

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
CENTRO ESTADUAL DE PESQUISAS EM SENSORIAMENTO REMOTO  
E METEOROLOGIA - CEP SRM  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS E *BLACK CARBON*  
EM AMBIENTES FERROVIÁRIOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS EM TEMPO  
REAL E SENSORIAMENTO REMOTO PROXIMAL**

**BIANCA DUTRA DE LIMA**

PORTO ALEGRE - RS

2020

BIANCA DUTRA DE LIMA

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS E *BLACK CARBON*  
EM AMBIENTES FERROVIÁRIOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS EM TEMPO  
REAL E SENSORIAMENTO REMOTO PROXIMAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto da UFRGS como requisito para obtenção do título de Mestra em Sensoriamento Remoto, área de concentração em Ciências Atmosféricas.

Orientadora: Dra. Elba Calesso Teixeira

PORTO ALEGRE - RS

2020

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Reitor:** Rui Vicente Oppermann

**Vice-Reitor:** Jane Fraga Tutikian

## Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM)

**Diretora:** Denise Cybis Fontana

**Vice-Diretora:** Rita de Cássia Marques Alves

Lima, Bianca Dutra de

Estudo de nanopartículas e *black carbon* em ambientes ferroviários através de técnicas em tempo real e sensoriamento remoto proximal. / Bianca Dutra de Lima.

- Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2020.

[82 f.] il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia. Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto. Porto Alegre, RS - BR, 2020.

Orientadora: Elba Calessio Teixeira

1. Poluição Atmosférica. 2. Ambientes Ferroviários. 3. Nanopartículas. 4. *Black Carbon*. I. Título.

CDU 528.9

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

*À minha mãe  
Keli  
e minhas avós  
Tânia e Eunice,  
por me ensinarem  
a ser forte.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e capacidade.

Aos meus pais e avós, por todo amor e confiança incondicionais desde que abri os olhos pela primeira vez neste mundo.

À minha madrinha Carmem por sempre comemorar minhas conquistas e fazer-se presente em todos os momentos importantes, bons ou maus.

Ao meu namorado Maikel pela compreensão e carinho mesmo em períodos complicados, e minha sogra Simone, pelo reconhecimento.

Ao meu padrasto Thiago, por todo o apoio em dias difíceis, e minha madrastra Luciane, pelo constante incentivo.

À minha irmã Beatriz que sempre acreditou na minha determinação.

Às minhas amigas e meus amigos, que sempre me estimularam a aprimorar meu conhecimento e seguir meus sonhos.

Aos meus parceiros de pesquisa, em especial Fernanda C. e Fernanda R., por todas as nossas aventuras neste projeto.

À minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Elba, por quem nutro profunda admiração, pelo encorajamento e todo o aprendizado que me proporcionou nestes anos de estudo em poluição do ar.

Ao Dr. Luís, pelo enorme auxílio na realização e interpretação das análises químicas.

Aos membros do Setor de Responsabilidade Socioambiental da TRENSURB, pela gentileza em todas as fases deste estudo.

Aos membros do Setor de Monitoramento de Qualidade do Ar da FEPAM, especialmente Felipe e Flávio, por toda a ajuda com os equipamentos e dados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo auxílio financeiro que, assim como a milhares de estudantes brasileiros, permitiu-me realizar as atividades da pós-graduação mantendo minhas despesas em dia.

E finalmente, a todos os professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto, com quem tive o prazer de conviver e aprender lições que guardarei para sempre.

Muito obrigada!

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade. Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Curie

## RESUMO

O uso do sistema ferroviário à eletricidade é especialmente interessante devido às suas baixas emissões, alta velocidade e segurança. O objetivo do presente trabalho foi estudar as concentrações de nanopartículas (N) e *black carbon* (BC) em duas plataformas ferroviárias de superfície e no interior dos trens da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), através do monitoramento de sua variabilidade e caracterização de sua composição química. As campanhas distribuídas em um período de treze meses entre os anos de 2018 e 2019, ocorreram duas vezes ao mês com medições de duas horas diárias no interior dos trens e sete horas nas plataformas de Rodoviária, estação em área urbana de Porto Alegre, e Fátima, estação em área industrial de Canoas. Para o monitoramento de  $N_{10-420\text{ nm}}$  e  $BC_{2.5\text{ }\mu\text{m}}$  foram empregados o SMPS Nanoscan 3910 TSI® e o aetalômetro AE51 MicroAeth®, respectivamente. Foram estudadas variáveis meteorológicas e outros poluentes da área de estudo ( $MP_{10}$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $O_3$ ), a fim de relacioná-los a N e BC. Na amostragem de partículas foram utilizados amostradores passivos e os filtros T60 do aetalômetro. Para análise da composição química foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura com emissão de campo (FE-SEM) e de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e espectroscopias por dispersão de energia (EDS) e Raman. Os resultados mostraram que a grande maioria das nanopartículas registradas possui diâmetro aerodinâmico inferior a 100 nm, e que suas concentrações, assim como as de BC, são maiores na estação em área industrial quando comparadas à urbana e ao interior dos trens. Foi observada a influência de variáveis meteorológicas, especialmente temperatura, com concentrações mais elevadas em períodos frios. Nas plataformas, foram obtidas correlações com outros poluentes, principalmente NO e  $NO_2$ . Nas análises químicas, foram encontrados altos níveis de compostos metálicos como Ba, Zn e Ti tanto nas plataformas quanto no interior dos trens, em fases amorfas e cristalinas. Através dos métodos empregados, os processos de desgaste provenientes do funcionamento dos trens e a contribuição de emissões veiculares e industriais nos arredores das estações foram considerados as principais fontes de nanopartículas e *black carbon* no ambiente ferroviário da RMPA.

**Palavras-chave:** Poluição atmosférica, ambientes ferroviários, nanopartículas

## ABSTRACT

The use of the rail system with electricity is especially interesting due to its low emissions, high speed and safety. The aim of this work was to study the concentrations of nanoparticles (N) and black carbon (BC) in two ground-level railway platforms and inside trains in the Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), through the monitoring of its variability and characterization of its chemical composition. The campaigns distributed in a period of thirteen months between 2018 and 2019 occurred twice a month with two-hour daily measurements inside trains and seven hours on Rodoviária, station in urban area of Porto Alegre, and Fatima, station in industrial area of Canoas. For the monitoring of  $N_{10-420 \text{ nm}}$  and  $BC_{2.5 \text{ }\mu\text{m}}$ , SMPS Nanoscan 3910 TSI® and aetometer AE51 MicroAeth® were used, respectively. Meteorological variables and other pollutants from the study area ( $PM_{10}$ ,  $SO_2$ , CO,  $NO_2$ , NO,  $O_3$ ) were studied in order to relate them to N and BC. Passive samplers and T60 aetometer filters were used for particle sampling. For analysis of chemical composition, field emission scanning electron (FE-SEM) and high resolution transmission (HR-TEM) microscopies, energy dispersion (EDS) and Raman spectroscopies were performed. The results showed that the vast majority of the recorded nanoparticles have an aerodynamic diameter of less than 100 nm, and their concentrations, as well as those of BC, are higher in the station in industrial area when compared to urban and trains. The influence of meteorological variables, especially temperature with higher concentrations in cold periods, was observed. On the platforms, correlations with other pollutants were obtained, mainly with NO and  $NO_2$ . In the chemical analyses, high levels of metal compounds like Ba, Zn and Ti were found both on the platforms and inside trains, in amorphous and crystalline phases. Through the methods employed, the wear processes arising from the operation of trains and the contribution of vehicle and industrial emissions around the stations were considered the main sources of nanoparticles and black carbon in the MAPA's rail environment.

**Keywords:** Atmospheric pollution, railway system, nanoparticles,



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 Objetivo geral.....	15
1.2 Objetivos específicos.....	15
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>16</b>
2.1 Nanopartículas (N).....	16
2.1.1 Concentração em número de N.....	17
2.1.2 Processos de formação de N.....	17
2.2 <i>Black Carbon</i> (BC).....	19
2.3 Influência dos parâmetros meteorológicos.....	22
2.4 Qualidade do ar em sistemas ferroviários.....	23
2.5 Legislação.....	24
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>25</b>
3.1 Área de estudo.....	25
3.1.1 Trens série 200.....	27
3.2 Período e frequência de amostragem.....	28
3.3 Monitoramento em tempo real.....	29
3.3.1 Equipamentos.....	29
3.3.2 Dados complementares.....	30
3.3.3 Análise estatística dos dados.....	30
3.4 Amostragem passiva.....	31
3.5 Técnicas de sensoriamento remoto proximal.....	32
3.5.1 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET).....	33
3.5.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	33
3.5.3 Espectroscopia Raman.....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
4.1 Aspectos gerais de concentrações e tamanhos.....	35
4.2 Variabilidade nas concentrações de N e EBC.....	40
4.2.1 Variações horárias.....	40
4.2.2 Variações sazonais.....	42
4.3 Relações de N e EBC com dados meteorológicos e outros poluentes do ar.....	44
4.3.1 Correlações de Spearman.....	44

4.3.2 Análise por componentes principais.....	48
4.4 Caracterização química de N e EBC.....	52
4.4.1 Composição elementar.....	52
4.4.2 Mineralogia.....	59
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>64</b>
5.1 Recomendações de possíveis melhorias.....	65
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Exemplo de distribuições de tamanho de partícula por número e sua dependência do tamanho para deposição no organismo humano.....	19
<b>Figura 2</b> – Ciclo diário ideal da camada limite.....	22
<b>Figura 3</b> – Linha férrea metropolitana.....	25
<b>Figura 4</b> – Mapa de localização das estações estudadas na RMPA.....	26
<b>Figura 5</b> – Plataformas das estações Fátima e Rodoviária.....	27
<b>Figura 6</b> – Partes externa e interna dos trens série 200.....	28
<b>Figura 7</b> – NanoScan SMPS 3910 e MicroAeth AE51.....	29
<b>Figura 8</b> – Amostrador passivo artesanal.....	32
<b>Figura 9</b> – Correlação entre medianas de N em trens e plataformas.....	37
<b>Figura 10</b> – Distribuição geral de N por tamanho.....	38
<b>Figura 11</b> – Concentrações horárias de N ( $\#/cm^3$ ) e EBC ( $\mu g/m^3$ ) nas plataformas e trens.....	41
<b>Figura 12</b> – Distribuição de N nos períodos quente e frio.....	43
<b>Figura 13</b> – Variabilidade de EBC nos períodos quente e frio.....	44
<b>Figura 14</b> – Imagens FE-SEM de partículas na plataforma de Rodoviária.....	52
<b>Figura 15</b> – Espectros de EDS e imagens de HR-TEM de nanopartículas em Rodoviária.....	53
<b>Figura 16</b> – Imagens FE-SEM de partículas na plataforma de Fátima.....	54
<b>Figura 17</b> – Espectros de EDS de nanopartículas em Fátima.....	55
<b>Figura 18</b> – Imagens FE-SEM de partículas no interior dos trens.....	57
<b>Figura 19</b> – Espectro de EDS e imagem de HR-TEM de nanopartículas com alto teor de Cd nos trens.....	57
<b>Figura 20</b> – Espectros de EDS e imagem de HR-TEM de nanopartículas nos trens.....	58
<b>Figura 21</b> – Espectro de EDS e imagens de HR-TEM de nanomagnetitas em Rodoviária.....	61
<b>Figura 22</b> – Espectro de EDS e imagem de HR-TEM de Ti-anastase em Fátima.....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Propriedades que definem o BC.....	20
<b>Tabela 2</b> – Estatística descritiva de nanopartículas ( $\#/cm^3$ ) e equivalente <i>black carbon</i> ( $\mu g/m^3$ ) nas plataformas e trens.....	35
<b>Tabela 3</b> – Correlações de Spearman entre N e EBC e dados meteorológicos...	45
<b>Tabela 4</b> – Correlações de Spearman entre N e EBC e outros poluentes da RMPA.....	47
<b>Tabela 5</b> – Matriz de componentes principais com rotação varimax.....	49
<b>Tabela 6</b> – Minerais detectados por <sup>a</sup> Raman, <sup>b</sup> FE-SEM e <sup>c</sup> HR-TEM.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**N** – Nanopartículas  
**BC** – *Black Carbon*  
**EBC** – Equivalente *Black Carbon*  
**CLA** – Camada limite atmosférica  
**O<sub>3</sub>** – Ozônio  
**CO** – Monóxido de carbono  
**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de carbono  
**NO** – Monóxido de nitrogênio  
**NO<sub>2</sub>** – Dióxido de nitrogênio  
**SO<sub>2</sub>** – Dióxido de Enxofre  
**CH<sub>4</sub>** – Metano  
**nm** – Nanometros  
**µm** – Micrometros  
**h** – hora  
**Da** – Diâmetro aerodinâmico  
**ppm** – Partes por milhão  
**°C** – Graus Célsius  
**hPa** – Héctopascal  
**m/s** – Metros por segundo  
**W** – Watt  
**W/m<sup>2</sup>** – Watt por metro quadrado  
**kHz** – Quilo-Hertz  
**µg/m<sup>3</sup>** – Microgramas por metro cúbico  
**L/min** – Litros por minuto  
**hab/km<sup>2</sup>** – Habitantes por quilômetro quadrado  
**VV** – Velocidade do vento  
**DV** – Direção do vento  
**RAD** – Radiação solar  
**UR** – Umidade relativa  
**T** – Temperatura (do ar)  
**MP** – Material particulado

**MAE** – *Mass Absorption Efficiency* (Eficiência de absorção em massa)

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão

**FE-SEM** – *Field Emission Scanning Electron Microscope* (Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo)

**HR-TEM** – *High-resolution Transmission Electron Microscope* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)

**EDS** – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia por Dispersão de Energia)

**EPA** – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental/EUA)

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**GAW** – *Global Atmospheric Watch* (Vigia Atmosférica Global)

**WMO** – *World Meteorological Organization* (Organização Mundial de Meteorologia)

**IARC** – International Agency For Research On Cancer (Agência Internacional de Investigação sobre o Câncer)

**OMS** – Organização Mundial da Saúde

**TRENSURB** – Empresa de Trens Urbanos de Porto Alegre S.A

## 1. INTRODUÇÃO

A população dos grandes centros urbanos é exposta diariamente a poluentes atmosféricos de variadas fontes, provenientes do próprio meio-ambiente e de três microambientes principais: a moradia, o local de trabalho e o percurso entre eles (MARTINS et al., 2015). Ainda que o nível de exposição dependa do estilo de vida de cada pessoa, o risco à saúde trazido pelas partículas supera o de outros poluentes do ar, pois a deposição daquelas de menor tamanho no trato respiratório pode causar efeitos negativos que perduram após a exposição (SALMA et al., 2002). Considerando que o tamanho das partículas depende do material a partir do qual são geradas e da multiplicidade dos processos de formação (SHI et al., 2001), é primordial que suas fontes sejam investigadas. Morawska et al. (2008) afirmam que partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm) são consideradas Ultrafinas, enquanto as chamadas Nanopartículas (N) são um subconjunto com diâmetros de até 0,5  $\mu\text{m}$  (500 nm). Quanto menor a partícula, maior é sua capacidade de adsorver metais pesados ou poluentes orgânicos, além do tamanho reduzido permitir que permaneçam por dias ou semanas na atmosfera e possam ser transportadas por longas distâncias, afetando simultaneamente diferentes microambientes.

A quantidade de automóveis circulantes no Rio Grande do Sul (RS) quase dobrou nos últimos onze anos, indo de 2,4 milhões em 2007 para 4,1 milhões em 2018 (DETRAN, 2018), acompanhando também o crescimento no número de caminhões, ônibus e motocicletas. Ainda que a modernização nos processos de fabricação colabore para torná-los cada vez mais sustentáveis, grande parte da frota do estado ainda é dos anos 1990 e 2000, mantendo o tráfego veicular como uma ampla fonte de poluição do ar. Além das emissões veiculares contribuírem enormemente para as emissões de nanopartículas, já que as partículas emitidas por motores à gasolina geralmente possuem diâmetro entre 20 e 60 nm (HARRIS e MARICQ, 2001; RISTOVSKI et al., 2006) e as emitidas por motores à diesel estão na faixa de 20 a 130 nm (KITTELSON, 1998; MORAWSKA et al., 1998; HARRIS E MARICQ, 2001; RISTOVSKI et al., 2006), também são responsáveis pela geração de outro importante poluente do ar: o *black carbon* (BC), um tipo de partícula que Long et al. (2013) definem como um fino pó

preto de carbono elementar quase puro, formado majoritariamente pela combustão incompleta de combustíveis fósseis.

Os planos de sustentabilidade de grandes cidades ao redor do mundo incentivam o uso de transporte público para reduzir as emissões atmosféricas dos veículos privados. Neste contexto, o sistema ferroviário é especialmente interessante devido à sua conveniência, segurança, eficiência, alta velocidade, capacidade para transporte de muitos passageiros e sistema elétrico que produz baixa emissão (MARTINS et al., 2015). Em Porto Alegre e região metropolitana, a linha férrea que atende à população possui 31,7 km em superfície e 11,3 km em elevação (TRENSURB), sem nenhum trecho subterrâneo. Sendo assim, ainda que os trens gerem, em teoria, baixa emissão de poluentes, funcionários e usuários estão expostos às emissões do entorno das plataformas de embarque como quaisquer outros moradores da região por todo o tempo em que esperam pelo transporte, o que leva ao interesse de investigar os poluentes presentes nestes locais e dentro dos próprios trens durante seu funcionamento.

## 1.1 Objetivo geral

A proposta do presente trabalho é estudar Nanopartículas (N) e *Black Carbon* (BC) em trens no trecho ferroviário de Porto Alegre a Novo Hamburgo, e nas plataformas das estações Fátima (Canoas) e Rodoviária (Porto Alegre), a fim de avaliar a presença destes poluentes atmosféricos durante o uso do transporte público.

## 1.2 Objetivos específicos

- a) Explorar a concentração em número e a distribuição de tamanho das Nanopartículas nos locais de estudo, considerando suas possíveis fontes;
- b) Avaliar a correlação entre os poluentes estudados, e também com outros poluentes amostrados na região;
- c) Analisar se os eventos meteorológicos influenciam os poluentes nas plataformas e se o ar-condicionado nos trens colabora para uma melhor qualidade do ar interior (*indoor*) em relação ao exterior (*outdoor*);
- d) Caracterizar quimicamente Nanopartículas e *Black Carbon* através de técnicas de sensoriamento remoto proximal.



## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Nanopartículas (N)

Enquanto parece haver uma classificação geral das partículas ultrafinas como sendo menores a 0,1  $\mu\text{m}$ , a definição do termo nanopartícula apresenta algumas diferenças na literatura quanto ao seu diâmetro limite, que foi definido por Morawska et al. (2008) como 0,5  $\mu\text{m}$  e posteriormente reduzido para 0,3  $\mu\text{m}$  por Kumar et al. (2010), consideração feita por esta escala de tamanho incluir mais de 99% da concentração total de partículas do ambiente atmosférico (KUMAR et al., 2008a,b,c, 2009). Estas nanopartículas podem ser originadas por uma grande gama de fontes naturais e antropogênicas, sendo denominadas primárias quando emitidas diretamente de uma fonte ou secundárias quando formadas a partir de reações entre gases presentes na atmosfera (WARNECK, 1988).

Além dos malefícios à saúde, são também conhecidos os impactos negativos das nanopartículas sobre a visibilidade urbana (HORVATH, 1994), clima global (IPCC, 2007; STRAWA et al., 2010) e sua influência sobre a química da atmosfera, através de sua composição e reatividade para novas transformações (KULMALA et al., 2004). Por apresentarem uma maior área superficial por unidade de volume do que as partículas maiores, observa-se nelas uma maior capacidade de adsorção de compostos orgânicos potencialmente cancerígenos, podendo haver altas taxas de deposição nos pulmões e outros órgãos. Se a exposição a curto prazo pode agravar doenças pulmonares e cardiovasculares existentes, expor-se à longo prazo aumenta o risco de doenças cardiovasculares e morte (KUMAR et al., 2010).

Nos últimos anos muitos estudos concluíram que os motores dos veículos são a maior fonte de nanopartículas em ambientes urbanos justamente por emitirem partículas primárias, formadas no motor ou no tubo de escape variando entre 30 a 500 nm, e secundárias, formadas na atmosfera a partir do processo de conversão gás-partícula, com diâmetro aerodinâmico abaixo de 30 nm (MORAWSKA et al., 2008).

### ***2.1.1 Concentração em número de N***

A regulamentação de partículas atmosféricas atualmente é realizada através de concentrações em massa nas faixas de tamanho  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ) e  $\leq 10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ), porém não aborda concentrações em número de partículas. Com isto, a maior proporção das emissões que contribuem significativamente para as concentrações em número não é controlada pelos padrões de qualidade do ar (KUMAR et al., 2010). Em geral, áreas com maior tráfego veicular e regiões urbanas possuem maiores concentrações em número e também são onde observa-se maior efeito negativo sobre a saúde humana (BUSECK e ADACHI, 2008), ainda que áreas rurais também contem com partículas emitidas por fontes naturais. De acordo com Kumar et al. (2010), a concentração em número expressa melhor a toxicidade das partículas pois facilita, através também das faixas de tamanho, a avaliação de seus efeitos potenciais à saúde.

As concentrações de nanopartículas são diretamente afetadas pelas condições ambientais, meteorológicas e proximidade das fontes, podendo variar até cinco ou mais ordens de magnitude (de  $10^2$  a  $10^7 \text{ \#/cm}^3$ ) dependendo do ambiente e da intensidade de emissão da fonte (KUMAR et al., 2010).

### ***2.1.2 Processos de formação de N***

As características físicas (tamanho, formato, densidade) e químicas (composição) das partículas variam de acordo com os seus processos de formação (MÉSZÁROS, 1999), sendo as ultrafinas tipicamente produzidas pelos que envolvem alta energia (KULMALA et al., 2004). Em geral, sua formação e crescimento são influenciados por três processos principais: (1) nucleação de novas partículas a partir de gases primários ou secundários com baixa pressão de vapor; (2) condensação de gases com baixa pressão de vapor de partículas já existentes; (3) coagulação através de uma fraca ligação entre duas ou mais partículas formando uma maior (HINDS, 1999; HOLMES, 2007; KULMALA, 2003; MARTINS et al., 2015; SEINFELD e PANDIS, 2006). Por suas diferentes formações, as N costumam ser discutidas na literatura em termos de modos, cada um deles possuindo fontes, faixas de tamanho, mecanismos, composições e vias de deposição distintos (HINDS, 1999).

Em geral, as nanopartículas são organizadas em três modos:

- Modo nucleação (da  $< 30$  nm): partículas com menor diâmetro, diretamente emitidas para o ar ou formadas através de conversão gás-partícula (HOLMES, 2007; KULMALA, 2003) que compreendem, em sua maioria, sulfatos, nitratos e compostos orgânicos (SEINFELD e PANDIS, 2006). Em função de sua alta concentração em número, especialmente perto das fontes, estas nanopartículas tendem a coagular-se rapidamente entre si ou aumentarem seu tamanho através de condensação, formando outros modos de partículas, o que, conseqüentemente, faz com que mantenham-se por pouco tempo na atmosfera. São tipicamente compostas por componentes voláteis derivados de combustível não queimado e óleo lubrificante (LINGARD et al., 2006; SAKURAI et al., 2003; WEHNER et al., 2004);

- Modo Aitken ( $20$  nm  $<$  da  $<100$  nm): caracterizado por uma fração de sobreposição entre os modos nucleação e acumulação (SEINFELD e PANDIS, 2006) e essencialmente composto por um núcleo de fuligem com material volatilizável na camada externa (LINGARD et al., 2006), são partículas formadas a partir da aglomeração das partículas do modo nucleação, bem como pela produção excessiva de fontes de combustão primária como os veículos (KULMALA et al., 2004);

- Modo Acumulação ( $100$  nm  $<$  da  $< 1000$  nm): aglomerados carbonosos de fuligem e/ou cinzas (KUMAR et al., 2010) originados de emissões primárias, conversões gás-partícula, reações químicas, coagulação de partículas menores e condensação de vapores de baixa volatilidade. Estas nanopartículas derivam principalmente da combustão de combustível e óleo lubrificante de veículos com motor a diesel ou gasolina com injeção direta (GRASKOW et al., 1998; WEHNER et al., 2009). Como coagulam muito lentamente tendem a ter um tempo de vida relativamente longo na atmosfera, dias ou semanas, e capacidade de viajar por grandes distâncias (ANASTASIO e MARTIN, 2001).

A relação entre os diâmetros aerodinâmicos das partículas e suas taxas de deposição no organismo humano é ilustrada na figura 1.

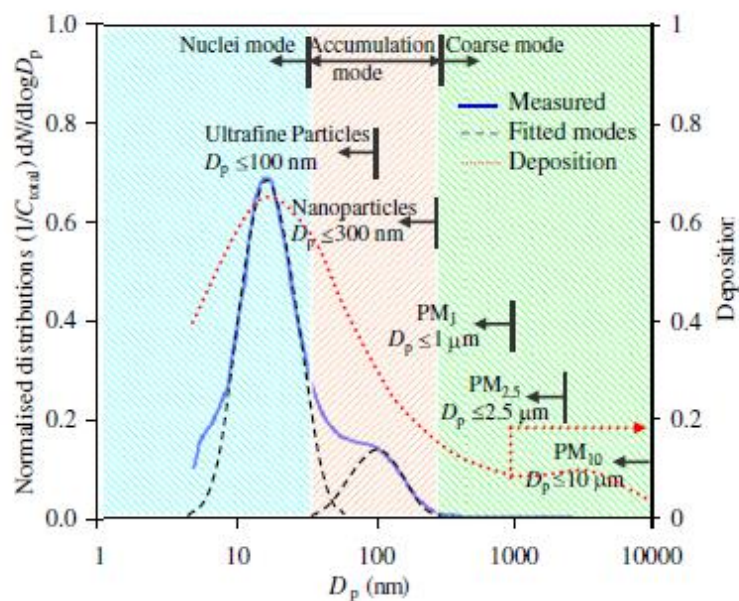


Figura 1 – Exemplo de distribuições de tamanho de partícula por número e sua dependência do tamanho para deposição no organismo humano  
 Fonte: KUMAR et al., 2010

## 2.2 Black Carbon (BC)

O material carbônico normalmente representa de 10 a 50% da concentração em massa de partículas no ar ambiente (PUTAUD et al., 2010), sendo a combustão de combustíveis fósseis e biomassa o fator de maior contribuição para o ciclo do carbono (PETZOLD et al., 2013). Uma fração dessas partículas de carbono frequentemente nomeada *black carbon* (BC) é caracterizada pela sua alta capacidade de absorver luz na região do visível e por sua resistência a transformações químicas (OGREN e CHARLSON, 1983; GOLDBERG, 1985), propriedades que a tornam relevante em pesquisas de diversas áreas, como mudanças climáticas, química atmosférica e qualidade do ar. Chow et al. (2004) acrescentam ainda que o BC também pode ser originado da pirólise de matéria carbônica, ou seja, mudança na estrutura química dos compostos de carbono pela perda de átomos de hidrogênio e/ou oxigênio ao serem expostos a temperaturas superiores a 250°C. As propriedades que definem as partículas de *black carbon* são detalhadas na tabela 1.

Tabela 1– Propriedades que definem o BC

<b>Propriedade</b>	<b>Características</b>	<b>Consequências</b>
<b>Microestrutura</b>	Estrutura tipo grafite contendo uma grande fração de átomos de carbono ligados em SP <sup>2</sup> .	Baixa reatividade química na atmosfera; remoção lenta por processos químicos; Forte Absorção óptica.
<b>Morfologia</b>	Agregados em cadeia fractal de esferas de carbono <10 nm com aproximadamente 50 nm de diâmetro.	Alta capacidade de absorção de outras espécies.
<b>Estabilidade térmica</b>	Material refratário com temperatura de volatilização perto de 4000K; Gaseificação é possível apenas pela oxidação, que começa a temperaturas acima de 340 °C.	Alta estabilidade na atmosfera; tempo longo de permanência na atmosfera.
<b>Solubilidade</b>	Insolúvel em qualquer solvente, inclusive água.	Remoção lenta por nuvens ou precipitação, a não ser que seja revestido de compostos solúveis em água.
<b>Absorção de luz</b>	Forte absorção de luz na faixa espectral visível com coeficiente massa-específico de absorção tipicamente superior a 550 nm para partículas recém-produzidas; Fraca dependência de comprimento de onda, com expoente de absorção entre 1-1,5 A.	Redução do albedo de nuvens, neve e gelo; Aquecimento da atmosfera; Refrigeração da superfície – consequências que levam a efeitos sobre a radiação solar e o clima.

Fonte: Adaptado de PETZOLD et al. (2013)

O *black carbon* é considerado o principal poluente traçador veicular por estar amplamente presente na fuligem oriunda do escapamento de veículos movidos à gasolina e diesel. Na indústria, possui inúmeras aplicações em produtos comerciais e de consumo como pneus, onde é utilizado como agente de reforço, borrachas, plásticos, tintas e revestimentos (LONG et al., 2013), o que aumenta a probabilidade de ser encontrado em maiores concentrações também perto de distritos industriais. Por causa da sua contribuição para o aquecimento global, atualmente só inferior a do CO<sub>2</sub>, o BC foi incluído no Plano Estratégico de Assistência à Atmosfera Global (*Global Atmosphere Watch*, GAW), pertencente à Organização Mundial de Meteorologia (*World Meteorological Organization*, WMO) (MÜLLER et al., 2007), tornando-se alvo dos principais estudos atuais a respeito do impacto de aerossóis sobre o clima e estratégias para sua mitigação. Em comparação a outros poluentes precursores da intensificação do efeito estufa, como o CH<sub>4</sub>, o *black carbon* possui baixa persistência na atmosfera, sendo para ele mais adequadas políticas de controle a curto prazo (PETZOLD et al., 2013).

Enquanto partícula fina, o BC também dispõe de um diâmetro aerodinâmico reduzido que facilita sua entrada no corpo humano. Considerado tóxico, estudos observaram seus malefícios aos pulmões humanos e de animais, assim como em células das vias aéreas e do epitélio respiratório (RECHE et al., 2015). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), sugere-se ainda que as partículas de BC exerçam um papel-chave indireto na toxicidade, transportando compostos semi-voláteis tóxicos e outros poluentes em processos de combustão ou ligados a sua superfície por longas distâncias (WHO, 2012).

Ainda que os efeitos à saúde humana sejam similares, há algumas variações de partículas de carbono com propriedades e características distintas sendo reportadas em estudos ao longo dos últimos anos. Por este motivo, Petzold et al. (2013) definiram Equivalente *Black Carbon* (EBC) como o termo que descreve operacionalmente os aerossóis de carbono medidos pela absorção de luz. Sempre que usado este termo, é recomendada a informação da eficiência de absorção em massa (MAE, do inglês *mass absorption efficiency*), coeficiente utilizado pelo equipamento para conversão de dados de absorção em dados de massa.

### 2.3 Influência dos parâmetros meteorológicos

A qualidade do ar em ambientes urbanos depende das emissões locais, mas também das emissões regionais e das características geográficas e meteorológicas da área. Diferentes condições meteorológicas dão origem a episódios característicos de poluição atmosférica (PÉREZ et al., 2010) e por isso é de grande importância avaliar os poluentes em diferentes climas e estações do ano.

A Camada Limite Atmosférica (CLA) é definida como a porção mais baixa da troposfera, da superfície da Terra até o nível da atmosfera livre (figura 2). Com relação à dispersão atmosférica, a microescala meteorológica é a região da atmosfera que influencia o transporte e a dispersão de poluentes (MALHEIROS e DIAS, 2004). Segundo Stull (1991), sua importância deve-se ao fato de que a grande maioria das atividades humanas ocorrem e geram consequências dentro desta camada.

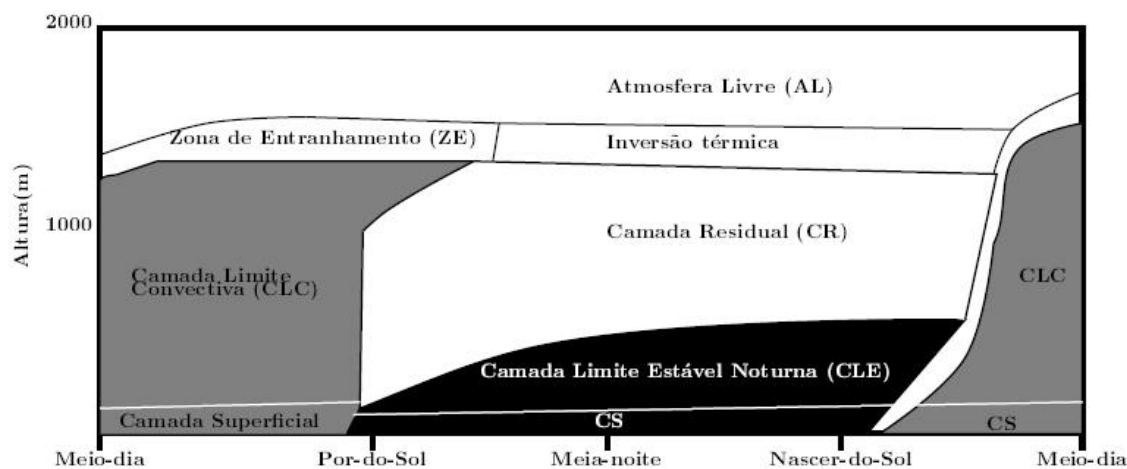


Figura 2 – Ciclo diário ideal da camada limite  
Fonte: Adaptado de STULL (1991).

A espessura da CLA não é estável e sofre influência do ciclo das estações, horas do dia, latitude, alternância entre dia e noite e, principalmente, radiação solar. Na literatura, a CLA também é chamada de camada de mistura, pois devido à sua interação com a superfície possui uma turbulência que dispersa as substâncias emitidas nela, podendo ocupar todo o seu volume, dependendo das fontes emissoras e das propriedades químicas e físicas dos poluentes (MALHEIROS e DIAS, 2004). Pela

instabilidade da camada limite, a dispersão de poluentes é diretamente influenciada pelas condições meteorológicas. Quando a camada está maior há uma maior diluição de poluentes na atmosfera, enquanto que sua diminuição causa um maior acúmulo destes no ar respirável.

Estudos apontam que variações meteorológicas e sazonais afetam não só a concentração de partículas como também sua distribuição de tamanho. He e Dhaniyala (2012) afirmam que a concentração em número de partículas e sua taxa de tamanho decaem com a velocidade e direção do vento, sendo assim ventos mais fortes podem promover sua dispersão resultando em concentrações mais baixas (KUMAR et al., 2008a) enquanto processos de ressuspensão produzem um aumento na concentração de partículas maiores do que 100 nm (CHARRON e HARRISON, 2003).

## **2.4 Qualidade do ar em sistemas ferroviários**

Trens movidos à eletricidade são uma alternativa sustentável em relação a automóveis, coletivos e motocicletas, pelo menos no que diz respeito à poluição do ar. A concentração e a composição química do material particulado do sistema ferroviário depende de vários fatores como a qualidade do ar ao entorno, profundidade e arquitetura das estações, conservação da estrutura, composição das rodas, tipo de trilhos, pastilhas, materiais da fonte de alimentação, mecanismos de frenagem, sistema de energia, velocidade e frequência de trens, densidade de passageiros, sistemas de ventilação e ar-condicionado, frequência de limpeza e outras condições operacionais (JOHANSSON e JOHANSSON, 2003; KWON et al., 2015; MORENO et al., 2014; PARK e HA, 2008; RIPANUCCI et al, 2006; SALMA et al., 2007). Em sistemas ferroviários abertos e de superfície ainda há contribuição de fontes móveis e fixas locais, como rodovias com alto tráfego veicular e atividades industriais.

A maior parte das partículas grosseiras e finas no ambiente das estações é produzida pelos processos de desgaste mecânico e atrito nas interfaces trilho-roda-freio, além da interface entre os materiais condutores de energia e os coletores ligados aos trens, erosão de materiais de construção e ressuspensão (JUNG et al., 2010; LOXHAM et al., 2013; SUNDH et al., 2009). Acredita-se que as nanopartículas sejam geradas também através da vaporização do substrato provocada pelas altas temperaturas de



atrito entre os componentes (SUNDH et al., 2009; ZIMMER e MAYNARD, 2002) e que sua composição química seja majoritariamente partículas de Ferro, normalmente acompanhado de outros elementos metálicos, como Manganês, Silício, Cromo, Cobre, Bário, Cálcio, Zinco, Níquel e Potássio (e.g AARNIO et al., 2005; JUNG et al., 2010; LOXHAM et al., 2013; QUEROL et al., 2012; SALMA et al., 2007).

## 2.5 Legislação

As normativas que regem os padrões para a qualidade do ar têm como objetivo protegerem a saúde da população e o meio ambiente. Entretanto, sua atualização periódica é necessária, pois o aumento da densidade populacional em centros urbanos motiva o crescimento na demanda por produtos e bens de consumo, o que vem alterando o perfil de emissões atmosféricas a cada ano. Ainda que vários países venham investindo em novas legislações focadas nas emissões veiculares, na Europa o limite no número de partículas foi adicionado aos padrões de emissão propostos pelas Comissões Europeias EURO 5 e EURO 6 para veículos comerciais leves (MORAWSKA et al., 2008), ainda não observa-se muita diminuição nos níveis de emissão (RECHE et al., 2011).

A divulgação da qualidade do ar no Brasil é feita mediante a utilização de um índice desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*). Os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos através da Portaria Normativa nº 348, de 14 de março de 1990 que foi submetida ao Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA (UEMOTO et al., 2006), para a criação de uma resolução geral, a CONAMA 03/1990. Em 2018, houve a substituição pela CONAMA 491/2018, com padrões menos permissivos e especificação para  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ . Ainda que hajam atualizações nas normas, os padrões brasileiros para a qualidade do ar ainda são antiquados e não consideram muitos poluentes relevantes, como o *black carbon*. As nanopartículas, ainda que tecnicamente estejam inclusas no  $MP_{2,5}$ , não são relatadas de forma apropriada. Diferentemente das partículas maiores, o seu tamanho muito reduzido não permite um estudo rigoroso de sua toxicidade através de sua concentração em massa, mas sim através de sua concentração em número. Sendo assim, apesar de todos os estudos envolvendo N e BC publicados no país, o Brasil não possui legislação para controle destes poluentes atmosféricos.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Área de estudo

O complexo ferroviário pertencente à TRENSURB S.A está localizado na região metropolitana de Porto Alegre (RMPA), centro-leste do estado do Rio Grande do Sul, região urbanizada e com topografia relativamente plana, com presença de lagos e banhados. A RMPA está ao nível do mar e, de acordo com o Sistema Koppen de classificação climática internacional, possui clima subtropical úmido (Cfa) (TEIXEIRA et al., 2012) com chuvas bem distribuídas ao longo do ano e médias mensais que variam entre 80 e 137 mm (de MIRANDA et al., 2012), além de grande influência de massas de ar frio das regiões polares. Durante o dia, a velocidade mínima de vento ocorre ao amanhecer e pela manhã, enquanto a maior ocorre ao entardecer. A direção do vento sofre variações sazonais e é resultado de interações de fenômenos de mesoescala, sendo L-SE prevalente durante verão e primavera e O-NO nos meses de inverno e outono. Em geral, as estações são razoavelmente definidas, com médias de 25°C no verão e 15°C no inverno (TEIXEIRA et al., 2012).



Figura 3 – Linha Férrea Metropolitana  
Fonte: TRENSURB (2017)

Com extensão aproximada de 50 km, a linha férrea é dividida entre 6 municípios e 22 estações (figura 3). O ponto inicial situa-se em Porto Alegre, em área urbana consolidada e próxima a vias de tráfego intenso de veículos automotores, enquanto o ponto final situa-se em Novo Hamburgo, cidade de características similares. Entre os pontos inicial e final são identificados também outros fatores contribuintes para a poluição atmosférica, como o aeroporto da capital, indústrias de grande porte e processos de mineração de areia.

Os monitoramentos e amostragens foram feitos nas plataformas das estações Rodoviária, em Porto Alegre, e Fátima, em Canoas (figura 4), municípios com densidades demográficas de 2.837,53 hab/km<sup>2</sup> e 2.470,15 hab/km<sup>2</sup>, respectivamente (IBGE, 2010).

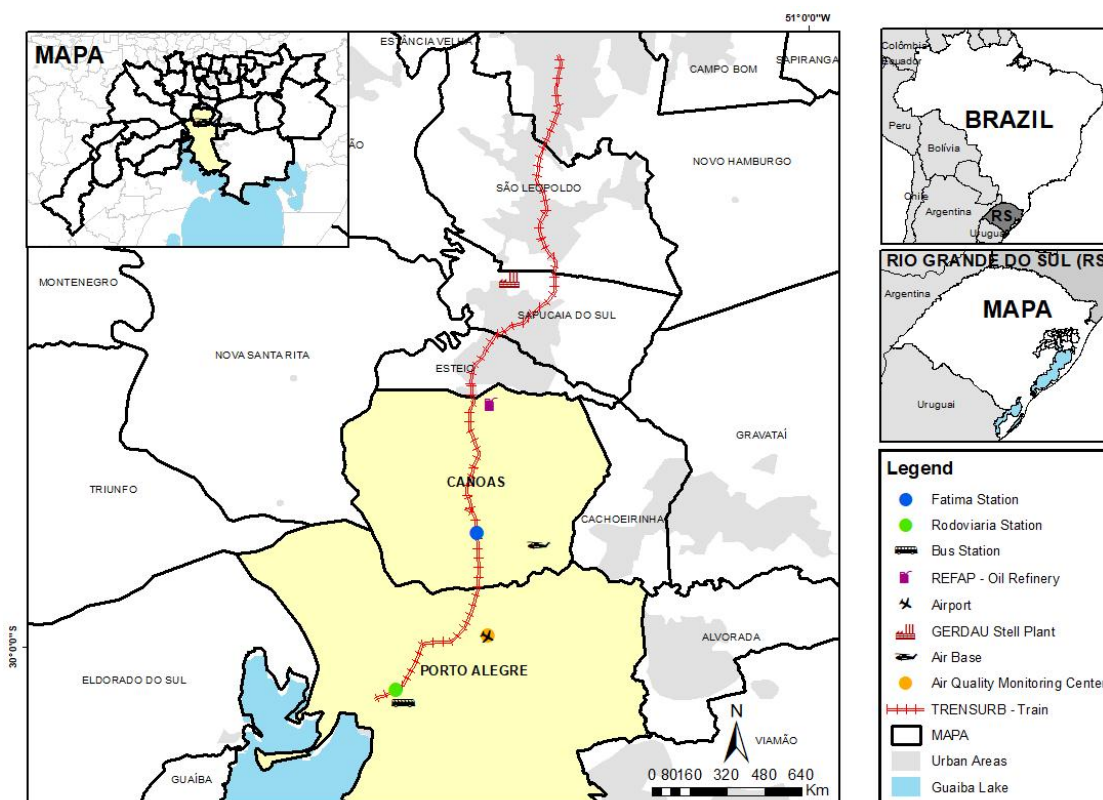


Figura 4 – Mapa de localização das estações estudadas na RMPA  
Fonte: Autoria própria, 2019.

A estação Rodoviária (latitude 30°01'20,5'' S; e longitude 51°13'13,3'' O) está situada no Largo Vespasiano Júlio Veppo, entre a Av. Mauá e o Cais do Porto. É cercada de um lado pelo lago Guaíba, o principal manancial de abastecimento hídrico da região, e do outro por uma avenida de intenso tráfego veicular e pela rodoviária da

cidade, que garante grande movimento de ônibus em seus arredores. A estação Fátima (latitude 29°56'19,0'' S; e longitude 51°10'37,8'' O) é localizada na Av. Guilherme Shell, ao lado da BR 116, no bairro Fátima. Cercada por duas rodovias com influência veicular de frota leve e pesada, a plataforma da estação ainda fica a 100m da Base Aérea de Canoas e próxima a uma indústria de refinaria de petróleo e outros empreendimentos de pequeno porte, como indústrias metalúrgicas. Ambas as plataformas têm 200 metros de comprimento e ficam no centro de dois trilhos, um para o sentido sul e outro para o norte (figura 5). As duas estações de superfície ficam a uma distância de 11,4 km uma da outra (TRENSURB), operam com ventilação natural e foram escolhidas pelo grande movimento de passageiros, além de estarem inseridas em áreas passíveis de diferentes fontes de poluição do ar, com influência urbana e industrial.



Figura 5 – Plataformas das estações Fátima (à esq.) e Rodoviária  
Fonte: TRENSURB (2017)

### 3.1.1 Trens série 200

O monitoramento de poluentes foi realizado durante viagens comuns, com passageiros, pelo trecho completo da linha férrea em trens da série 200 da TRENSURB (figura 6). Este modelo de TUE (Trem Unidade Elétrica) foi adquirido pela empresa em 2012 e tem gasto energético cerca de 30% menor do que os mais antigos. É composto por dois vagões motores MA e MB nas pontas e dois vagões reboques RA e RB no meio, totalizando quatro vagões por trem. Possui portas de dimensões 1,61m x 1,90m, truques com freios a disco, pastilhas e ABS, passagem livre entre os vagões e sistemas de tração com regeneração de energia de frenagem (TRENSURB). Os trens operam sempre com as janelas fechadas, tendo como único sistema de ventilação o ar-condicionado, que tem regulagem automática.



Figura 6 – Partes externa e interna dos trens série 200  
Fonte: TRENSURB (2018)

### 3.2 Período e frequência de amostragem

Os monitoramentos de nanopartículas e *black carbon* foram realizados entre agosto de 2018 e setembro de 2019, compreendendo todas as variações climáticas do ano. As campanhas ocorreram a cada quinzena com duração de três dias, um para cada local (plataforma da estação Fátima, interior dos trens e plataforma da estação Rodoviária) com o uso dos mesmos equipamentos posicionados de igual forma, a aproximadamente 1,30m do solo. Nas plataformas as medições ocorreram entre 9h e 17h, enquanto dentro dos trens foram correspondentes ao tempo de uma viagem completa pelo trecho ferroviário de Porto Alegre à Novo Hamburgo, somando aproximadamente 2h de duração. Os trens série 200 não têm horários fixos de funcionamento, então os monitoramentos ocorreram de acordo com a disponibilidade dos trens entre 10h e 12h30.

As 29 campanhas distribuídas em 13 meses foram realizadas entre segunda-feira e sexta-feira por razões de segurança, já que o espaço é aberto aos usuários e o número de funcionários é menor aos fins de semana. Os dias da semana foram alternados em cada local para que não houvesse tendência nos dados obtidos.

Os amostradores passivos estiveram fixados nas colunas estruturais das estações Rodoviária e Fátima a uma altura média do ar respirável dos passageiros, aproximadamente 1,70 m, durante o inverno (julho/2019 - setembro/2019).

### 3.3 Monitoramento em tempo real

#### 3.3.1 Equipamentos

O equipamento usado para o monitoramento de nanopartículas atmosféricas foi o Nanoscan SMPS Nanoparticle Sizer modelo 3910, fabricado pela TSI Inc. Manufacturer, um contador de partículas que utiliza álcool isopropílico como solvente condensador. O Nanoscan realiza a medição de N em 13 faixas de tamanho entre 10 e 420 nm, empregando uma vazão de amostragem de 0,75 L/min e uma vazão no contador de condensação de partículas (CPC) de 0,25 L/min.

Para medição de equivalente *black carbon* (EBC) utilizou-se o aetalômetro portátil MicroAeth modelo AE51 da Aethlabs, que baseia-se na mudança da taxa de absorção de luz com radiação de 880 nm transmitida em um filtro coletor T60 de fibra de vidro revestida em teflon. Ajustou-se sua vazão de amostragem para 150 mL/min, seguindo a recomendação da fabricante para monitoramento de exposição em ambientes fechados e/ou com concentrações moderadas de EBC. O AE51 considera partículas inferiores a 2,5  $\mu\text{m}$  e a eficiência de absorção em massa (MAE) usada é 16,2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ambos os equipamentos (figura 7) foram combinados para o mesmo horário e registraram os dados de concentrações (em tamanho, no caso das N) em tempo real, com frequência de 60 segundos. Outras informações a respeito dos monitoramentos foram registradas manualmente no caderno de campo.



Figura 7 – NanoScan SMPS 391 dxf0 e MicroAeth AE51  
Fontes: TSI® e Aethlabs®

### 3.3.2 Dados complementares

Durante as campanhas foi utilizado o termômetro portátil Thermo Hygro SCH TS34C, fabricado pela Dostmann® para registro de temperatura e umidade in situ e posterior comparação com os dados meteorológicos obtidos. Os dados dos parâmetros Temperatura (T, em °C), Umidade Relativa (UR, em %), Pressão (PRESS, em hPa), Direção do Vento (DV, em °), Velocidade do Vento (VV, em m/s) e Radiação solar (RAD, em W/m<sup>2</sup>), e os dados de concentração dos poluentes Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>, em µg/m<sup>3</sup>), Dióxido e Monóxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub> e NO, em µg/m<sup>3</sup>), Ozônio (O<sub>3</sub>, em µg/m<sup>3</sup>), Monóxido de Carbono (CO, em ppm) e Material particulado < 10 µm (MP<sub>10</sub>, em µg/m<sup>3</sup>) amostrados na região durante o período de estudo foram cedidos pela FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler. Enquanto os meteorológicos são originados da estação meteorológica do Aeroporto Salgado Filho, os de poluentes atmosféricos são provenientes de estações de qualidade do ar pertencentes à REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini e à CMPC – Celulose Riograndense.

### 3.3.3 Análise estatística dos dados

O banco de dados foi organizado considerando médias aritméticas horárias das concentrações dos poluentes, calculadas a partir dos dados de N e EBC amostrados a cada 60 segundos. Dados falhos e *outliers* foram descartados.

As concentrações em número (dN) medidas pelo SMPS Nanoscan expressam a concentração de nanopartículas nos canais correspondentes aos diferentes diâmetros aerodinâmicos. Em função da grande variabilidade destas concentrações, que frequentemente podem possuir até mais de uma ordem de magnitude em um mesmo canal, convencionou-se a parametrização da distribuição usando uma função lognormal como descrito por Hussein et al. (2005). Como todos os parâmetros envolvidos nos cálculos já são considerados pelo equipamento, a concentração em número normalizada (dN/dlogDp) foi calculada dividindo-se dN pelo intervalo geométrico correspondente a cada um dos canais conforme instruções da fabricante (TSI), como é demonstrado na equação a seguir:



$$\frac{dN}{d(\log(D))} = D \cdot \frac{dN}{dD} \approx D \cdot \frac{\Delta N}{\Delta D} = D_{medio} \cdot \frac{\Delta N}{(D_2 - D_1)} \quad (1)$$

onde  $dN$  corresponde à concentração em número medida pelo equipamento;  $D_2$  e  $D_1$  aos diâmetros limite superior e inferior para cada canal (informados pelo equipamento) e  $D$  ao diâmetro de partícula (posteriormente chamado de  $D_p$ ).

Os canais considerados pelo SMPS 3910 possuem diâmetros aerodinâmicos médios de 11.5, 15.4, 20.5, 27.4, 36.5, 48.7, 64.9, 86.6, 115.5, 154, 205.4, 273.8 e 365.4 nm. Para efeitos de simplificação, as partículas podem ser apresentadas divididas em modos que compreendem seus processos de formação, conforme os diâmetros aerodinâmicos mínimos e máximos de seus intervalos: Nucleação (canais de 11.5 a 20.5 nm); Aitken (canais de 27.4 a 86.6 nm) e Acumulação (canais de 115.5 a 365.2 nm).

Foram aplicados os testes estatísticos não-paramétricos de Kolmogorov-Smirnov (K-S), Kruskal-Wallis e Tukey para verificar a normalidade dos dados, comparar as variáveis de forma individual e de forma múltipla, respectivamente. A correlação de Spearman foi empregada para identificar possíveis associações entre os poluentes e variáveis meteorológicas. Por último, utilizou-se a Análise por Componentes Principais (ACP) a fim de investigar mais detalhadamente a origem dos poluentes em cada local através de suas similaridades estatísticas com outros poluentes e meteorologia, seguindo metodologia de trabalhos anteriores de mesmo critério (e.g AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2016; LANDIM et al., 2018). O software estatístico SPSS® para Windows v.23 foi utilizado em todas as análises.

### 3.4 Amostragem passiva

Para estudar qualitativamente a ocorrência de nanopartículas nas plataformas foi empregada uma amostragem não-destrutiva através do uso de amostradores passivos artesanais (figura 8). Como descrito por Silva et al. (2020), os amostradores construídos em canos de PVC possuem *stubs*, pinos de metal utilizados para apoiar amostras a serem analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, cobertos com fitas dupla



face de carbono, onde o particulado deposita-se naturalmente de acordo com o vento e as condições do ambiente (MORILLAS et al., 2016).



Figura 8 – Amostrador passivo artesanal  
Fonte: Autoria própria, 2019

### 3.5 Técnicas de sensoriamento remoto proximal

Diante da gama de possibilidades do sensoriamento remoto para aquisição de informações a respeito da superfície terrestre, o uso de técnicas que apropriam-se de seus princípios físicos (a interação de radiação eletromagnética com diferentes tipos de matéria) em menor escala consolidou-se como um meio eficaz de estudar amostras de maneira proximal e, na grande maioria das vezes, não-destrutiva.

Os filtros T60 usados no aetalômetro AE51 para amostragens de equivalente *black carbon* e as fitas de carbono dos amostradores passivos foram coletados e acondicionados em placas petri de vidro dentro de um dessecador com sílica até o momento de serem analisados. As análises foram realizadas no iTT FUSE – Instituto Tecnológico em Ensaio e Segurança Funcional da UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos e no Laboratório CACTUS da Universidade de Santiago de Compostela.

### ***3.5.1 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)***

As técnicas avançadas de microscopia são amplamente utilizadas para caracterização morfológica e estrutural de partículas (SILVA et al., 2020). Os microscópios eletrônicos utilizam um feixe de elétrons de alta energia emitido sobre a amostra como fonte de “iluminação”, obtendo imagens com aparência tridimensional e resolução elevada em centenas de milhares de vezes quando comparada às geradas por microscópios ópticos. Na MEV os sinais elétricos produzidos pela amostra irradiada são convertidos em imagem, enquanto que na MET o feixe de elétrons atravessa a amostra, posicionada entre ele e um anteparo, enquanto interage com ela. A imagem é então formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados.

As amostras de partículas coletadas nas plataformas Rodoviária e Fátima e no interior dos trens (apenas nos filtros T60) passaram por um processo de secagem e foram recobertas com platina para melhorar sua condutividade (SILVA et al., 2020), e posteriormente submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM, do inglês *Field Emission Scanning Electron Microscope*), com uso do equipamento Zeiss® FE-SEM Ultra plus. Para a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM, do inglês *High-resolution Transmission Electron Microscope*), os filtros de EBC foram preparados seguindo a metodologia de extração ultrassônica descrita por Rojas et al. (2019): adicionados a tubos de ensaio com 0,5 mL de solução dissolvente apolar (propanona e hexano), em seguida foram introduzidos no aparelho de ultrassom (modelo Power Sonic 520) com frequência de 40 kHz e potência de 700 W, em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente por 3h. As amostras provenientes dos amostradores passivos foram separadas com álcool também através de tratamento ultrassônico. O equipamento usado foi o HR-TEM 2010F 200-keV, fabricado pela JEOL Ltd.

### ***3.5.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)***

Durante as análises de MEV e MET é possível obter a composição elementar das amostras a partir dos raios-x emitidos por elas após o bombardeamento pelo feixe de

elétrons, através da chamada Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS ou EDX, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). A técnica identifica os elementos presentes através dos seus comprimentos de onda e energia característicos no espectro de raios-x. Entretanto, não é possível realizar a identificação de elementos de baixo número atômico, como hidrogênio, pois suas emissões consistem em bandas de baixa energia que acabam absorvidas. Por isto, o método é classificado como sendo semi-quantitativo.

O detector de raios-x e o MEV partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007). O espectrômetro geralmente é acoplado aos microscópios eletrônicos, assim possibilitando o estudo da morfologia observada nas imagens obtidas associada à composição química. Todas as amostras foram analisadas por EDS (Quantax 200, fabricado pela JEOL Ltd) juntamente às análises de MEV e MET.

### ***3.5.3 Espectroscopia Raman***

A espectroscopia Raman, apesar de não tão popular como outras, é uma técnica que pode fornecer importantes informações através de interação com a luz. Baseada no efeito Raman ou difusão inelástica, processo em que uma pequena parte dos fótons que interagem com uma substância é propagada em uma frequência diferente da frequência dos fótons incidentes, a análise aplica um feixe de radiação laser (portanto, monocromático) sobre a amostra de interesse coletando a assinatura vibracional das moléculas. A partir do espectro gerado, é possível que sejam obtidas informações sobre estrutura molecular, modos de cristalização e até mecanismos de reação.

Todas as amostras foram submetidas à técnica para um estudo mais detalhado da mineralogia das partículas, que afetam diretamente sua reatividade e, conseqüentemente, sua toxicidade. Foi utilizado o sistema Raman inVia Reflex, da Renishaw®, no modo confocal.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Aspectos gerais de concentrações e tamanhos

A distribuição dos dados obtidos foi considerada não-normal pelo teste de Kolmogorov-Smirnov ( $p > 0,05$ ). Sendo assim, optou-se por utilizar medianas e intervalos interquartílicos (tabela 2) ao invés de médias e desvios-padrão, que seriam imprecisos.

Tabela 2 – Estatística descritiva de nanopartículas ( $\#/cm^3$ ) e equivalente *black carbon* ( $\mu g/m^3$ ) nas plataformas e trens

Poluente	Local	Mediana	Percentis	
			25	75
N	Fátima	$6,66 \times 10^4$	$4,28 \times 10^4$	$1,08 \times 10^5$
	Rodoviária	$2,99 \times 10^4$	$1,93 \times 10^4$	$4,44 \times 10^4$
	Trens	$3,00 \times 10^4$	$2,35 \times 10^4$	$4,74 \times 10^4$
EBC	Fátima	3,38	2,21	5,25
	Rodoviária	1,97	0,97	3,40
	Trens	3,14	1,60	4,27

Apesar do uso de sistema elétrico, há diversas fontes de nanopartículas relacionadas ao funcionamento dos trens, como peças mecânicas submetidas a altas temperaturas, incluindo pastilhas de freio e motores elétricos (MENDES et al., 2018). A plataforma da estação Fátima, localizada em área industrial, obteve maiores concentrações de N e EBC quando comparada à estação Rodoviária, em área urbana, e ao interior dos trens. No caso das nanopartículas, as concentrações observadas na plataforma da estação Rodoviária e nos vagões são similares, comportamento que não é repetido com o equivalente *black carbon*, que possui maior concentração dentro dos trens. As principais fontes de partículas de carbono em ambientes ferroviários à

eletricidade, especialmente de carbono total (TC, do inglês *total carbon*), são provenientes justamente das conexões de energia. Ainda que valores mais elevados de BC já tenham sido encontrados em sistemas ferroviários de outros países como China, onde Li et al. (2015) relataram média de  $9,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dentro dos vagões, e Estados Unidos, onde concentrações entre  $5$  e  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  foram registradas por Vilcassim et al. (2014) nas plataformas, não são esperadas concentrações significativas quando não há uso de combustível. Entretanto, mesmo em sistemas com trens elétricos é comum a existência de equipamentos movidos à diesel para operações de manutenção à noite (VILCASSIM et al., 2014). No caso da RMPA, todas as estações pertencentes à TRENURB possuem grupos geradores diesel (GGD) para alimentação elétrica de emergência e outros consertos, o que pode contribuir para o acúmulo de *black carbon* nos trens e plataformas. Além disto, também precisam ser consideradas contribuições de fontes externas, como tráfego veicular e emissões industriais, e atividades dos próprios passageiros, como o uso de cigarro nas plataformas. Para Chan et al. (1999), no fim das contas, as concentrações de poluentes atmosféricos dentro de trens são comparáveis as de outros modelos de transporte.

Sabe-se que não há grande diferença entre a concentração de material particulado em plataformas de superfície quando comparadas ao ambiente em que estão inseridas (CARTENI et al., 2017). Segundo Kumar et al. (2010), concentrações em número de nanopartículas na ordem de  $10^4$  a  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  são típicas de áreas urbanas, com seus máximos valores em centros com muitos edifícios (*street canyons*), que dificultam a dispersão das partículas. De fato, Schneider et al. (2015) relataram concentrações médias de N entre  $8,38 \times 10^4$  e  $1,18 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  em um *street canyon* próximo à estação Rodoviária, muito mais altas do que as medianas encontradas na plataforma. Ainda que as estações recebam emissões externas, as concentrações tendem a estar mais baixas por conta da distância em relação às fontes, além de poderem ser minimizadas com o uso de um bom sistema de ventilação, o que não ocorre nas plataformas estudadas. Em trabalhos recentes, foram constatados maiores índices de partículas em estações antigas de superfície quando comparadas a novas estações subterrâneas, graças aos modernos modelos de ventilação atuais (XU et al., 2017). Estes resultados são corroborados por este estudo se compararmos a concentração de nanopartículas encontrada na estação Fátima,  $6,66 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , com as encontradas em estações subterrâneas recentemente construídas em Praga,  $11,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (CUSACK et al., 2015) e Atenas,  $1,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$

(MENDES et al., 2018). Apenas com ventilação natural, Rodoviária e Fátima acabam por ter um fator de diluição de poluentes de apenas 35% (KWON et al., 2010), o que torna o ambiente das plataformas mais sujeito à poluição do ar das áreas de estudo.

De acordo com Wang et al. (2011), as partículas de *black carbon* estão sujeitas a mistura com outros componentes de partículas ultrafinas ao longo do trecho ferroviário. Os coeficientes de Spearman indicaram correlação positiva significativa ao nível de 0,01 entre N e EBC nos três locais, sendo moderada na plataforma da estação Fátima e no interior dos trens, com coeficientes 0,451 e 0,535, respectivamente, e forte na plataforma da estação Rodoviária, com coeficiente 0,702. Ainda que hajam menores concentrações de EBC em Rodoviária quando comparada à Fátima e trens, a forte correlação indica influência dos processos de combustão de diesel na formação de novas nanopartículas na plataforma urbana.

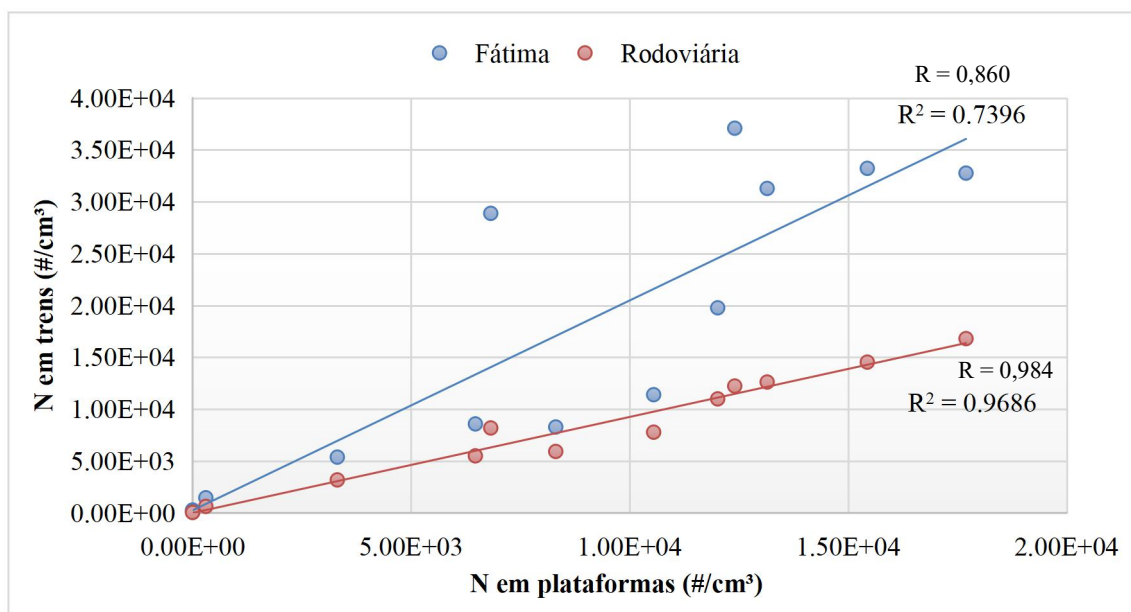


Figura 9 – Correlação entre medianas de N em trens e plataformas

Para avaliar a associação entre as nanopartículas das plataformas e as encontradas dentro dos trens também foram calculadas suas correlações (figura 9). Como resultado foram obtidas correlações positivas muito fortes entre Trens e Fátima (0,860) e Trens e Rodoviária (0,984), confirmando que as partículas *indoor* são prioritariamente originadas nas plataformas e levadas para o interior dos trens pelos próximos passageiros quando as portas abrem.

No intuito de compreender melhor o comportamento dos poluentes nos três ambientes ao longo do período estudado, foram aplicados dois testes estatísticos: um para comparar de forma simultânea os valores obtidos nas duas plataformas e no interior dos trens, o teste de Kruskal-Wallis, e o outro para encontrar possíveis similaridades em comparações individuais, o teste de Tukey. Pelo primeiro teste, nanopartículas e equivalente *black carbon* demonstraram-se significativamente distintos ( $p = 0,00 < 0,05$ ) em todos os ambientes, isto é, ainda que sejam relacionadas, as concentrações não seguem uma mesma tendência de comportamento, o que sugere que sejam diretamente afetadas pelas diferentes contribuições locais nos momentos de coleta. Quando analisadas por Tukey, as concentrações de N de Rodoviária e dos Trens demonstraram similaridade significativa ( $p = 0,836 > 0,05$ ), logo, são provavelmente influenciadas por fatores em comum. De fato, o trecho metropolitano é majoritariamente composto por plataformas situadas em área urbana, o que torna esta semelhança compreensível. Para EBC, as concentrações de Fátima e Trens foram fracamente semelhantes ( $p = 0,155 > 0,05$ ), enquanto as de Rodoviária foram significativamente diferentes ( $p = 0,00 < 0,05$ ).

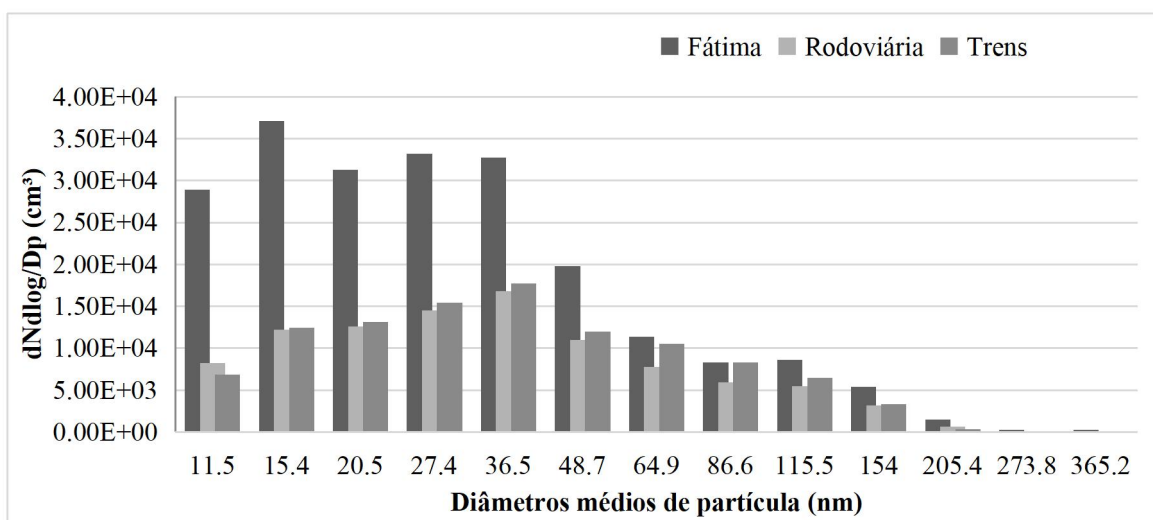


Figura 10 – Distribuição geral de N por tamanho

De modo geral, a grande maioria das nanopartículas amostradas nas plataformas e trens possui diâmetro aerodinâmico inferior a 100 nm (figura 10), ou seja, são partículas ultrafinas. Na plataforma de Fátima as N demonstraram comportamento bimodal, com concentrações maiores em 15,4 e 27,4 nm, faixas correspondentes aos modos Nucleação e Aitken, enquanto na plataforma de Rodoviária e no interior dos

trens foram observados picos em 27,4 e 36,5 nm, no modo Aitken. Comportamentos semelhantes foram relatados por Salma (2007), que obteve máximas concentrações de nanopartículas entre 10 e 50 nm em plataformas de estações ferroviárias.

Estudos mostraram que, para o caso de deposição de uma mesma quantidade de partículas nos pulmões, a toxicidade aumenta com a diminuição do seu diâmetro (MACNEE e DONALDSON, 2003). Entre as partículas ultrafinas, as concentrações na plataforma de Fátima chegaram a representar 3.5 vezes as concentrações na plataforma de Rodoviária, com o máximo valor de  $3,71 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  na faixa de 15.4 nm. Em estações ferroviárias, fatores operacionais, estrutura dos trilhos e tipo de transmissão de energia podem influenciar o tamanho das nanopartículas (ABBASI et al., 2013). Considerando que as emissões do próprio sistema sejam similares para as duas estações, já que possuem estrutura e operação iguais conforme informado pela administração, a enorme diferença de concentração origina-se em contribuições externas. Entre duas rodovias movimentadas e próxima a empreendimentos industriais, a estação Fátima está exposta a mais fontes de partículas formadas em processos de nucleação quando comparada à Rodoviária, pois tanto emissões de veículos quanto de indústrias consistem de gases aquecidos altamente dinâmicos e reativos (KUMAR et al., 2011), o que resulta em rápidas conversões gás-partícula após diluição e resfriamento na atmosfera. Além disto, a proximidade da estação Rodoviária com o lago Guaíba colabora para um ar mais úmido na plataforma, o que favorece o crescimento do tamanho das nanopartículas por condensação.

Dentro dos trens, a maior concentração registrada foi de  $1,77 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  no modo de 36,5 nm. O intervalo entre 30 e 40 nm é o mais abundante em ambientes urbanos por ser típico de partículas emitidas por veículos à gasolina (MORAWSKA et al., 2008), porém Tokarek e Bernis (2006) também observaram picos por volta de 40 nm no interior de trens como resultado de desgastes mecânicos. Ainda que expressivamente menores do que as registradas na estação Fátima, as concentrações nos vagões de passageiros são superiores às da estação Rodoviária para quase todos os tamanhos considerados, o que demonstra baixa efetividade no uso do ar-condicionado como recurso para melhoria da qualidade do ar interior neste caso. Além da entrada de partículas das plataformas através da abertura de portas, a falta de manutenção, especificamente na troca de filtros do ar-condicionado (que não é realizada com frequência), favorece sua concentração. Diferente de sistemas subterrâneos, onde as



janelas abertas causam um aumento de concentração de partículas no interior dos trens por infiltração, em sistemas de superfície pode ocorrer o contrário: a circulação do ar vindo do exterior pode reduzir as concentrações *indoor*, produzindo um efeito de “lavagem ambiental” (CARTENI et al., 2017). Neste caso, portanto, parece ser menos interessante que as janelas sejam mantidas fechadas durante as viagens.

A emissão das chamadas partículas de desgaste (AWP, do inglês *airbone wear particles*) varia muito de acordo com a velocidade, pressão de superfície de contato e estado dos materiais dos trilhos e rodas (LEE et al., 2018), assim como suas diferenças de tamanho podem ser atribuídas a diferentes modos de desgaste (SUNDH et al., 2009). Norman e Johansson (2005) encontraram máxima frequência de AWP's entre 60 e 80 nm, enquanto Abbasi et al. (2011) descreveram partículas provenientes de frenagem mecânica nos modos de 100 e 350 nm, e Lee et al. (2018) relataram picos em torno de 165 nm gerados pelo processo de frenagem elétrica. Tanto nas plataformas estudadas quanto no interior dos trens as concentrações acima de 100 nm, típicas do modo Acumulação, foram significativamente inferiores, com máxima de  $8,58 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  na estação Fátima para a moda de 115,5 nm. Entretanto, é notável que nestas faixas a localização das estações não é um fator decisivo, pois as concentrações tornam-se muito mais próximas nos três ambientes. Isso sugere que as nanopartículas de maiores diâmetros possam ter origem prioritariamente em processos do próprio sistema ferroviário e no desgaste estrutural das estações, enquanto as ultrafinas são bastante influenciadas pelas emissões externas locais.

## **4.2 Variabilidade nas concentrações de N e EBC**

### **4.2.1 Variações horárias**

Durante o dia a Camada Limite Atmosférica (CLA) está sob influência de forças mecânicas (ventos) e térmicas (calor do sol) (STULL, 1988; CANCELLI, 2006) e, portanto, mais turbulenta, facilitando a dispersão de poluentes. À noite, fria e estável, favorece a concentração, efeito que perdura até as primeiras horas da manhã, quando a camada mista ainda está subdesenvolvida e mantendo todas as emissões acumuladas (WANG et al., 2010). A figura 11 mostra as concentrações horárias de nanopartículas e equivalente *black carbon* nas plataformas e trens.

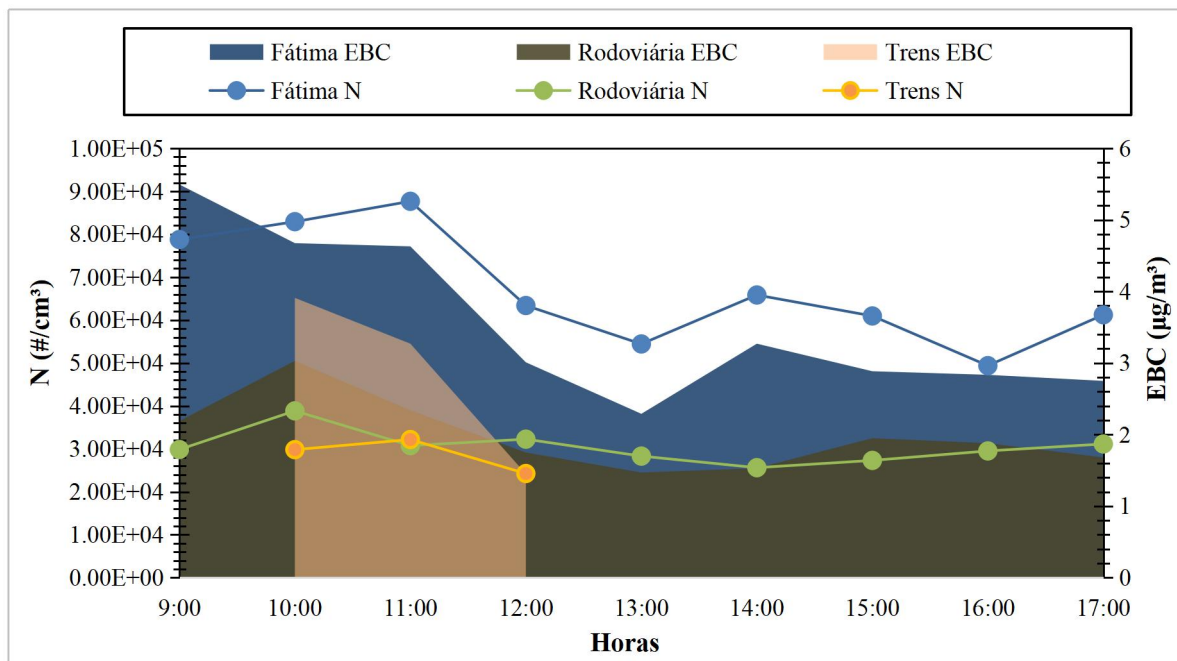


Figura 11 – Concentrações horárias de N ( $\#/cm^3$ ) e EBC ( $\mu g/m^3$ ) nas plataformas e trens

Na plataforma da estação Fátima, as mais altas concentrações foram observadas pela manhã entre 9 e 11 horas, com os máximos níveis de  $5,50 \mu g/m^3$  para EBC e  $8,77 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  para N, confirmando a influência de emissões locais. Ainda que a qualidade do ar no interior dos trens seja tão importante quanto a das estações, existem menos estudos *indoor* do que nas plataformas (AMATO, 2018). As concentrações de equivalente *black carbon* dentro dos trens pela manhã chegaram a ser superiores às encontradas na estação Rodoviária. Os valores máximos de EBC e N no interior dos trens,  $3,91 \mu g/m^3$  e  $3,44 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  respectivamente, foram registrados entre 10h e 11h, horário com maior densidade de passageiros em relação às 12h, quando os trens esvaziam. Entre 11 e 13h, as concentrações diminuíram de forma significativa na plataforma de Fátima devido ao baixo movimento de pessoas e ao maior intervalo entre trens. A redução de material particulado nas plataformas em função de uma menor frequência de trens sinaliza um duplo efeito da passagem de trens sobre a variabilidade das partículas: a produção por processos mecânicos e a ressuspensão pela turbulência (CUSACK et al., 2015). Aproximando-se do final da tarde, mesmo com o aumento de usuários e a intensificação das atividades nos arredores das estações, as concentrações mantiveram-se com poucas flutuações, tendo um leve crescimento apenas em Fátima,

efeito da maior diluição de emissões devido ao aumento na altura da Camada limite atmosférica e velocidades de vento mais altas (CHARRON e HARRISON, 2003). Neste momento, as concentrações de N presentes promovem a condensação de vapores semivoláteis para partículas, não favorecendo a formação de outras novas (KERMINEN et al., 2001).

Os diâmetros de partícula mostraram variações horárias diferentes para cada local pelo teste de Kruskal-Wallis. Na estação Fátima,  $N_{11.5-27.4}$  e  $N_{205.4-365.2}$  foram semelhantes ( $p > 0,05$ ) entre todos os horários, enquanto  $N_{36.5-154}$  foram diferentes ( $p < 0,05$ ). De acordo com Namgung et al. (2017), o aumento de temperatura causado pelo atrito de rodas e trilhos provoca mudanças na distribuição de tamanho das nanopartículas, além de os próprios lubrificantes usados para evitar este atrito também afetarem sua geração (ABBASI et al., 2013). Na estação Rodoviária e no interior dos trens todos os diâmetros foram semelhantes, exceto  $N_{273.8}$  e  $N_{365.2}$  para a plataforma e  $N_{11.5}$  e  $N_{36.5}$  para o interior dos vagões. O EBC foi significativamente diferente em todos os horários nos três locais ( $p < 0,05$ ), sugerindo que suas fontes prioritárias mudem constantemente e/ou que sua associação a outras partículas influencie em suas concentrações.

#### ***4.2.2 Variações sazonais***

Em função das mudanças na CLA é comum que a concentração de poluentes do ar mude em períodos de frio e calor. A figura 12 mostra as distribuições de nanopartículas nas plataformas e trens nos períodos quente (outubro a março) e frio (abril a setembro).

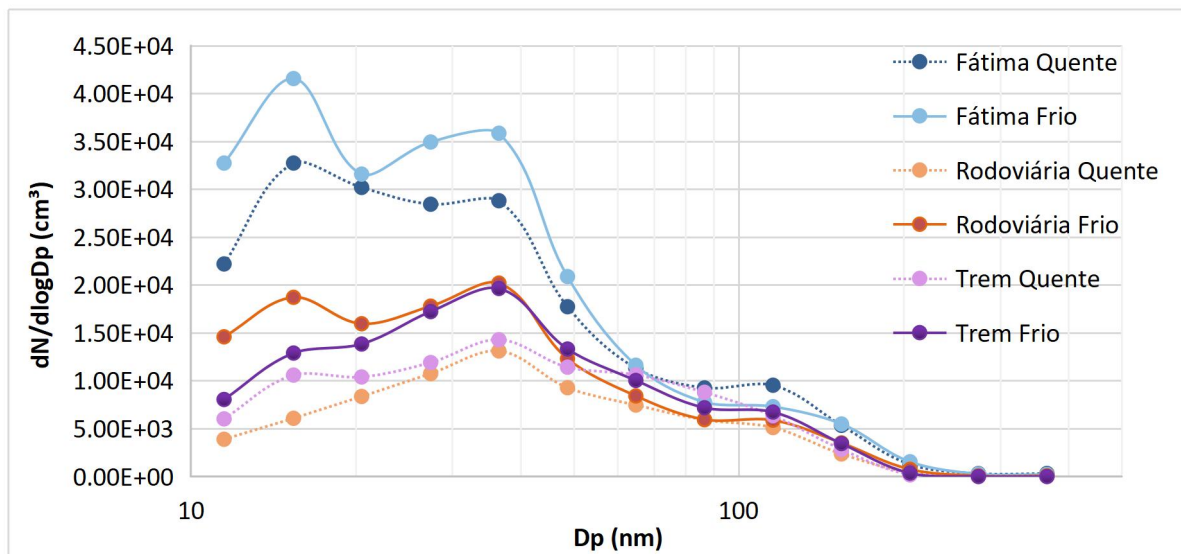


Figura 12 – Distribuição de N nos períodos quente e frio

As concentrações de N foram superiores durante o período frio para todos os ambientes, ratificando outros estudos de poluentes atmosféricos na RMPA (e.g TEIXEIRA et al., 2012; AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2013; LANDIM et al., 2018), embora seja notável que apenas as inferiores a 60 nm tenham variado de forma significativa, reafirmando que as maiores nanopartículas sejam provenientes do próprio sistema. Segundo Young et al. (2012), baixas temperaturas aprimoram o efeito de atmosfera estável, o que favorece maiores concentrações de partículas em função da falta de turbulência. As razões frio/quente mostram uma variabilidade sazonal muito semelhante entre a plataforma de Fátima e os trens (1,17 e 1,19, respectivamente), enquanto em Rodoviária a variação observada é maior, com razão de 1,68. De acordo com Landim et al. (2018), em períodos quentes, devido às maiores velocidades de vento e à radiação solar mais alta (TEIXEIRA et al., 2012), podem haver forças suficientes para causar a ruptura da camada de mistura da CLA, gerando um maior transporte vertical de poluentes. Além disto, os compostos gasosos que formam partículas através de processos de condensação são mais diluídos no verão, favorecendo a permanência das partículas na atmosfera por mais tempo e com uma menor taxa de crescimento, o que resulta em uma redução nas concentrações em número (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2016). A estação Rodoviária registrou a menor concentração de nanopartículas de todo o período estudado, com mediana de  $2,26 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  nos meses quentes.

As concentrações de EBC também foram mais altas no período frio (figura 13), com razões frio/quente de 1,05 para Fátima, 1,31 para os trens e 1,62 para Rodoviária.

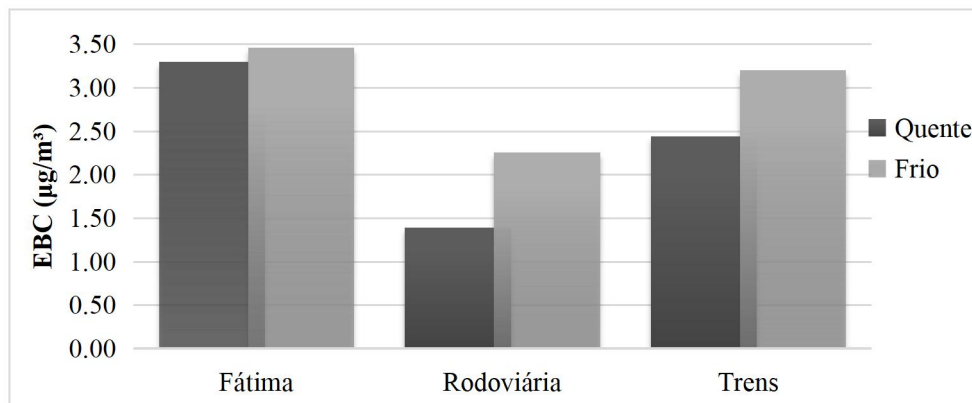


Figura 13 – Variabilidade de EBC nos períodos quente e frio

Além das condições ambientais, outro aspecto que colabora para a queda de emissões de N e EBC no período quente é a redução do tráfego veicular e do uso do sistema ferroviário durante as férias, quando grande parte da população viaja para o litoral. Em função do menor número de usuários, o sistema opera com maiores intervalos de tempo entre os trens. Li et al. (2015) verificaram que as concentrações de EBC nas plataformas tendem a cair com uma menor frequência de trens, pois assim como há infiltração de partículas da plataforma para o ambiente interno, o oposto também ocorre: os trens podem trazer grandes quantidades de EBC dos túneis para as estações. No período quente o ar-condicionado dentro dos trens é programado para manter uma temperatura ambiente em torno de 18°C. Todavia, as concentrações continuam abaixo das encontradas *indoor* no período frio, confirmando que boa parte das partículas encontradas nos trens vêm de fora.

### 4.3 Relações de N e EBC com dados meteorológicos e outros poluentes do ar

#### 4.3.1 Correlações de Spearman

A correlação de Spearman foi usada para verificar possíveis influências meteorológicas na concentração dos poluentes estudados (tabela 3). Por serem estações

abertas e de superfície, as plataformas estão totalmente expostas a fatores climáticos e ambientais da área de estudo. Os trens contam com ar-condicionado e operam com janelas fechadas, portanto era esperado que as concentrações de nanopartículas e equivalente *black carbon* nos vagões fossem menos associadas às condições externas do que as presentes nas plataformas.

Tabela 3 – Correlações de Spearman entre N e EBC e dados meteorológicos

Local	Poluente	Temp	UR	Rad	Press	Vel. Vento	Dir. Vento
<b>Fátima</b>	N	-0,30**	0,10	-0,11	0,24**	-0,13*	-0,30**
	EBC	-0,05	0,31**	-0,31**	0,12	-0,25**	-0,18**
<b>Rodoviária</b>	N	-0,36**	0,09	-0,21**	0,33**	-0,18**	-0,43**
	EBC	-0,20 **	0,22**	0,21**	-0,17**	-0,04	-0,43**
<b>Trens</b>	N	-0,21	0,02	0,03	0,33*	-0,35*	-0,24
	EBC	-0,16	0,21	-0,10	0,16	-0,40**	-0,17

\* valor-p < 0,05    \*\* valor-p < 0,01

As concentrações de N e EBC nas duas plataformas corroboram a teoria de dispersão atmosférica em que os poluentes são inversamente relacionados à velocidade do vento (ZHU et al., 2006), assim como mudanças de direção podem colaborar com o transporte de partículas para outros locais, acarretando em reduções de suas concentrações na área de estudo (AGUDELO-CASTANEDA et al., 2016). No interior dos trens, a velocidade do vento possui uma correlação negativa ainda mais forte com as concentrações, pois é o único modo de dispersão de partículas além da turbulência causada pela saída dos passageiros quando as portas abrem. As associações inversas com a temperatura eram esperadas diante das diferenças entre períodos quente e frio discutidas anteriormente e reforçam resultados de estudos anteriores em outros sistemas ferroviários pelo mundo (e.g CUSACK et al., 2015; MINGUILLÓN et al., 2018; ISLAM et al., 2019).

Em geral, a umidade relativa é tão importante quanto a temperatura no estudo de concentração de partículas (MORAWSKA et al., 2008) e tipicamente os dois parâmetros possuem uma relação inversa, como pode ser constatado pelas correlações positivamente significativas com o EBC. Assim como baixas temperaturas favorecem a formação de novas partículas quando as emissões resfriam no ambiente (JEONG et al., 2006), os altos índices de umidade correspondentes privilegiam a condensação de partículas já existentes provocando um aumento de tamanho (SCHEINEIDER et al., 2015), especialmente na estação Rodoviária. Apesar de haverem correlações positivas entre N e umidade relativa, são muito baixas e não significativas. Estes coeficientes pequenos podem ser um resultado da abundância de emissões locais, prioritariamente de partículas primárias, que dominam as concentrações totais e acabam mascarando o efeito da umidade (YOUNG e KELLER, 2004).

A explicação para as correlações negativas entre nanopartículas e radiação solar nas plataformas não está clara, pois é um comportamento observado quando trata-se de concentrações de partículas em massa mas inesperado quando consideradas concentrações em número. De acordo com Agudelo-Castañeda et al. (2016), a correlação inversa quando com concentrações em massa, como no caso de equivalente *black carbon* neste estudo, pode ocorrer devido a sua associação à estagnação e frentes frias (TAI et al., 2010), além do fato de partículas secas produzidas em períodos com alta radiação solar e baixa umidade não contribuir para o aumento de concentrações de matéria (MASSEY et al., 2012). Já concentrações em número de N costumam ter correlações positivas com a radiação solar, pois segundo Kumar et al. (2013), a formação de partículas secundárias por nucleação e condensação de vapores semivoláteis induzidas por processos fotoquímicos é uma importante fonte de nanopartículas no ambiente urbano.

As correlações com outros poluentes amostrados próximos às áreas de estudo é uma forma de verificar possíveis contribuições de fontes externas à formação de nanopartículas nas plataformas e trens. Os coeficientes de correlação obtidos são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Correlações de Spearman entre N e EBC e outros poluentes da RMPA

Local	Poluente	MP <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	CO
Fátima	N	0,16*	-0,16*	-0,02	-0,02	-0,08	0,17**
	EBC	0,43**	-0,02	-0,12	0,28**	-0,27**	0,34**
Rodoviária	N	0,18**	0,13*	-0,23**	0,31**	0,25**	0,54**
	EBC	0,28**	-0,02	-0,30**	0,37**	0,24**	0,37**
Trens	N	-0,10	-0,02	-0,05	0,01	-0,02	0,25
	EBC	-0,20	0,00	-0,12	-0,04	-0,00	0,15

\* valor-p < 0,05    \*\* valor-p < 0,01

Os resultados mostram que N e EBC estão associados em diferentes níveis à poluição local, principalmente na estação Rodoviária. Nesta plataforma, as nanopartículas são correlacionadas positivamente de forma significativa com todos os poluentes, exceto o ozônio (O<sub>3</sub>) com correlação negativa. A correlação positiva com óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>) indica que o tráfego veicular é uma fonte comum de nanopartículas e demonstra um comportamento típico de área urbana afetada por emissões primárias (JOHANSSON et al., 2007), enquanto a correlação inversa com O<sub>3</sub> revela que os processos fotoquímicos provocam uma redução das concentrações em número de N ou são mascarados por outros efeitos ambientais, o que concorda com o coeficiente obtido anteriormente para radiação solar.

Nas duas plataformas, nanopartículas e equivalente *black carbon* foram correlacionados positivamente com MP<sub>10</sub>, relação que já havia sido verificada na RMPA por Agudelo-Castañeda et al. (2016), e monóxido de carbono (CO). A correlação de CO e EBC era esperada, já que os dois possuem como principal fonte a combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa e as partículas de *black carbon* são compostas por carbono (cerca de 60% em massa) com associação de elementos como oxigênio, nitrogênio e enxofre (GOLDBERG, 1985). A associação significativa entre CO e N sugere que outras partículas de carbono não detectadas pelo aetalômetro (e.g carbono orgânico, carbono elementar) possam também estar presentes nas nanopartículas do ambiente ferroviário, especialmente na plataforma de Rodoviária, o



que poderá ser confirmado pela análise de composição química. A correlação com NO e NO<sub>2</sub> reforça o título de “poluente traçador veicular” dado ao EBC.

As partículas amostradas no interior dos trens não demonstraram correlações significativas com os poluentes da área de estudo, o que reforça que suas fontes sejam prioritariamente processos do próprio sistema ferroviário.

#### ***4.3.2 Análise por componentes principais***

Em busca de uma interpretação mais precisa das relações entre os poluentes e a fim de confirmar as possíveis fontes de emissão, foi aplicada a análise por componentes principais (ACP), técnica de estatística multivariada mais amplamente utilizada nas Ciências Atmosféricas (TEIXEIRA et al., 2012). A principal função da análise é reduzir o número de variáveis perdendo o mínimo possível da informação original, separando-as em fatores segundo suas similaridades (HO et al., 2002).

A análise por componentes principais foi baseada na matriz de correlação de Spearman e as variáveis escolhidas foram as que tiveram correlação significativa. A rotação Varimax tem o objetivo de maximizar a variação entre os pesos de cada componente principal, e foi aplicada com normalização de Kaiser. Apenas fatores com valores absolutos acima de 0,5 foram selecionados para as componentes. Considerando que um mesmo poluente pode ter fontes distintas dependendo do local, foram feitas análises individuais para Fátima e Rodoviária. Como as concentrações de nanopartículas e equivalente *black carbon* no interior dos trens não obtiveram correlação significativa com nenhum dos poluentes da área de estudo e apenas com as variáveis meteorológicas velocidade do vento e pressão atmosférica, não foi realizada ACP para este ambiente. Todos os diâmetros de N foram considerados separadamente.

Foram obtidos seis componentes para Fátima e sete para Rodoviária após a rotação, com variâncias totais explicadas por estes componentes de 76% e 78%, respectivamente. Os resultados são expostos na tabela 5.

Tabela 5 – Matriz de componentes principais com rotação varimax

Variável <sup>1</sup>	Fátima						Rodoviária						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
N <sub>11,5</sub>	0,02	<b>0,83</b>	-0,03	-0,24	0,12	-0,02	0,08	<b>0,89</b>	-0,15	-0,03	-0,15	0,10	-0,03
N <sub>15,4</sub>	0,34	<b>0,88</b>	0,03	-0,15	0,00	0,05	0,12	<b>0,95</b>	-0,12	-0,04	-0,02	0,11	0,08
N <sub>20,5</sub>	0,59	<b>0,72</b>	0,08	-0,04	-0,11	0,11	0,26	<b>0,82</b>	-0,06	0,01	0,20	0,12	0,24
N <sub>27,4</sub>	0,67	<b>0,68</b>	0,09	-0,07	-0,07	0,13	0,48	<b>0,72</b>	-0,03	0,07	0,21	0,14	0,24
N <sub>36,5</sub>	<b>0,74</b>	0,59	0,09	-0,10	-0,00	0,17	<b>0,67</b>	0,58	-0,01	0,09	0,21	0,15	0,21
N <sub>48,7</sub>	<b>0,86</b>	0,34	0,09	-0,09	0,08	0,20	<b>0,86</b>	0,28	0,02	0,08	0,24	0,12	0,17
N <sub>64,9</sub>	<b>0,95</b>	0,08	0,08	-0,05	0,11	0,13	<b>0,94</b>	0,01	0,03	0,07	0,21	0,08	0,09
N <sub>86,6</sub>	<b>0,96</b>	0,04	0,08	-0,02	0,14	-0,02	<b>0,96</b>	0,01	0,00	0,08	0,13	0,05	0,03
N <sub>115,5</sub>	<b>0,90</b>	0,28	0,07	-0,03	0,13	-0,07	<b>0,95</b>	0,17	-0,03	0,10	0,09	0,03	-0,02
N <sub>154</sub>	<b>0,71</b>	0,56	0,06	-0,07	0,08	-0,04	<b>0,84</b>	0,39	-0,06	0,11	0,12	0,01	-0,07
N <sub>205,4</sub>	0,18	<b>0,67</b>	-0,03	-0,15	-0,01	0,21	0,40	<b>0,50</b>	-0,03	0,03	0,45	-0,05	-0,11
N <sub>273,8</sub>	0,02	0,19	-0,04	-0,13	-0,07	<b>0,92</b>	0,31	0,03	0,07	-0,02	<b>0,87</b>	0,05	-0,05
N <sub>365,2</sub>	0,10	0,07	-0,03	-0,14	-0,10	<b>0,93</b>	0,18	0,03	0,01	-0,02	<b>0,87</b>	0,10	0,01
EBC	<b>0,59</b>	0,04	0,21	-0,02	0,26	-0,17	<b>0,56</b>	0,39	-0,24	0,04	-0,05	-0,06	0,17
T	-0,01	-0,20	-0,48	<b>0,69</b>	0,04	-0,24	0,01	-0,14	0,56	-0,03	-0,20	<b>-0,68</b>	-0,07
UR	0,28	-0,11	<b>0,83</b>	0,02	0,00	0,09	0,03	0,03	<b>-0,89</b>	-0,05	-0,03	0,01	0,05
RAD	-0,26	0,06	<b>-0,64</b>	0,11	-0,04	0,18	-0,00	-0,21	<b>0,79</b>	0,10	0,04	-0,03	0,17
VV	-0,15	0,10	-0,27	0,09	<b>-0,61</b>	0,09	-0,36	-0,07	-0,17	0,08	0,32	<b>-0,51</b>	0,25
DV	-0,15	-0,18	0,05	<b>0,69</b>	-0,24	0,09	-0,21	-0,23	-0,07	-0,07	0,07	-0,04	<b>-0,78</b>
PRESS	-0,15	0,34	-0,08	<b>-0,73</b>	-0,15	0,20	-0,00	0,13	-0,10	0,22	0,25	<b>0,70</b>	0,34
O <sub>3</sub>	0,11	-0,13	<b>-0,82</b>	-0,07	-0,16	0,00	-0,12	-0,11	<b>0,57</b>	-0,50	0,04	-0,22	-0,11
NO	-0,04	0,17	0,54	0,39	<b>0,57</b>	0,09	0,10	0,00	-0,08	<b>0,77</b>	0,02	0,19	-0,05
NO <sub>2</sub>	0,03	0,05	0,25	0,50	<b>0,68</b>	0,04	0,35	0,03	-0,09	<b>0,76</b>	-0,02	0,02	0,12
SO <sub>2</sub>	-0,12	-0,06	-0,02	<b>0,55</b>	0,14	-0,12	-0,19	-0,11	0,17	<b>0,69</b>	-0,00	-0,03	0,11
MP <sub>10</sub>	0,21	0,03	-0,19	0,03	<b>0,73</b>	-0,10	0,37	0,17	0,32	<b>0,55</b>	-0,01	-0,18	-0,22
CO	0,35	0,05	<b>0,48</b>	-0,12	0,47	-0,24	0,11	0,53	-0,04	0,09	0,00	<b>0,61</b>	-0,16

<sup>1</sup> Onde N<sub>x</sub> = Nanopartículas com diâmetro médio x (em nm); EBC = Equivalente *black carbon*; T = temperatura; UR = umidade relativa; RAD = radiação solar; VV = velocidade do vento; DV = direção do vento e PRESS = pressão atmosférica.

De maneira geral, as nanopartículas separaram-se em três fatores idênticos nos dois locais, com associações entre os diferentes tamanhos: os componentes principais 1 e 2, e o componente 6 em Fátima, correspondente ao 5 de Rodoviária. O primeiro componente principal (CP<sub>1</sub>) explica aproximadamente 34% da variância total nas duas plataformas, e caracteriza-se pelas nanopartículas entre 30 e 160 nm e equivalente *black carbon*. Este intervalo é o mais abundante e possui origem difusa, pois nele as emissões provenientes de tráfego veicular e atividades industriais próximas às estações misturam-se às geradas pelas estruturas do sistema ferroviário, originando aglomerados que caracterizam o modo Aitken (MARTINS, 2016). A associação entre EBC e partículas nesta faixa de tamanho confirma sua fonte prioritária em processos envolvendo diesel, cujas emissões típicas estão entre 20 e 130 nm (RISTOVSKI et al., 2006) e emissões de motores à gasolina, com partículas de 20 a 60 nm (HARRIS e MARICQ, 2001). O segundo componente (CP<sub>2</sub>) contém as N inferiores a 30 nm junto à faixa de 205,4 nm. Este CP<sub>2</sub> representa as nanopartículas do modo nucleação formadas no próprio ambiente ferroviário através de conversões gás-partícula originadas em processos de frenagem, interação entre sistemas de energia e volatilização de lubrificantes (MARTINS, 2016), associadas a partículas de um diâmetro maior também típico de desgaste mecânico. Isso evidencia as diferenças de tamanho dependentes do estado do material dos trilhos e da interação com outras partículas já existentes, como comentado anteriormente. É importante ressaltar que as concentrações em número de nanopartículas podem aumentar ou diminuir de acordo com a disponibilidade de vapores sujeitos a processos de condensação no ambiente, diferença que é observada entre Fátima e Rodoviária. Entretanto, pela análise de componentes principais constata-se que o próprio sistema ferroviário é uma importante fonte nos dois locais. O CP<sub>2</sub> explica aproximadamente 15% da variância total.

O último fator caracterizado pela presença de nanopartículas é o mesmo para as duas plataformas, porém é o componente principal número 5 (CP<sub>5</sub>) para Rodoviária e 6 (CP<sub>6</sub>) para Fátima. Este componente é formado pelas nanopartículas com os maiores diâmetros estudados, com pontos médios em 273.8 e 365.2 nm, derivadas do desgaste estrutural das estações, como as erosões causadas pela turbulência gerada pela passagem dos trens (MARTINS, 2016), e da coagulação de partículas menores provenientes do próprio sistema e de contribuições externas. A demora no processo de coagulação permite que estas N mantenham-se no ambiente por mais tempo, o que explica sua

baixa variabilidade. Como a grande maioria dos processos no ambiente ferroviário ocorre sob altas temperaturas, originando prioritariamente partículas menores como já apresentado no item 4.1, este fator explica apenas aproximadamente 5% da variância total, sendo menos relevante do que os parâmetros meteorológicos.

Os demais componentes são caracterizados por associações entre variáveis meteorológicas e outros poluentes do ar amostrados nas áreas de estudo, e juntos explicam aproximadamente 23% da variância total. O componente 3 (CP<sub>3</sub>) é muito similar nos dois locais, composto por UR, O<sub>3</sub>, RAD e CO em Fátima, e as mesmas variáveis com sinal trocado, exceto CO, em Rodoviária. A associação entre O<sub>3</sub> e radiação solar é consistente, já que o primeiro é formado a partir de reações fotoquímicas envolvendo compostos orgânicos voláteis sob alta energia (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009). Nas duas estações, RAD e O<sub>3</sub> tem sinais contrários à UR. De fato, a umidade é oposta à temperatura do ar, conseqüentemente também é da radiação solar que aquece a superfície. No caso de Fátima, CO também é inverso à RAD, pois como poluente gasoso tende a se dispersar mais facilmente em altas temperaturas.

O quarto componente principal (CP<sub>4</sub>) é composto pelas variáveis PRESS negativa, DV, T e SO<sub>2</sub> em Fátima. A associação inversa entre temperatura e pressão atmosférica possui origem física e também foi observada na RMPA em uma análise por componentes principais feita por Landim et al. (2018), enquanto a associação positiva entre direção do vento e SO<sub>2</sub> mostra que o poluente depende do vento para ser transportado de sua fonte até a área de estudo. Em Rodoviária, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e MP<sub>10</sub> caracterizam o CP<sub>4</sub>, evidenciando que a origem das quatro espécies seja prioritariamente a mesma, o tráfego veicular e de ônibus perto da estação. A mesma relação de variáveis é encontrada no quinto componente principal de Fátima (CP<sub>5</sub>) e no sexto componente de Rodoviária (CP<sub>6</sub>), onde a velocidade do vento possui relação inversa com os poluentes locais enfatizando sua importância na dispersão de emissões vindas de atividades industriais e tráfego veicular. Diferentemente de Fátima, para Rodoviária a direção do vento não foi associada a nenhuma outra variável, ficando solitária em um sétimo componente principal (CP<sub>7</sub>).

## 4.4 Caracterização química de N e EBC

### 4.4.1 Composição elementar

Parte fundamental para compreender a toxicidade do material particulado a que usuários e funcionários de trens estão expostos é a sua caracterização química. Além da variedade nos tamanhos de partícula, a abundância de metais demonstrada por diversos estudos (e.g MURRUNI et al., 2009; KAM et al., 2011; QIAO et al., 2015; LEE et al., 2018) tornou a qualidade do ar em sistemas ferroviários uma importante questão de saúde pública em grandes centros urbanos (CHA et al., 2018). Ainda que hajam alguns trabalhos acerca da composição de partículas ultrafinas na RMPA, este é o primeiro a estudá-las nas dependências do sistema ferroviário metropolitano da TRENSURB.

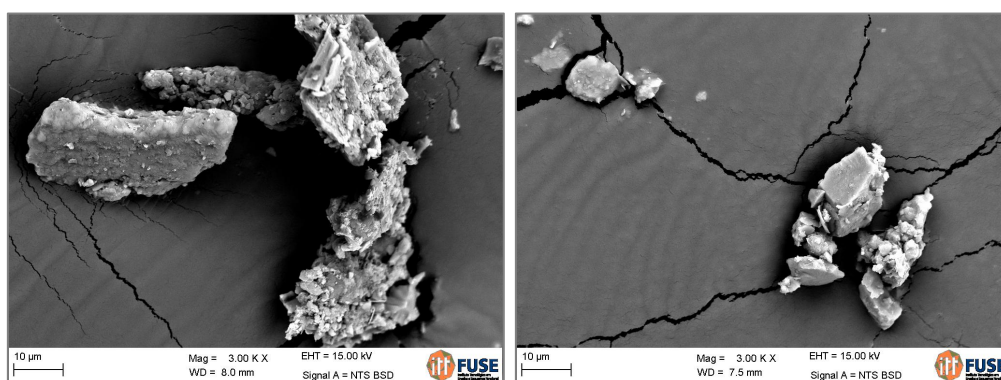


Figura 14 – Imagens FE-SEM de partículas na plataforma de Rodoviária

A figura 14 retrata as imagens obtidas pelas análises nas amostras coletadas na estação Rodoviária, onde foram encontradas múltiplas nanopartículas. É possível perceber que as partículas ocorrem majoritariamente em forma de agregados irregulares, com raras aparições isoladas. Uma característica comum aos agregados é a heterogeneidade geoquímica das suas partículas constituintes (CIVEIRA et al., 2016), resultado de um crescimento e/ou desenvolvimento em diferentes condições ambientais.

No total, 47 nanopartículas < 100 nm da plataforma urbana foram analisadas por FE-SEM, HR-TEM, EDS e Raman. Os resultados obtidos mostram que mais de 80% delas são compostas prioritariamente por carbono, o que indica grande influência de tráfego veicular e confirma a existência de partículas de carbono não detectadas pela técnica em tempo real empregada. De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa

em Câncer - IARC, da sigla em inglês, partículas carbonosas provenientes de processos de exaustão de motores são cancerígenas (ABBASI et al., 2011). Além das provenientes de contribuições externas e da oxidação de compostos orgânicos voláteis, as partículas carbonosas em ambientes ferroviários podem ser originadas da alta resistência no motor elétrico e da conexão (composta por grafite) entre o pantógrafo, dispositivo montado acima dos trens para alimentar a corrente elétrica, e a catenária, sistema de distribuição e alimentação elétrica aérea (MORENO et al., 2015).

Imagens de HR-TEM de partículas na plataforma da estação urbana (figura 15) mostram que aproximadamente 75% das N analisadas possuem formato tubular, o que pode variar de acordo com seus processos de formação.

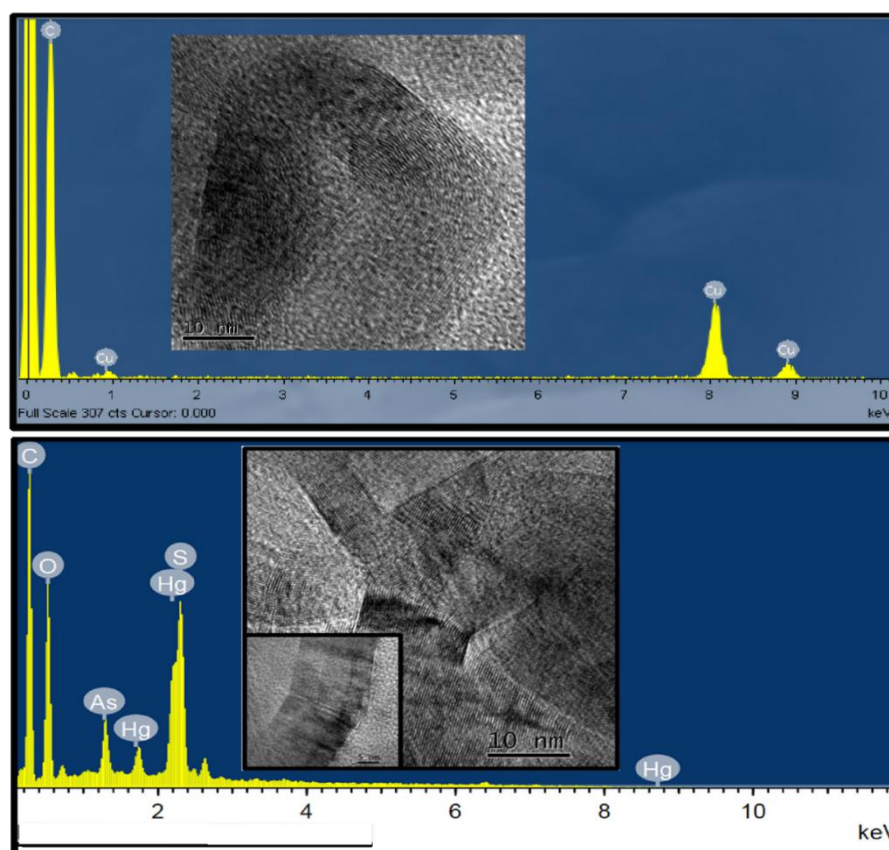


Figura 15 – Espectros de EDS e imagens de HR-TEM de nanopartículas em Rodoviária

Em nanopartículas com diâmetros entre 2 e 48 nm foram verificados picos de elementos perigosos, como arsênio (As), selênio (Se), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), zinco (Zn), níquel (Ni) e vanádio (V), enfatizando a presença

de fontes de partículas metálicas no ambiente. Outros autores relataram composições químicas similares, relacionando Cr à composição de rodas e trilhos (QUEROL et al., 2012), Zn, Ni e Pb à de freios (MORENO et al., 2015) e As à da catenária (FONT et al., 2019). Segundo Pacyna e Pacyna (2001), Hg e Se são majoritariamente emitidos por processos envolvendo combustíveis fósseis e por isto podem estar facilmente associados a partículas carbonosas em ambientes urbanos.

Não há correlação entre os elementos encontrados nas nanopartículas da plataforma da estação Rodoviária, porém todos estão associados ao carbono. A toxicidade deste tipo de partícula, chamada de organometálica, é aumentada em relação a partículas simplesmente compostas por metais, pois a abundância de carbono facilita sua absorção pelo corpo humano, bem como sua reatividade. Todos os metais observados estão na lista de contaminantes emergentes de nanopartículas, pois são tipicamente encontrados nesta faixa de tamanho, ou são considerados tóxicos pela EPA (RAHIM et al., 2019). Estudos comprovaram através de análises clínicas as propriedades tóxicas de partículas nanométricas associadas a metais de transição. Dentre eles, Ni e V são citados por Kelly et al. (2012) como sendo os principais a provocarem efeitos adversos à saúde, seguidos de Zn e Pb. A presença de cobre (Cu) no espectro de EDS pode estar relacionada ao funcionamento dos trens como relatado por Cusack et al. (2015) e Mohsen et al. (2018), porém é mais provável que seja proveniente dos grids utilizados nas análises de HR-TEM.

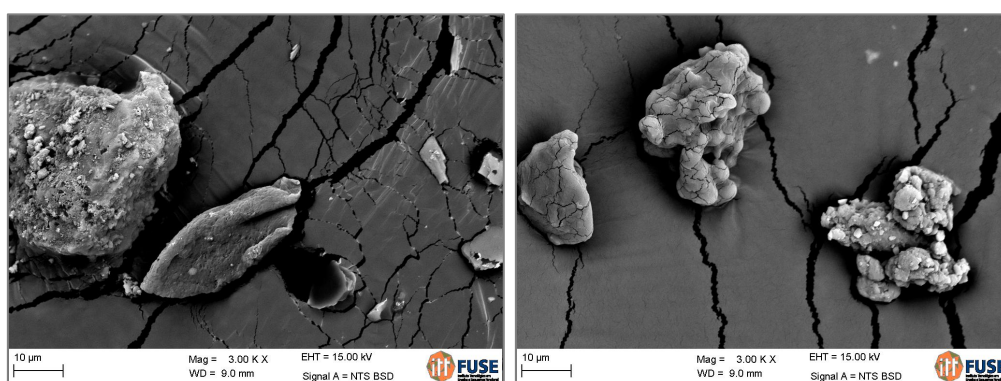


Figura 16 – Imagens FE-SEM de partículas na plataforma de Fátima

Na plataforma da estação Fátima também foram observados agregados irregulares, porém com formatos ligeiramente mais arredondados (figura 16). Abbasi et al. (2012) comentam que partículas provenientes de emissões sem exaustão costumam

ser esféricas, semiesféricas ou elipsoidais, sendo as diferenças entre os mecanismos de desgaste responsáveis pelas variações de formato. Diferentemente de Rodoviária, as 95 nanopartículas < 100 nm estudadas nas amostras de Fátima possuem origem prioritariamente inorgânica, com múltiplas composições e elementos típicos de solos, materiais construtivos e ressuspensão proveniente de rodovias. Em pelo menos 35% das nanopartículas da plataforma industrial foi encontrada uma grande variedade de elementos, como cálcio (Ca), alumínio (Al), magnésio (Mg), estanho (Sn), ferro (Fe) e outros, conforme mostra a figura 17.

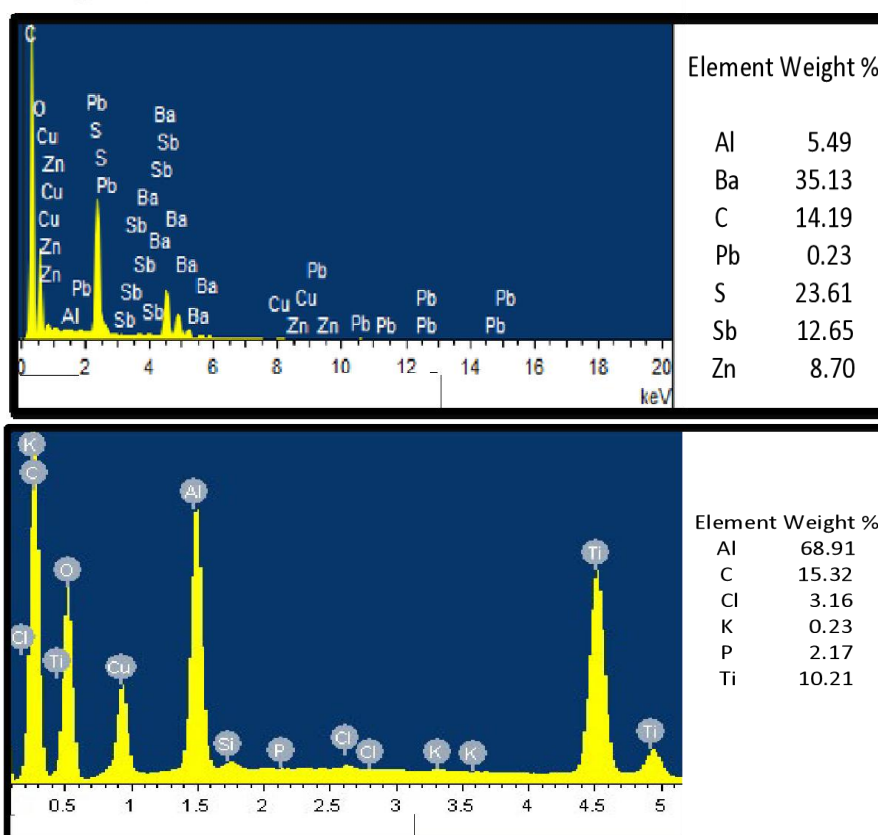


Figura 17 – Espectros de EDS de nanopartículas em Fátima

No contexto de uma plataforma ferroviária de superfície em área industrial e próxima a rodovias com grande tráfego veicular, várias possíveis fontes são representadas por esta composição química. A presença de Al, Ca e Mg pode ser associada a materiais de construção de túneis e da própria plataforma (KANG et al., 2008) assim como o alumínio também pode ser emitido pelo desgaste dos trilhos (compostos por ligas de aço) e/ou freios e ressuspensão do solo abaixo dos trilhos ou



nos arredores do sistema férreo, juntamente com oxigênio (O), manganês (Mn), sódio (Na) e enxofre (S) (ROJAS et al., 2019) associados a composições minerais. Ainda que possa haver mais de uma fonte, a forte associação de Al com Pb observada nas análises indica que sua origem prioritária são os processos de fricção no sistema.

Diversos autores relatam altas concentrações de bário (Ba) em ambientes ferroviários (e.g MORENO et al., 2014; CUSACK et al., 2015; MINGUILLÓN et al., 2018), o que é corroborado pelo mapeamento elementar das amostras da estação Fátima, onde Ba representa 35% da composição das nanopartículas encontradas. A principal origem de bário está nos freios, dos quais ele é um componente-chave, geralmente associado a outros importantes traçadores de frenagem também encontrados na plataforma industrial, Sb e Sn (MINGUILLÓN et al., 2018).

Titânio (Ti) compõe 10% das nanopartículas estudadas na plataforma de Fátima, possivelmente com origem no motor elétrico e nas ligas metálicas que compõem os trilhos (FONT et al., 2019). Além disto, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) está presente em revestimentos de estruturas da estação, por conta de sua estabilidade térmica e resistência ao desgaste (CRISAN et al., 2008), além de produtos para a remoção de óleos e graxas e pigmentos brancos da pintura das paredes (TEZZA et al., 2015). Apesar de haver presença de Fe nas nanopartículas, o elemento não é o mais abundante nos ambientes investigados, diferentemente da grande maioria dos estudos de material particulado em sistemas ferroviários da América (e.g. BIRENZVIGE et al., 2003; MUGICA-ÁLVAREZ et al., 2012), Ásia (e.g QIAO et al., 2015; WANG et al., 2016) e Europa (e.g QUEROL et al., 2012; MARTINS, 2016), sendo superado por outros metais presentes em ligas de aço. De qualquer forma, Fe é o principal indicador de partículas metálicas com grande potencial oxidativo em sistemas ferroviários, e suas diferentes composições minerais serão discutidas no item 4.4.2 desta dissertação.

É importante destacar que vários destes elementos, como Ca, Cu, P, S e Zn também podem ter origem em emissões de diesel, vindas tanto da frota que circula perto da plataforma quanto do uso dos grupos geradores diesel (GGD) para realizar manutenções nas estações e trens. Além disso, a estação Fátima está próxima a três indústrias metalúrgicas. Rojas et al. (2019) comentam que estudos anteriores identificaram o uso de Zn, Pb, Cd, Mn e Cu para várias aplicações em metalurgia na cidade de Canoas, sendo possível sua chegada à plataforma através do transporte por brisa terrestre.

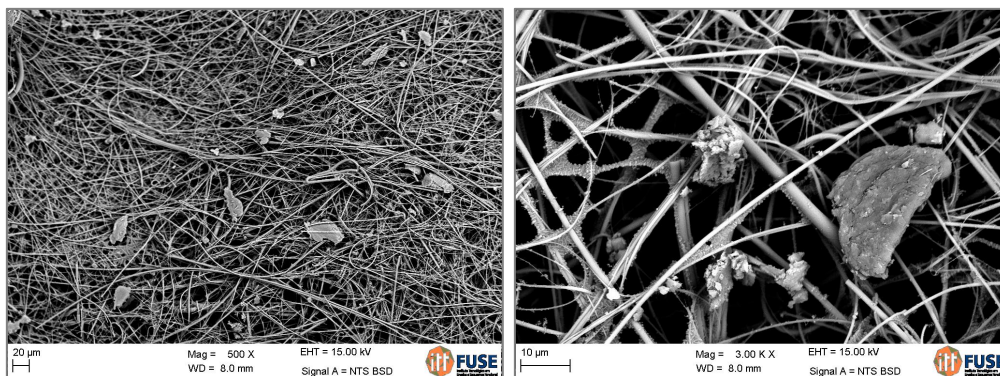


Figura 18 – Imagens FE-SEM de partículas no interior dos trens

Diante da impossibilidade de fixação de amostradores passivos no interior dos trens em função do alto fluxo de passageiros e processos de limpeza (o uso de produtos poderia trazer contaminantes às partículas que não refletem o que é respirado pelos usuários e funcionários normalmente), foram analisados por FE-SEM, HR-TEM, EDS e Raman apenas os filtros T60 utilizados para monitoramento de EBC no interior dos vagões (figura 18). De forma geral, foram observados agregados com formato mais achatado. Mesmo tratando-se de filtros usados para coleta de EBC, das 63 nanopartículas < 100 nm estudadas, apenas 11 continham traços de carbono, confirmando que a maioria das N dentro dos trens não são influenciadas por tráfego veicular, sendo de origem inorgânica. Em geral, sua composição química e morfologia são semelhantes às observadas na plataforma da estação Fátima.

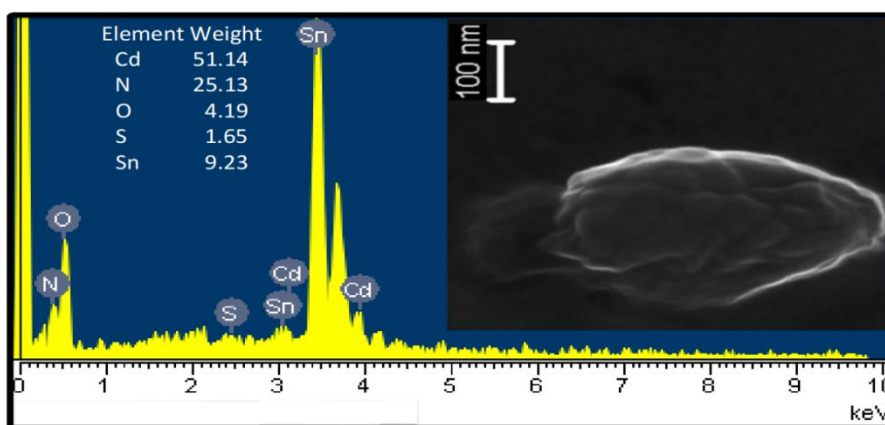


Figura 19 – Espectro de EDS e imagem de HR-TEM de nanopartículas com alto teor de Cd nos trens

Foram detectados níveis de nitrogênio (N), Cd, O, S e Sn muito associados em 9 nanopartículas amorfas entre 21 e 57 nm (e.g figura 19), o que indica que tenham a mesma origem nos processos de abrasão discutidos anteriormente. Juntamente ao Pb, Cd é o elemento mais significativamente prejudicial à saúde, agindo principalmente na perturbação do sistema nervoso central (SILVA et al., 2020). Pesquisas já reportaram que altas concentrações em nanopartículas levam à tosse, asma e problemas vasculares, além do risco de câncer já informado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2013). Dentre as associações encontradas, a mais forte acontece entre Cd e Sn.

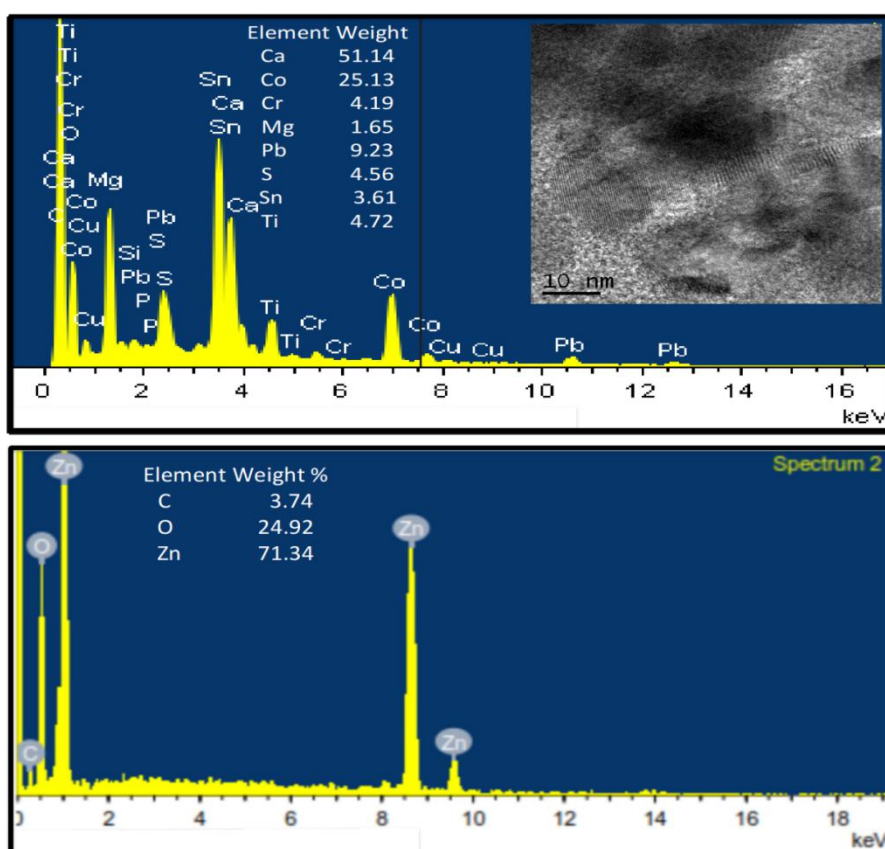


Figura 20 – Espectros de EDS e imagem de HR-TEM de nanopartículas nos trens

40% das nanopartículas estudadas continham Cr, Pb, Ca, Mg, P, Cr, Sn, Cd, Zn, S, Ti e Co (cobalto) altamente correlacionados, sendo chumbo o único a não estar sempre presente, e 4 óxidos de zinco provenientes do uso de abrasivos e lubrificantes (FONT et al., 2019) também foram identificados (figura 20). Em todos os casos, as N

foram caracterizadas por misturas complexas de material amorfo e alguns minerais em menor quantidade.

De forma geral, os elementos observados são semelhantes aos da estação Fátima, e têm origem prioritária em processos relacionados ao funcionamento do sistema férreo. Entretanto, as concentrações muito superiores de metais pesados como Pb, Cd e Zn em nanopartículas dentro dos vagões em relação às plataformas, que contam com ventilação natural, são ainda mais preocupantes porque garantem aos passageiros e funcionários maiores índice e tempo de exposição aos poluentes durante as viagens. Karlsson et al. (2008) investigaram a biorreatividade de partículas em sistemas ferroviários e encontraram evidências de que elas possuem maior efeito tóxico ao genoma do que as encontradas em rodovias ou emitidas pela combustão de madeira, em função de sua alta capacidade oxidativa. Considerando que a média diária de tempo esperando pelo trem nas plataformas seja de 20 minutos e a viagem pelo trecho dure 1 hora por passageiro (ida e volta) durante os 5 dias úteis da semana, chega-se a uma média de aproximadamente 13 dias por ano de exposição a altas concentrações de componentes tóxicos.

#### ***4.4.2 Mineralogia***

Para além de conhecer a composição química, entender a mineralogia das partículas é de suma importância pois além de influenciar seus efeitos adversos à saúde também proporciona informações sobre os fatores que contribuíram para sua formação (ABBASI et al., 2013). A tabela 6 relaciona os minerais obtidos pelas técnicas de sensoriamento proximal nas nanopartículas em plataformas e trens.

Tabela 6 – Minerais detectados por <sup>a</sup> Raman, <sup>b</sup> FE-SEM e <sup>c</sup> HR-TEM

	Rodoviária	Trens	Fátima
<b>Fases amorfas</b>	a,b,c	a,b,c	a,b,c
<b>Silicatos</b>			
Quartzo, SiO <sub>2</sub>	a,b,c	a,b,c	a,b,c
<b>Materiais argilosos</b>			
Caulinita, Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	a,b,c	a,c	a,b,c
Ilita, K <sub>1,5</sub> Al <sub>4</sub> (Si <sub>6,5</sub> Al <sub>1,5</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	a,c	c	c
Clorita, Na <sub>0,5</sub> Al <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>10</sub> .H <sub>2</sub> O		c	
Microclina, KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	c	c	c
Zirconita, ZrSiO <sub>4</sub>	a,c		c
<b>Sulfetos</b>			
Galena, PbS	c		
Esfalerita, ZnS	c	c	
<b>Carbonatos</b>			
Calcita, CaCO <sub>3</sub>	a,b,c	a,b,c	a,b,c
Dolomita, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	c		c
<b>Sulfatos</b>			
Gesso, Ca[SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	a,b,c	a,b,c	a,b,c
Barita, BaSO <sub>4</sub>	b,c	c	b,c
Jarosita, KFe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>		b,c	c
Hexahidrita, MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	b,c	b,c	c
Alunogen, Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .17H <sub>2</sub> O	a	a	
Epsomita, MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	a,b	b	b
Melanterita, FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	a,b	b	b
<b>Óxidos e hidróxidos</b>			
Anatase, TiO <sub>2</sub>			c
Brucita, Mg(OH) <sub>3</sub>	c		
Goethita, Fe(OH) <sub>3</sub>	c	a,b,c	c
Gibbsita, Al(OH) <sub>3</sub>	c		
Hematita, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a,b,c	b,c	c
Magnetita, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a,b,c	a,b,c	a,b,c
Rutilo, TiO <sub>2</sub>	a,b,c	b,c	a,c

Apesar da predominância de material amorfo, uma variedade considerável de minerais foi observada. A presença de quartzo, calcita e gesso nas plataformas e trens pode ser atribuída a ressuspensão de solo e erosão de materiais de construção (MORENO et al., 2015), assim como dolomita, que foi encontrada apenas nas plataformas. O efeito negativo do quartzo e outros silicatos na saúde humana é bem

estabelecido na literatura, especialmente quando em partículas ultrafinas (BELLUSO et al., 2006), e em 1997 o mineral foi classificado como carcinogênico classe 1 pela IARC, diante de evidências em testes experimentais em animais e humanos (SILVA et al., 2010). Barita é usada na fabricação dos freios dos trens, liberando Ba como já comentado anteriormente.

Apesar de Fe metálico não ser o elemento mais abundante nas nanopartículas das estações e trens, variados compostos minerais de ferro foram encontrados. Esse resultado corrobora a constatação de Moreno et al. (2015) de que ferro metálico é menos comum em ambientes ferroviários do que espécies oxidadas como magnetita e hematita. De acordo com Jung et al. (2010), os óxidos e hidróxidos de Fe são formados a partir de reações entre as espécies metálicas geradas em processos de desgaste e oxigênio, quando as partículas primárias estão suficientemente reativas. Inicialmente, o ferro metálico é oxidado a uma espécie de óxido magnético, a magnetita, e após maior tempo de exposição a oxigênio e calor, a espécies menos magnéticas como a hematita (MORENO et al., 2015). Por este motivo, quanto mais próximas aos trilhos as amostras são coletadas mais magnéticas são as Fe-nanopartículas encontradas, graças a grande quantidade de Fe amorfo e magnetita ainda durante o seu primeiro estágio de oxidação (JUNG et al., 2012).

Nas amostras analisadas, as nanomagnetitas estiveram sempre associadas prioritariamente a Ni e Si (figura 21), e a outros metais em menor frequência, o que torna sua presença altamente prejudicial à saúde dos usuários do sistema ferroviário.

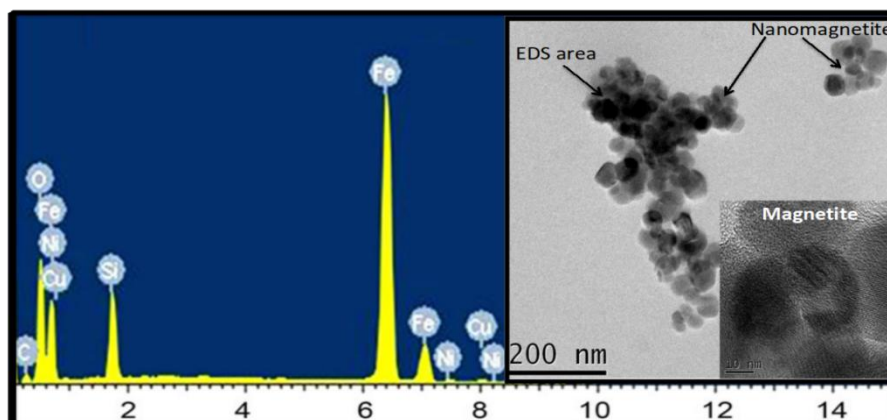


Figura 21 – Espectro de EDS e imagens de HR-TEM de nanomagnetitas em Rodoviária

Os óxidos de Fe são reconhecidos por serem a classe de nanopartículas que mais recebe atenção por parte de pesquisas ambientais (WAYCHUNAS et al., 2005), e o principal motivo é a enorme capacidade de adsorção que possuem. Metais como As e Cr são facilmente adsorvidos por estes óxidos, bem como outros elementos perigosos (MOHAN e PITTMAN, 2007), a exemplo dos detectados em Rodoviária. Dentre todos os minerais de Fe identificados, hematita foi o mais abundante tanto nas plataformas quanto nos trens, o que é positivo por esta ser uma espécie considerada menos magnética e tóxica. Magnetita, melanterita e goethita também foram encontradas nos três ambientes e jarosita apenas nos trens e na plataforma da estação Fátima. Diversos autores relataram resultados similares, tanto em sistemas de superfície como em subterrâneos (e.g LEE et al., 2018; FONT et al., 2019).

Anatase e rutilo, as duas fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$ , foram encontradas nas nanopartículas estudadas, embora a primeira apenas na plataforma da estação Fátima. Somente 31 nanopartículas continham anastase, enquanto 70% das Ti-rutilo tinham traços de Ti amorfo. A associação de titânio a níquel é frequentemente observada em ambientes ferroviários (QUEROL et al., 2012) e de fato foi detectada pelas análises de EDS, porém apenas em Ti-anastase como mostra a figura 22.

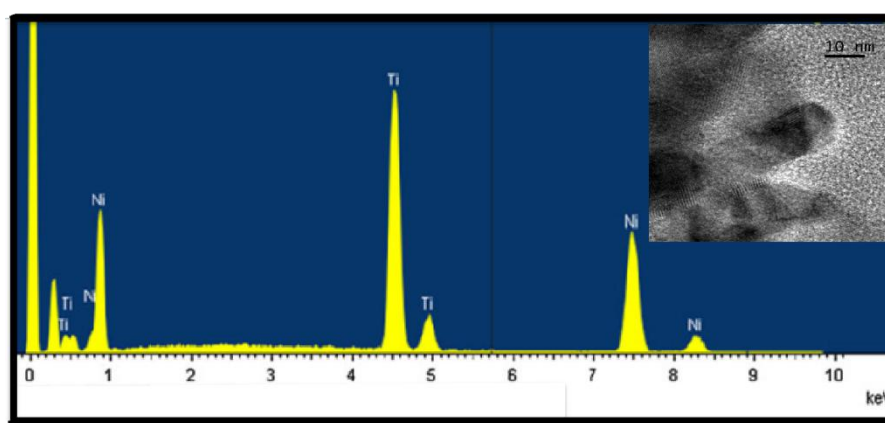


Figura 22 – Espectro de EDS e imagem de HR-TEM de Ti-anastase em Fátima

Outros cristais como esfalerita e gibbsita, encontrados na plataforma da estação Rodoviária e no interior dos trens, são formados a partir da emissão de Al, Zn e S proveniente de atrito mecânico em trilhos e rodas, e contribuição veicular. Dentre as espécies encontradas, além das já citadas, a galena destaca-se por conter Pb. Encontrada na plataforma da estação Rodoviária, sua presença reforça o fato de que, apesar da estação urbana apresentar menores concentrações de nanopartículas e equivalente *black carbon* em comparação à estação Fátima, a composição química de suas partículas é prioritariamente de compostos organometálicos com níveis de toxicidade prejudiciais a saúde dos usuários.

Alguns compostos minerais identificados nas nanopartículas das estações e trens surpreendem pela sua estabilidade e por, em geral, necessitarem de condições geológicas especiais de formação. Isso revela a grande complexidade dos processos de formação de partículas em escala nanométrica em ambientes ferroviários, já tão estudada em outros sistemas subterrâneos e de superfície pelo mundo (e.g ABBASI et al., 2013; CUZACK et al., 2015; MORENO et al., 2015) e ainda pouco explorada no Brasil.



## 5. CONCLUSÃO

Este estudo foi realizado com o intuito de investigar a variabilidade e composição química das nanopartículas e *black carbon* a que os usuários e funcionários do transporte ferroviário estão expostos diariamente. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que, apesar de os trens serem conhecidos como meios de transporte sustentáveis pelo uso de eletricidade, as emissões de N e EBC nas plataformas e dentro dos vagões são semelhantes às encontradas em outros pontos com grande poluição atmosférica da Região Metropolitana de Porto Alegre. Constatou-se que as principais fontes destas emissões são os processos envolvendo o funcionamento do sistema ferroviário, como atrito entre trilhos e rodas, captação de energia elétrica e erosão do material construtivo das estações, e a contribuição de emissões provenientes de fontes fixas e móveis nos arredores das plataformas. As altas concentrações de nanopartículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 100 nm tanto nas plataformas quanto no interior dos trens, juntamente com uma composição química baseada em compostos metálicos amorfos e cristalinos, favorecem possíveis efeitos danosos à saúde humana, como o estresse oxidativo ligado a doenças do sistema nervoso central, doenças respiratórias e alergias.

Foi constatada a influência de variáveis meteorológicas nas concentrações de N e EBC, especialmente nas plataformas. As concentrações mais altas ocorreram sempre pela manhã e em períodos de baixa temperatura foram registrados níveis maiores em relação a períodos quentes. Velocidade e direção do vento mostraram-se importantes na dispersão de partículas e transporte de outros poluentes gasosos da área de estudo, como SO<sub>2</sub>. Diante das concentrações consideráveis de nanopartículas e equivalente *black carbon* dentro dos trens, com presença de elementos perigosos como Cd e Pb em sua composição, concluiu-se que o sistema de ar-condicionado empregado e o uso de janelas fechadas não são eficazes na melhora da qualidade do ar interior, atuando como fatores acumulativos.

Por fim, foi possível atestar a eficiência das técnicas em tempo real e das análises de sensoriamento remoto proximal para a determinação dos resultados. O uso de amostradores passivos, construídos de forma bastante simples, mostrou-se um bom meio de estudar as nanopartículas de maneira discreta e sem grandes intervenções no funcionamento do sistema, garantindo uma avaliação realista. A partir deste trabalho, abrem-se novas possibilidades para investigar a qualidade do ar em outros meios de transporte público na região e desenvolver

métodos de mitigação que atenuem a presença de poluentes atmosféricos em áreas comuns a população.

### **5.1 Recomendações de possíveis melhorias**

Este estudo expõe questões importantes a respeito das concentrações, comportamento e composição química de partículas em ambientes ferroviários. A partir destes resultados, e também com base na extensa revisão bibliográfica realizada, é possível sugerir ações para melhorar a qualidade do ar nas estações e trens do trecho ferroviário metropolitano, tais como:

- Instalação de um sistema de ventilação adequado para melhor diluição e exaustão de partículas e poluentes gasosos gerados no sistema e/ou emitidos por fontes externas;
- Troca frequente dos filtros do ar-condicionado dos trens série 200, a fim de usá-lo como um recurso para a redução de partículas *indoor*;
- Instalação de portas de plataforma (PSD's) que abrem apenas quando os trens param para o embarque dos passageiros, para evitar que altas concentrações de partículas geradas pelos componentes ferroviários cheguem às plataformas (a exemplo de outros sistemas ferroviários brasileiros, como o da cidade de São Paulo).

Para futuros complexos ferroviários, ou novas estações no atual, o ideal é que as condições de qualidade do ar sejam consideradas desde o projeto, considerando além dos fatores já citados a adoção de medidas como:

- Construção de estações mais cobertas, com pouca abertura para o ambiente externo, o que facilita o uso de um bom sistema de ventilação e aumenta sua eficácia;
- Preferência por trechos retos em áreas próximas aos passageiros, evitando trilhos curvos ou inclinados perto das plataformas, pois costumam gerar maior atrito e, conseqüentemente, maior emissão de partículas de desgaste;
- Seleção de materiais de construção sustentáveis e atenção para a composição do sistema (trilhos, rodas, freios, fontes de alimentação), para reduzir ao máximo a exposição dos usuários e funcionários a elementos metálicos e seus minerais.

## 6. REFERÊNCIAS

AARNIO, P.; YLI-TUOMI, T.; KOUSA, A.; MÄKELÄ, T.; HIRSIKKO, A.; HÄMERI, K.; RAISANEN, M.; HILLAMO, R.; KOSKENTALO, T.; JANTUNEN, M. The concentrations and composition of an exposure to fine particles (PM<sub>2.5</sub>) in the Helsinki subway system. *Atmospheric Environment*, v.39, p.5059-5066. 2005.

ABBASI, S.; WAHLSTROM, J.; OLANDER, L.; LARSSON, C.; OLOFSSON, U.; SELLGREN, U. A study of airborne wear particles generated from organic railway brake pads and brake discs. *Wear*, v. 273, p. 93–99. 2011.

ABBASI, S.; JANSSON, A.; OLANDER, L.; OLOFSSON, U.; LARSSON, C.; SELLGREN, U. A field test study of airborne wear particles from a running regional train. *Journal of Rail and Rapid Transit*, v. 226, p. 95–109. 2012.

ABBASI, S.; JANSSON, A.; SELLGREN, U.; OLOFSSON, U. Particle emissions from rail traffic: A literature review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 23, p. 2511-2544. 2013a.

ABBASI, S.; OLOFSSON, U.; ZHU, Y.; SELLGREN, U. Pin-on-disc study of the effects of railway friction modifiers on airborne wear particles from wheel-rail contacts. *Tribology International*, v. 60, p. 136–139. 2013b.

AGUDELO-CASTAÑEDA, D.M.; TEIXEIRA, E.C.; SCHNEIDER I.L.; PEREIRA, F.N.; OLIVEIRA, M.L.S.; TAFFAREL, S.R.; SEHN, J.L.; RAMOS, C.G.; SILVA, L.F.O. Potential utilization for the evaluation of particulate and gaseous pollutants at an urban site near a major highway. *Science of The Total Environment*, n. 543, p. 161-170. 2016.

AMATO, F. Non-Exhaust Emissions: An Urban Air Quality Problem for Public Health. *Elsevier Inc*, v. 307–308, p 67–88. 2018.

ANASTASIO, C.; MARTIN, S.T. Atmospheric Nanoparticles. *Mineralogical Society of America*, v.44, p.293–349. 2001.

BELLUSO, E.; BELLIS, D.; FORNERO, E.; CAPELLA, S.; FERRARIS, G.; COVERLIZZA, S. Assessment of inorganic fibre burden in biological samples by scanning electron microscopy–energy dispersive spectroscopy. *Microchimica Acta*, v. 155, 95. 2006.

BIRENZVIGE, A.; EVERSOLE, J.; SEAVER, M.; FRANCESCONI, S.; VALDES, E.; KULAGA, H. Aerosol characteristics in a subway environment. *Aerosol Science & Technology*, v. 37, p. 210–220. 2003.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990. Complementa a resolução nº 5 de 1989. In: Brasil. Padrões de qualidade do ar previstos no CONAR. *Diário Oficial da União*, 22 de agosto de 1990, seção 1, p. 15937-15939.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Revoga a resolução nº 03 de 1990 e os itens 2.2.1 e 2.3 da resolução nº 05 de 1989. In: Brasil. Padrões de qualidade do ar previstos no CONAR. *Diário Oficial da União*, 21 de novembro de 2018, seção 1, p. 155-156.

BUSECK, P.R.; ADACHI K. Nanoparticles in the atmosphere. *Elements*, v.4, p. 389-394, 2008.

CANCELLI, D. M. Um modelo para a evolução térmica de lagos profundos. 244f. Dissertação (Mestrado) – *Universidade Federal do Paraná*, Curitiba, 2006.

CARTENI, A.; CASCETTA, F.; CAMPANA, S. Underground and ground-level particulate matter concentrations in an Italian metro system. *Atmospheric Environment*, v. 101, p. 328 – 337. 2015.

CHA, Y.; TU, M.; ELMGREN, M.; SILVERGREN, S.; OLOFSSON, U. Factors affecting the exposure of passengers, service staff and train drivers inside trains to airborne particles. *Environmental Research*, v. 166, p. 16-24. 2018.

CHAN, L.Y.; CHAN, C.Y.; QIN, Y. The effect of commuting microenvironment on commuter exposures to vehicular emission in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 1777–1787. 1999.

- CHARRON A., HARRISON R.M. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment*, v.37, p. 4109-4119. 2003.
- CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; CHEN, L.W. A.; ARNOTT, W. P.; MOOSMÜLLER, H.; FUNG, K. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. *Environmental Science and Technology*, v.38, p. 4414–4422. 2004.
- CIVEIRA, M.S.; RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; KAUTZMANN, R.M.; TAFFAREL, S.R.; TEIXEIRA, E.C.; SILVA, L.F.O. Nano-mineralogy of suspended sediment during the beginning of coal rejects spill. *Chemosphere*, v. 145, p. 142-147. 2016.
- CRİŞAN, M.; BRĂILEANU, A.; CRİŞAN, D.; RĂILEANU, M.; DRĂGAN, N.; MARDARE, D.; TEODORESCU, V.; IANCULESCU, A.; BÎRJEGA, R.; DUMITRU, M. Thermal behaviour study of some sol–gel TiO<sub>2</sub> based materials. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, v. 92, p. 7–13. 2008.
- CUSACK, M.; TALBOT, N.; ONDRÁČEK, J.; MINGUILLÓN, M.C.; MARTINS, V.; KLOUDA, K.; SCHWARZ, J.; ZDÍMAL, V. Variability of aerosols and chemical composition of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> on a platform of the Prague underground metro. *Atmospheric Environment*, v. 118, p. 176-183. 2015.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DE MIRANDA, R.M.; DE FATIMA, A.M.; FORNARO, A.; ASTOLFO R.; DE ANDRE, P.A.; SALDIVA, P. Urban air pollution: a representative survey of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmospheric & Health*, v. 5, p. 63-77. 2012.
- DETRAN – Departamento Estadual de Trânsito (RS). Frota em circulação no RS. Disponível em: <https://www.detran.rs.gov.br/dados-rs>. 2019.
- FONT, O.; MORENO, T.; QUEROL, X.; MARTINS, V.; RODAS, D.S.; de MIGUEL, E.; CAPDEVILLA, M. Origin and speciation of major and trace PM elements in the Barcelona subway system. *Transportation Research Part D: Transport & Environment*, v. 72, p. 17-35. 2019.

GOLDBERG, E. D. *Black Carbon in the Environment - Properties and Distribution*, John Wiley & Sons Inc., New York, 216 p., 1985.

GRASKOW B., KITTELSON D.B., ABDUL-KHALEK I., AHMADI, M.R.; MORRIS, J.E. Characterisation of exhaust particulate emissions from a spark ignition engine. *SAE Technical Paper* 980528, p.155-165.1998.

HARRIS, S.J.; MARICQ, M.M. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Journal of Aerosol Science*, v. 32, p.749–764. 2001.

HE M.; DHANIYALA, S. Vertical and horizontal concentration distributions of ultrafine particles near a highway. *Atmospheric Environment*, v.46, p.225-236. 2012.

HINDS, W.C. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. 1999.

HO, K.F.; LEE, S.C.; CHIU, G.M.Y. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 57–65. 2002.

HOLMES, N.S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*, v.41, p. 2183-2201. 2007.

HORVATH, H., 1994. Atmospheric aerosols, atmospheric optics visibility. *Journal of Aerosol Science*, v.25, S23-S24.

HUSSEIN, T.; HAMERI, K.A.; AALTO, P.P.; PAATERO, P.; KULMALA, M. Modal structure and spatial-temporal variations of urban and suburban aerosols in Helsinki – Finland. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 1655– 1668. 2005.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2010, Área territorial brasileira. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

IPCC, 2007. Climate change 2007: the physical science basis. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom. 2007.

ISLAM, N.; RABHA, S.; SILVA, L.F.O.; SAIKIA, B.K. Air quality and PM<sub>10</sub>-associated poly-aromatic hydrocarbons around the railway traffic area: statistical and air mass trajectory approaches. *Environmental Geochemistry & Health*, v. 41, p. 2039-2053. 2019.

JEONG, C.H.; EVANS, G.J.; HOPKE, P.K.; CHALUPA, D.; UTELL, M.J. Influence of atmospheric dispersion and new particle formation events on ambient particle number concentration in Rochester, United States, and Toronto, Canada. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 56, p. 431–443. 2006.

JOHANSSON, C.; JOHANSSON, P-A. Particulate matter in the underground of Stockholm. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 3–9. 2003.

JOHANSSON, C.; NORMAN, M.; GIDHAGEN, L. Spatial & temporal variations of PM<sub>10</sub> and particle number concentrations in urban air. *Environmental Monitoring & Assessment*, v.127, p.477-487, 2007.

JUNG, H-J.; KIM, B.; RYU, J.; MASKEY, S.; KIM, J-C.; SOHN, J.; RO, C-U. Source identification of particulate matter collected at underground subway stations in Seoul, Korea using quantitative single-particle analysis. *Atmospheric Environment*, v.44, p.2287-2293. 2010.

JUNG, M.H; KIM, H.R.; PARK, Y.J.; PARK, D.S.; CHUNG, K.H.; OH, S.M. Genotoxic effects and oxidative stress induced by organic extracts of particulate matter (PM<sub>10</sub>) collected from a subway tunnel in Seoul, Korea. *Mutation Research – Genetic Toxicology & Environmental Mutagenesis*, v. 749, p. 39-47. 2012.

KAM, W.; CHEUNG, K.; DAHER, N.; SIOUTAS, C. Particulate matter (PM) concentrations in underground and ground-level rail systems of the Los Angeles metro. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 1506–1516. 2011.

KANG, S.; HWANG, H.J.; PARK, Y.M.; KIM, H.K.; RO, C.U. Chemical compositions of subway particles in Seoul, Korea determined by a quantitative single particle analysis. *Environmental Science & Technology*, v. 42, p. 9051–9057. 2008.

KARLSSON, H.L.; HOLGERSSON, A.; MÖLLER, L. Mechanisms related to the genotoxicity of particles in the subway and from other sources. *Chemical Research in Toxicology*, v. 21, p. 726-731. 2008.

KELLY, F.J.; FUSSEL, J.C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, v. 60, p. 504-526. 2012.

KERMINEN, V.-M.; PIRJOLA, L.; KULMALA, M. How significantly does coagulation scavenging limit atmospheric particle production? *Journal of Geophysical Research*, v. 106, p. 24119-24125. 2001.

KITTELSON, D.B. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, v. 29, p. 575-588. 1998.

KULMALA, M. How particles nucleate and grow. *Science*, v.302, p.1000-1001. 2003.

KULMALA, M.; LAAKSO, L.; LEHTINEN, K.E.J.; RIIPINEN, I.; DAL MASO, M.; ANTTILA, T.; KERMINEN, V.-M.; HÖRRAK, U.; VANA, M.; TAMMET, H. Initial steps of aerosol growth. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v.4, p. 2553-2560. 2004.

KUMAR, P.; FENNELL, P.; BRITTER, R. Effect of wind direction and speed on the dispersion of nucleation and accumulation mode particles in an urban street canyon. *Science of the Total Environment*, v. 402, p. 82-94, 2008a.

KUMAR, P.; FENNELL P.; BRITTER, R. Measurements of particles in the 5–1000 nm range close to road level in an urban street canyon. *Science of the Total Environment*, v. 390, p.437-447, 2008b.



KUMAR, P., FENNELL, P., LANGLEY, D., BRITTER, R. Pseudo-simultaneous measurements for the vertical variation of coarse, fine and ultra fine particles in an urban street canyon. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 4304-4319. 2008c.

KUMAR, P., FENNELL, P., HAYHURST, A.N., BRITTER, R.E., Street versus rooftop level concentrations of fine particles in a Cambridge street canyon. *Boundary-Layer Meteorology*, v. 131, p. 13-18. 2009.

KUMAR, P.; ROBINS, A.; VARDOULAKIS, S.; BRITTER, R., A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 5035-5052. 2010.

KUMAR, P.; KETZEL, M.; VARDOULAKIS, S.; PIRJOLA, L.; BRITTER, R. Dynamics and dispersion modelling of nanoparticles from road traffic in the urban atmospheric environment—A review. *Journal of Aerosol Science*, v. 42, p. 580-603. 2011.

KUMAR, P.; PIRJOLA, L.; KETZEL, M.; HARRISON, R.M. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review. *Atmospheric Environment*, v. 67, p. 252–277. 2013.

KWON, S-B.; CHO, Y.; PARK, E.Y. Measurement of natural ventilation rate in Seoul metropolitan subway cabin. *Indoor & Built Environment*, v. 19, p. 366–374. 2010.

KWON, S-B.; JEONG, W.; PARK, D.; KIM, K-T.; CHO, K.H. A multivariate study for characterizing particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub>) in Seoul metropolitan subway stations, Korea. *Journal of Hazardous Materials*, v. 297, p.295–303. 2015.

LANDIM, A.A.; TEIXEIRA, E.C.; AGUDELO-CASTAÑEDA, D.; SCHNEIDER, I.; SILVA, L.F.O.; WIEGAND, F.; KUMAR, P. Spatio-temporal variations of sulfur dioxide concentrations in industrial and urban area via a new statistical approach. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 11, p. 801-813. 2018.

LEE, H.W.; NAMGUNG, H-G.; KWON, S-B. Effect of train velocity on the amount of airborne wear particles generated from wheel-rail contacts. *Wear*, v. 414-415, p. 296–302. 2018.

LEE, Y.; CHOI, K.; JUNG, W.; VERSOZA, M.E.; BARABAD, M.L.M.; KIM, T.; PARK, D. Generation Characteristics of Nanoparticles Emitted from Subways in Operation. *Aerosol & Air Quality Research*, v. 18, p. 2230-2239. 2018.

LI, B., LEI, X.N., XIU, G.L., GAO, C.Y., GAO, S., QIAN, N.S. Personal exposure to black carbon during commuting in peak and off-peak hours in Shanghai. *Science of The Total Environment*, v. 524, p. 237–245. 2015.

LINGARD J.J.N., AGUS E.L., YOUNG D.T., ANDREWS, G.E.; TOMLIN, A.S. Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number based size distributions and modal parameters. *Journal of Environment Monitoring*, v.8, 1203-1218. 2006.

LONG, C.M; NASCARELLA, M.A; VALBERG, P.A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, v. 181, p. 271-286. 2013.

LOXHAM, M.; COOPER, M.J.; GERLOFS-NIJLAND, M.E.; CASSEE, F.R.; DAVIES, D.E.; PALMER, M.R.; TEAGLE, D.A.H. Physicochemical characterization of airborne particulate matter at a mainline underground railway station. *Environmental Science & Technology*, v.47, p.3614-3622. 2013.

MACNEE, W.; DONALDSON, K. Mechanism of lung injury caused by PM10 and ultrafine particles with special reference to COPD. *European Respiratory Journal*, v. 21 (40 Suppl. 1), p. 47-51. 2003.

MALHEIROS, A. L; DIAS, N. L. Determinação prática da altura da camada-limite atmosférica para aplicação em modelos de dispersão de poluentes. Curitiba, PR. Disponível em:[http://www.cbmet.com/edicoes.php?pageNum\\_Recordset\\_busca=4&totalRows\\_Recordset\\_busca=694&cgid=22](http://www.cbmet.com/edicoes.php?pageNum_Recordset_busca=4&totalRows_Recordset_busca=694&cgid=22). 2004.

MARTINS, V.; MINGUILLÓN, M.C.; MORENO, T.; QUEROL, X.; MIGUEL, E.; CAPDEVILA, M.; CENTELLES, S.; LAZARIDIS, M. Deposition of aerosol particles from a subway microenvironment in the human respiratory tract. *Journal of Aerosol Science*, v. 90, p. 103-113. 2015.

- MARTINS, V. Air quality in subway systems: particulate matter concentrations, chemical composition, sources and personal exposure. 234 p. Tese (Doutorado em Química Analítica do Meio Ambiente e Poluição) – *Universidade de Barcelona*, Barcelona, 2016.
- MASSEY, D.; KULSHRESTHA, A.; MASIH, J.; TANEJA, A. Seasonal trends of PM<sub>10</sub>, PM<sub>5.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> & PM<sub>1.0</sub> in indoor and outdoor environments of residential homes located in North Central India. *Building & Environment*, v. 47, p. 223–231. 2012.
- MENDES, L.; GINI, M.I.; BISKOS, G.; COLBECK, I.; ELEFThERIADIS, K. Airborne ultrafine particles in a naturally ventilated metro station: Dominant sources and mixing state determined by particle size distribution and volatility measurements. *Environmental Pollution*, v. 239, p. 82 – 94. 2018.
- MÉSZÁROS, E. Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. *Akademiai Kiadó*, Budapest, 1999.
- MINGUILLÓN. M.C.; RECHE, C.; MARTINS, V.; AMATO, F.; de MIGUEL, E.; CAPDEVILA, M.; CENTELLES, S.; QUEROL, X.; MORENO, T. Aerosol sources in subway environments. *Environmental Research*, v. 167, p. 314-328. 2018.
- MOHSEN, M.; AHMED, M.B.; ZHOU, J.L. Particulate matter concentrations and heavy metal contamination levels in the railway transport system of Sydney, Australia. *Transportation Research Part D: Transport & Environment*, v. 62, p. 112-124. 2018.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents — a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 1–53. 2007.
- MORAWSKA, L.; BOFINGER, N.; KOCIS, L.; NWANKOWALA, A. Submicron and supermicron particulates from diesel vehicle emissions. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p.2033–2042. 1998.
- MORAWSKA, L; RISTOVSKI, Z; JAYARATNE, D.U.K; LING, X. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambiente processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 8113-8138. 2008.

MORENO, T.; PÉREZ, N.; RECHE, C.; MARTINS, V.; DE MIGUEL, E.; CAPDEVILA, M.; CENTELLES, S.; MINGUILLÓN, M.C.; AMATO, F.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; GIBBONS, W. Subway platform air quality: Assessing the influences of tunnel ventilation, train piston effect and station design. *Atmospheric Environment*, v.92, p.461-468. 2014.

MORENO, T.; MARTINS, V.; QUEROL, X.; JONES, T.; BÉRUBÉ, K.; MINGUILLÓN, M.C.; AMATO, F.; CAPDEVILA, M.; de MIGUEL, E.; CENTELLES, S.; GIBBONS, W. A new look at inhalable metalliferous airborne particles on rail subway platforms. *Science of The Total Environment*, v. 505, p. 367-375. 2015.

MORILLAS, H.; MAGUREGUI, M.; GARCÍA-FLORENTINO, C.; MARCAID, I.; MADARIAGA, J.M. Study of particulate matter from Primary/Secondary Marine Aerosol and anthropogenic sources collected by a self-made passive sampler for the evaluation of the dry deposition impact on built heritage. *Science of The Total Environment*, v. 550, p. 285 - 296. 2016.

MUGICA-ÁLVAREZ, V., FIGUEROA-LARA, J., ROMERO-ROMO, M., SEPÚLVEDA-SÁNCHEZ, J., LÓPEZMORENO, T. Concentrations and properties of airborne particles in the Mexico City subway system. *Atmospheric Environmental*, v. 49, p. 284–293. 2012.

MÜLLER, G.; ARTZ, R.; BALTENSBERGER, U.; CARMICHAEL, G.; DLUGOKENCKY, E.; PENKETT, S.; STÄHELIN, J.; WEBB, A.; HOV, O.; KLAUSEN, J.; STURGES, B.; BARRIE, L.; BRAATHEN, G.; JALKANEN, L.; NICKOVIC, S. WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan: 2008–2015, World Meteorological Organization, Geneva. *GAW Report No. 172*, 104 pp., 2007.

MURRINI, L.G.; SOLANES, V.; DEBRAY, M.; KREINER, A.J.; DAVIDSON, J.; DAVIDSON, M.; VAZQUEZ, M.; OZAFRAN, M. Concentrations and elemental composition of particulate matter in the Buenos Aires underground system. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 4577–4583. 2009.

NAMGUNG, H.G.; KIM, J.B.; KIM, M.S.; KIM, M.; PARK, S.; WOO, S.H.; BAE, G.N.; PARK, D.; KWON, S.B. Size distribution analysis of airborne wear particles released by subway brake system. *Wear*, v. 372, p. 169–176. 2017.

NORMAN, M.; JOHANSSON, C. Characterization of the particle instance in Mariatorget Metro Station. ISLB Rapport 1:2005. SLB analysis. Stockholm, Sweden: *Environment and Health Protection Administration*. 2005.

OGREN, J. A.; CHARLSON, R. J. Elemental carbon in the atmosphere – cycle and lifetime. *Tellus*, v. 35B, p. 241–254, 1983.

PACYNA, J.M.; PACYNA, E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, v. 9, p. 269-298. 2001.

PARK, D-U.; HA, K-C. Characteristics of PM10, PM2.5, CO2 and CO monitored in interiors and platforms of subway train in Seoul, Korea. *Environment International*, v. 34, p. 629–634, 2008.

PEREZ, N.; PEY, J.; CUSACK, M.; RECHE, C.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; VIANA, M.: 2010. Variability of particle number, black carbon, and PM10, PM2.5, and PM1 levels and speciation: influence of road traffic emissions on urban air quality. *Aerosol Science and Technology*, v.44, p 487-499. 2010.

PETZOLD, A.; OGREN, J.A.; FIEBIG, M.; LAJ, P.; LI, S.M.;BALTENSPERGER, U.; HOLZER-POPP, T.; KINNE, S.; PAPPALARDO, G.; SUGIMOTO, N.; WEHRLI, C.; WIEDENSOHLER, A.; ZHANG, X.Y. Recommendations for reporting “black carbon” measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, p. 8365–8379. 2013.

PUTAUD, J.-P.; VAN DINGENEN, R.; ALASTUEY, A.; BAUER, H.; BIRMILI, W.; CYRYS, J.; FLENTJE, H.; FUZZI, S.; GEHRIG, R.; HANSSON, H.C.; HARRISON, R.M.; HERRMANN, H.; HITZENBERGER, R.; HÜGLIN, C.; JONES, A.M.; KASPER-GIEBL, A.; KISS, G.; KOUSA, A.; KUHLBUSCH, T.A.J.; LEOSCHAU, G.; MAENHAUT, W.; MOLNAR, A.; MORENO, T.; PEKKANEN, J.; PERRINO, C.; PITZ, M.; PUXBAUM, H.; QUEROL, X.; RODRIGUEZ, S.; SALMA, I.; SCHWARZ, J.; SMOLIK, J.; SCHNEIDER, J.; SPINDLER, G.; TEN BRINK, H.; TURSIC, J.; VIANA, M.; WIEDENSOHLER, A.; RAES, F. A European aerosol phenomenology: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, v.44, p. 1308-1320. 2010.

QIAO, T.; XIU, G.; ZHENG, Y.; YANG, J.; WANG, L.; YANG, J.; HUANG, Z. Preliminary investigation of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and its metal elemental composition in tunnels at a subway station in Shanghai, China. *Transportation Research Part D: Transport & Environment*, v. 41, p 136–146. 2015.

QUEROL, X.; MORENO, T.; KARANASIOU, A.; RECHE, C.; ALASTUEY, A.; VIANA, M.; FONT, O.; GIL, J.; DE MIGUEL, E.; CAPDEVILLA, M. Variability of levels and composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the Barcelona metro system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v.12, p. 5055-5076. 2012.

RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P.A. Physicochemical studies of aerosols at Montreal Trudeau Airport: The importance of airborne nanoparticles containing metal contaminants. *Environmental Pollution*, v. 246, p. 734-744. 2019.

RECHE, C; QUEROL, X; ALASTUEY, A; VIANA, M; PEY, J; MORENO, T; RODRIGUEZ, S; GONZALÉZ, Y; FERNÁNDEZ-CAMACHO, R; SANCHEZ DE LA CAMPA, A.M; DE LA ROSA, J; DALL'OSTO, M; PRÉVÔT, A.S.H; HUEGLIN, C; HARRISON, R.M; QUINCEY, P. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v.11, p.6207-6227. 2011.

RECHE, C; RIVAS, I; PANDOLFI, M; VIANA, M; BOUSO, L; ÀLVAREZ-PEDREROL, M; ALASTUEY, A; SUNYER, J; QUEROL, X. Real-time indoor and outdoor measurements of black carbon at primary schools. *Atmospheric Environment*, v. 120, p. 417-426. 2015.

RIPANUCCI, G.; GRANA, M.; VICENTINI, L.; MAGRINI, A.; BERGAMASCHI, A. Dust in the Underground Railway Tunnels of an Italian Town. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3:1, p. 16-25. 2006.

RISTOVSKI, Z.; JAYARATNE, E.R.; LIM, M.; AYOKO, G.A.; MORAWSKA, L., Influence of diesel fuel sulphur on the nanoparticle emissions from city buses. *Environmental Science and Technology*, v. 40, p.1314–1320. 2006.

RIVAS, I.; VIANA, M.; MORENO, T.; BOUSO, L.; PANDOLFI, M.; ALVAREZ-PEDREROL, M.; FORNS, J.; ALASTUEY, A.; SUNYER, J.; QUEROL, X. Outdoor infiltration and indoor contribution of UFP and BC, OC, secondary inorganic ions and metals in PM<sub>2.5</sub> in schools. *Atmospheric Environment*, v. 106, p. 129-138. 2015.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução à química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROJAS, J.C.; SÁNCHEZ, N.E.; SCHNEIDER, I.; OLIVEIRA, M.L.S.; TEIXEIRA, E.C.; SILVA, L.F.O. Exposure to nanometric pollutants in primary schools: Environmental implications. *Urban Climate*, v. 27, p. 412 – 419. 2019.

SAKURAI H.; TOBIAS H.J.; PARK K.; ZARLING, D.; DOCHERTY, K.S.; KITTELSON, D.B.; MCMURRY, P.H.; ZIEMANN, P.J. On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility. *Atmospheric Environment*, v.37, p. 1199-1210. 2003.

SALMA, I.; BALÁSHÁZY,I.;WINKLER HEIL,R.;HOFMANN,W.; ZÁRAY,G. Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Journal of Aerosol Science*, v. 33, p. 119–132, 2002.

SALMA,I.; WEIDINGER.T.; MAENHAUT, W. Time-resolved mass concentration, composition and sources of aerosol particles in a metropolitan underground railway station. *Atmospheric Environment*, v.41, p.8391–8405. 2007.

SCHNEIDER, I.L.; TEIXEIRA, E.C.; OLIVEIRA, L.F.S.; WIEGAND, F. Atmospheric particle number concentration and size distribution in a traffic-impacted area. *Atmospheric Pollution Research*, v.6, p. 877-885. 2015.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*. 2 ed. Nova York: Wiley and Sons, 2006.

SHI, J. P.; EVANS, D. E.; KHAN, A.A.; HARRISON, R. M. Sources and concentration of nanoparticles (<10nm diameter) in the urban atmosphere *Atmospheric Environment*, v.35, p.1193-1202. 2001.

SILVA, L.F.O.; da BOIT, K.M. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. *Environmental Monitoring & Assessment*, v. 174, p. 187-197. 2011.

SILVA, L.F.O.; MILANES, C.; PINTO, D.; RAMIREZ, O.; LIMA, B.D. Multiple hazardous elements in nanoparticulate matter from a Caribbean industrialized atmosphere. *Chemosphere*, v. 239, 124776. 2020.

STRAWA, A.W., KIRCHSTETTER, T.W., HALLAR, A.G., BAN-WEISS, G.A., MCLAUGHLIN, J.P., HARLEY, R.A., LUNDEN, M. Optical and physical properties of primary on road vehicle particle emissions and their implications for climate change. *Journal of Aerosol Science*, v.41, p.36-50. 2010.

STULL, R.B. *A Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1988.

STULL, R. B. Static Stability – an update. *Bulletin American Meteorological Society*, United States, v.72, n. 3, p. 1521-1529, 1991.

SUNDH, J.; OLOFSSON, U.; OLANDER, L.; JANSSON, A. Wear rate testing in relation to airborne particles generated in a wheel – rail contact. *Journal of Lubrication Science*, v. 21, p.135-150. 2009.

TAI, A.P.K.; MICKLEY, L.J.; JACOB, D.J. Correlations between fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and meteorological variables in the United States: implications for the sensitivity of PM<sub>2.5</sub> to climate change. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 3976–3984. 2010.

TEIXEIRA, E. C.; GARCIA, K. O.; MEINCKE, L.; LEAL, K.A.. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. *Atmospheric Research*, v.101, p.631-639, 2011.



TEIXEIRA, E.C.; AGUDELO-CASTAÑEDA, D.M.; FACHEL, J.M.G.; LEAL, K.A.; GARCIA, K.O.; WIEGAND, F. Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil. *Atmospheric Research*, v. 118, p. 390-403. 2012.

TEZZA, V.B.; SCARPATO, M.; OLIVEIRA, L.F.S.; BERNARDIN, A.M. Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes. *Powder Technology*, v. 276, p. 60-65. 2015.

TOKAREK, S.; BERNIS, A. An example of particle concentration reduction in Parisian subway stations by electrostatic precipitation. *Environmental Technology*, v. 27, p. 1279–1287. 2006.

TRENSURB – Empresa de Trens Urbanos de Porto Alegre S.A. Estações e sistema. Disponível em [http://trensurb.gov.br/paginas/paginas\\_detalhe.php?codigo\\_sitemap=152019](http://trensurb.gov.br/paginas/paginas_detalhe.php?codigo_sitemap=152019). Acesso em janeiro de 2019.

UEMOTO, K.L.; IKEMATSU, P.; AGOPYAN, V. Impacto ambiental das tintas imobiliárias. In: SATTLER, M.A.; PEREIRA, F.O.R. Coletânea Habitar – Construção e Meio Ambiente. Porto Alegre: *Programa de Tecnologia de Habitação*, p 58-95, 2006.

VILCASSIM, M.J.R.; THURSTON, G.D.; PELTIER, R.E.; GORDON, T. Black carbon and particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) concentrations in New York City's subway stations. *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 14738–14745. 2014.

WANG, F.; COSTABILE, F.; LI, H.; FANG, D.; ALLIGRINI, I. Measurements of ultrafine particle size distribution near Rome. *Atmospheric Research*, v. 98, p. 69-77. 2010.

WANG, B.Q.; LIU, J.F.; REN, Z.H.; CHEN, R.H. Concentrations, properties, and health risk of PM<sub>2.5</sub> in the Tianjin City subway system. *Environmental Science & Pollution Research International*, v. 23, p. 1–11. 2016.

WANG, X.; WESTERDAHL, D.; WU, Y.; PAN, X.; ZHANG, K.M. On-road emission factor distributions of individual diesel vehicles in and around Beijing, China. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 503–513. 2011.

WARNECK, P. Chemistry of the natural atmosphere, 2 ed. Chemistry of the Natural Atmosphere. *Academic Press*, San Diego, California. 1988.

WAYCHUNAS, G.; KIM, C.; BANFIELD, J. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 7, p. 409–433. 2005.

WEHNER B.; WIEDENSOHLER A., TUCH T.M.; WU, Z.J.; HU, M.; SLANINA, J.; KIANG, C.S. Variability of the aerosol number size distribution in Beijing, China: New particle formation, dust storms, and high continental background. *Geophysical Research Letters*, v.31, L22108. 2004.

WEHNER, B.; UHRNER,U.; VON LOWIS S.; ZALLINGER, M.; WIEDENSOHLER, A. Aerosol number size distributions within the exhaust plume of a diesel and a gasoline passenger car under on-road conditions and determination of emission factors. *Atmospheric Environment*, v.43, p. 1235-1245. 2009.

WHO - World Health Organization. Health Effects of Black Carbon. Disponível em: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2012/health-effects-of-black-carbon>. 2012. Acesso em fevereiro de 2019.

WHO. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project. 2013.

XU, B.; HAO, J. Air quality inside subway metro indoor environment worldwide: A review. *Environment International*, v. 107, p. 33-46. 2017.

YOUNG, L.H.; KEELER, G.J. Characterization of ultrafine particle number concentration and size distribution during a summer campaign in Southwest Detroit. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 54, p. 1079–1090. 2004.

YOUNG, L.-H.; WANG, Y.-T.; HSU, H.-C.; LIN, C.-H.; LIOU, Y.-J.; LAI, Y.-C; LIN, Y.-H.; CHANG, W.-L.; CHIANG H.-L.; CHENG, M.-T. Spatiotemporal variability of submicrometer particle number size distributions in an air quality management district. *Science of The Total Environment*, n. 425, p.135-145. 2012.

ZHU, Y.; KUHN, T.; MAYO, P.; HINDS, W.C. Comparison of daytime and nighttime concentration profiles and size distributions of ultrafine particles near a major highway. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 2531–2536. 2006.

ZIMMER, A.T.; MAYNARD, A.D. Investigation of the aerosols produced by a high-speed, hand-held grinder using various substrates. . *Annals of Occupational Hygiene*, v. 46, p. 663-672. 2002.