; v. 16, p. 437-445, 2004.

OBERDORSTER, G.; OBERDORSTER, E.; OBERDORSTER, J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. **Environmental Health Perspectives**; v. 113, n. 7, p. 823-839, 2005.

PUI, D. Y. H.; SWIFT, D. L. Direct-reading instruments for airborne particles, in **Air sampling Instruments for evaluating of atmospheric contaminants**. (eds B. S. Cohen and S.V. Hering) ACGIH, Cincinnati, 8th Ed., pp. 337-368, 1995.

REJESKI, D.; LEKAS, D. Nanotechnology field observations: scouting the new industrial west. **Journal of cleaner Production**, v. 16, p. 1014-1017, 2008.

SHARIFI, S.; BEHZADI, S.; LAURENT, S.; FOREST, M. L.; STROEVE, P.; MAHMOUDI, M. Toxicity of nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2323-2343, 2012.

TAMMET, H.; MIRME, A.; TAMM, E. Electrical aerosol spectrometer of Tartu University. **Atmospheric Research**, v. 62, p. 315–324, 2002.

TRAN, C. L.; BUCHANAN, D.; CULLEN, R. T.; SEARL, A.; JONES, A.D.; DONALDSON; K. Inhalation of poorly soluble particles II. Influence of particle surface area on inflammation and clearance. **Inhalation Toxicology**, v. 12, p. 1113-1126, 2000.

UTELL M.J., FRAMPTON, M. W., Acute health effects of ambient air pollution: the ultrafine particle hypothesis. **Journal of Aerosol Medicine**, v. 13, p.355-359, 2000.

WANG, S. H.; FLAGAN, R. C. Scanning electrical mobility spectrometer, **Aerosol Science and Technology**, v. 13, p. 230-240, 1990.

WEI, J. Development of a method for measuring surface area concentration of ultrafine particles. Tese de Doutorado (Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen). 2007

ZHANG, S.H.; AKUTSU, Y.; RUSSEL, L.M.; FLAGAN. R.C.; SEINFELD, J.H. Radial differential mobility analyzer. **Aerosol Science and Technology**, v. 23, p. 357-372, 1995.