



Universidade de Évora

Departamento de Física

**Utilização de Radionuclídeos Naturais
como Traçadores
no Estudo de Processos de Deposição de Aerossóis**

Mário João Capucho dos Reis

Dissertação submetida para a obtenção do grau de Doutor em Física

ORIENTADOR: Professor Doutor Rui Manuel Vassalo Namorado Rosa

ÉVORA
2002



132 441

AGRADECIMENTOS

No momento de finalizar esta tese não posso deixar de expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao Professor Doutor Rui Namorado Rosa, meu orientador científico, pela total disponibilidade e apoio, pelas valiosas sugestões e contributos e pela motivação que soube inspirar ao longo de todo o trabalho.

Ao Doutor António Ortins de Bettencourt, meu co-orientador, pelas indispensáveis sugestões e pelo apoio e disponibilidade manifestados, não só durante a realização deste trabalho, mas ao longo de todo o tempo que trabalhei sob a sua orientação.

Ao Dr. Alfredo Brogueira, pelo incondicional apoio que sempre me concedeu ao longo dos muitos anos que trabalhámos em conjunto, pelos indispensáveis ensinamentos na área da espectrometria gama e, principalmente, pela amizade que sempre me dispensou.

Ao Doutor Fernando Carvalho, Director do Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear, pelas oportunidades de trabalho que me concedeu e pela confiança manifestada no decurso das minhas actividades.

À Professora Ana Maria Silva, pelas ideias e pistas que sugeriu nos diversos contactos que mantivemos durante o período em que foi realizado este trabalho.

Ao Ricardo Casquinha, Bolseiro no DPRSN, pelo apoio técnico durante a amostragem e preparação de algumas amostras.

À minha família, pela paciência e apoio, e aos meus amigos e colegas, em particular à Clara Lopes, Isabel Paiva, Romão Trindade e Carla Pires, pelo grande encorajamento e incentivo.

Por fim gostaria de agradecer a todos os que, não estando mencionados, me apoiaram de alguma forma ao longo deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho são estudados alguns constituintes radioactivos naturais do aerossol atmosférico da baixa troposfera na região de Sacavém. Os radionuclidos naturais, independentemente de serem de origem terrestre ou cosmogénicos, são continuamente formados na atmosfera onde se associam às partículas de aerossol, passando a fazer parte da sua constituição. Alguns destes radionuclidos podem permanecer na atmosfera durante tempo suficiente para sofrer as mesmas transformações a que estão sujeitas as partículas a que se encontram adsorvidos, constituindo, por isso, bons traçadores dos processos de transporte e deposição do aerossol atmosférico.

Dada a importância da dimensão das partículas para o seu comportamento na atmosfera, foi estudada a distribuição por diâmetro aerodinâmico da actividade dos radionuclidos seleccionados. Concluiu-se que todos eles se encontram associados a partículas submicrométricas na região do modo de acumulação, apresentando distribuições unimodais. O ^{214}Pb e o ^{212}Pb , descendentes de vida curta do ^{222}Rn e do ^{220}Rn respectivamente, são os que apresentam diâmetros aerodinâmicos médios mais baixos ($0,37\ \mu\text{m}$ no caso do ^{214}Pb e $0,20\ \mu\text{m}$ no caso do ^{212}Pb). O ^7Be e o ^{210}Pb , com períodos de semi-desintegração mais longos e, portanto, uma interacção mais prolongada com o aerossol atmosférico, apresentam diâmetros geométricos médios mais elevados ($0,50\ \mu\text{m}$ para o ^7Be e $0,72\ \mu\text{m}$ para o ^{210}Pb).

Com base na distribuição da actividade de ^7Be por diâmetro aerodinâmico, foram estimados tempos médios de residência do aerossol na baixa troposfera, para o local em estudo, da ordem dos 4 a 14 dias.

O ^{212}Pb e o ^{214}Pb , tirando partido do seu curto período de semi-desintegração, foram utilizados na determinação de velocidades de deposição seca (representativas de velocidades de deposição locais para partículas submicrométricas), tendo-se calculado uma velocidade média de deposição de $0,23\ \text{cm s}^{-1}$, no caso do ^{212}Pb , e uma velocidade média de $0,92\ \text{cm s}^{-1}$ no caso do ^{214}Pb . Estes valores traduzem-se em fluxos de deposição significativos, o que

indicia uma importante contribuição da deposição seca para os fluxos de deposição total e, portanto, para a transferência para a superfície terrestre das partículas que transportam estes radionuclídeos.

Os fluxos de deposição húmida foram estimados com base na concentração da actividade de ^7Be e ^{210}Pb em amostras de água da chuva. Foi obtido um elevado coeficiente de correlação entre os fluxos de deposição do ^7Be e do ^{210}Pb , sugerindo que, apesar das diferentes origens, a deposição húmida destes dois radionuclídeos é controlada pelos mesmos processos.

A importância das influências externas nos níveis da radioactividade atmosférica local foi avaliada com base na razão da actividade $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$, em conjugação com a actividade combinada dos dois radionuclídeos, na forma de um índice de carga radioactiva. Verificou-se que os valores mais baixos da razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ ocorreram associados a massas de ar de origem continental. Por outro lado, os períodos em que o aerossol apresentou uma maior abundância relativa em ^7Be (valores mais elevados da razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$) foram associados à ocorrência de movimentos verticais descendentes das massas de ar, promovendo a transferência para a baixa troposfera, de aerossóis provenientes de camadas mais elevadas, enriquecidos em ^7Be .

ABSTRACT

Natural radionuclides, either from terrestrial or cosmic origin, are continuously produced and dispersed into the atmosphere, where they rapidly attach to existing aerosols particles. Some of those nuclides remain long enough in the atmosphere to participate in the formation and growth of the accumulation mode aerosol, allowing for their use as natural tracers of aerosol transport and deposition processes.

Since the aerodynamic properties of particles are a key parameter for the understanding of the behaviour and effects of atmospheric radioactive aerosols, size distribution measurements and size fractionated activity composition were also considered in this work.

The selected nuclides were found to be associated with submicronic particles in the accumulation mode. The short-lived ^{214}Pb and ^{212}Pb activities are concentrated in particles with aerodynamic diameters of $0,37\ \mu\text{m}$ and $0,20\ \mu\text{m}$, respectively. On the contrary, the longer half-lives of ^7Be and ^{210}Pb favour their interaction with the airborne aerosol long enough to participate in coagulation processes, shifting their activities to larger particles ($0,50\ \mu\text{m}$ for ^7Be and $0,72\ \mu\text{m}$ for ^{210}Pb , on average).

In estimating mean residence times of ^7Be labelled aerosols in the lower troposphere, a range of 4 to 14 days was obtained.

^{212}Pb and ^{214}Pb activities on vegetation surfaces were used to estimate dry deposition velocities. The obtained results ($0,23\ \text{cm s}^{-1}$ for ^{212}Pb labelled aerosols and $0,92\ \text{cm s}^{-1}$ for ^{214}Pb aerosols) are representative of significant dry deposition fluxes in the studied area, which indicates an important contribution of dry deposition to the total deposition fluxes.

Wet deposition fluxes were estimated by using the ^7Be and ^{210}Pb activity concentrations on rainwater samples.

External influences on local atmospheric radioactivity levels were assessed by using $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ activity ratios, together with both nuclides combined activity (in the form of a radioactive loading index). It was concluded that the occurrences

of low activity ratio values were associated with air masses from continental origin. The occurrence of high relative abundance in ^7Be (higher values of the $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ ratio), were associated with descendent vertical movements of the air masses, which promotes the transference to the lower troposphere of ^7Be enriched aerosols.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS.....	5
2.1. CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO.....	6
2.1.1. Poeiras Interplanetárias.....	7
2.1.2. Aerossol Marinho.....	8
2.1.3. Poeiras Terrestres.....	8
2.1.4. Erupções Vulcânicas.....	9
2.1.5. Partículas Biológicas/Biogénicas.....	10
2.1.6. Constituintes Orgânicos do Aerossol.....	10
2.1.7. Constituintes Inorgânicos do Aerossol.....	11
2.1.8. Aerossóis Antropogénicos.....	13
2.2. O AEROSSOL RADIOACTIVO.....	15
2.2.1. Radioactividade Natural de Origem Terrestre.....	15
2.2.2. Radionuclidos Cosmogénicos.....	18
2.2.3. Radioactividade de Origem Antropogénica.....	20
2.2.4. Radioactividade Natural Tecnologicamente Aumentada.....	24
2.3. DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES DO AEROSSOL EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS.....	26
2.3.1. Distribuições das Partículas do Aerossol.....	26
2.3.2. Potenciais Efeitos dos Aerossóis na Saúde.....	30
2.3.3. Distribuições dos Constituintes Químicos do Aerossol.....	33
2.3.3.1. Constituintes orgânicos e inorgânicos.....	34
2.3.3.2. Constituintes radioactivos.....	35
3. MOVIMENTO DAS PARTÍCULAS NA ATMOSFERA.....	39
3.1. LEI DE STOKES.....	39
3.2. CINÉTICA DAS PARTÍCULAS.....	43
4. PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO.....	47

4.1. DEPOSIÇÃO SECA.....	48
4.2. DEPOSIÇÃO HÚMIDA.....	52
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	56
5.1. EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM.....	58
5.1.1. <i>Amostrador de partículas de alto volume</i>	58
5.1.2. <i>Impactor inercial em cascata</i>	59
5.1.3. <i>Estação fixa de amostragem em contínuo</i>	62
5.2. EQUIPAMENTO DE MEDIDA.....	64
5.2.1. <i>Medida de Actividades</i>	64
5.2.2. <i>Calibração dos detectores</i>	66
5.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	68
5.3.1. <i>Aerossol</i>	68
5.3.2. <i>Vegetação</i>	68
5.3.3. <i>Água da chuva</i>	68
5.4. CÁLCULO DE TRAJECTÓRIAS.....	70
6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	71
6.1. DISTRIBUIÇÕES POR DIÂMETRO AERODINÂMICO.....	71
6.1.1. <i>Distribuição das Actividades de ^{212}Pb, ^{214}Pb e ^7Be</i>	71
6.1.2. <i>Distribuição das Actividades de ^{210}Pb e ^7Be</i>	74
6.1.3. <i>Tempo de Residência na Atmosfera</i>	79
6.2. DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	81
6.2.1. <i>Determinação de Velocidades de Deposição Seca</i>	81
6.2.2. <i>Fluxos de Deposição Húmida</i>	86
6.3. INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE TRANSPORTE E ORIGEM DAS MASSAS DE AR NOS NÍVEIS LOCAIS DE RADIOACTIVIDADE ATMOSFÉRICA.....	89
6.3.1. <i>Variação do Índice de Carga Radioactiva</i>	89
6.3.2. <i>Fluxos de deposição seca</i>	99
7. CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Séries radioactivas naturais: a) do Urânio e b) do Tório.	16
Figura 2.2 – Esquema da distribuição trimodal (área superficial) do aerossol atmosférico, evidenciando os processos de formação em cada intervalo e os principais mecanismos de remoção (adaptado de Whitby, 1978).....	27
Figura 2.3 – Representação das diferentes distribuições (número, massa e superfície) do aerossol atmosférico (adaptado de Jaenicke, 1998). 29	
Figura 2.4 – Fracções de partículas atmosféricas relacionadas com potenciais efeitos na saúde, conforme o definido pela norma ISO 7708 (adaptado de Mark, 1998).....	32
Figura 3.1 – Variação do factor de correcção de Cunningham, C_c , em função do diâmetro da partícula, a pressão e temperatura normais.	41
Figura 3.2 – Ilustração do conceito de inércia de uma partícula (adaptado de Mark, 1998).....	45
Figura 3.3 – Esquema ilustrativo do mecanismo de intercepção de partículas de acordo com o princípio da inércia (adaptado de Mark, 1998).	46
Figura 4.1 – Velocidades de deposição calculadas sobre superfícies vegetativas, utilizando diversos métodos experimentais (adaptada de Zufall & Davidson, 1998; inclui dados obtidos por Sievering, 1987; Shanley, 1989; Main & Friedlander, 1990; Allen <i>et al.</i> , 1991; Santachiara <i>et al.</i> , 1991; Nicholson & Watterson, 1992; Lovblad, 1992; Koester & Hites, 1992; Aoyama & Hirose, 1992; Foltescu <i>et al.</i> , 1994; Schery & Whittlestone, 1995).	50
Figura 4.2 – Representação esquemática de uma nuvem, ilustrando o mecanismo de “in-cloud scavenging” (adaptado de Knies, 1994).	53
Figura 4.3 – Taxa de remoção em função do raio das partículas, sendo r_{max} o raio máximo das gotas (adaptado de Jennings, 1998 e baseado em resultados obtidos por Slinn & Hales, 1971)	54
Figura 5.1 – Esquema do amostrador de partículas de alto volume, mostrando o abrigo de protecção, o suporte de filtros, o motor da bomba de aspiração e o programador; a) vista frontal e b) vista lateral.	58

Figura 5.2 – Aspecto do impactor em cascata de alto volume (modelo Sierra 235) utilizado para a recolha fraccionada de aerossol.	59
Figura 5.3 – Corte transversal do modelo de impactor em cascata utilizado, mostrando o fluxo de ar (contendo partículas) e a posição dos filtros em dois dos pratos (andares) de amostragem (adaptado de Chan <i>et al.</i> , 2000).	60
Figura 5.4 – Representação esquemática dos parâmetros referidos na tabela 5.1, específicos para o impactor utilizado.	61
Figura 5.5 – Esquema indicando os diversos componentes da estação de amostragem de aerossóis ASS-500.	62
Figura 5.6 – Representação esquemática de um sistema de medida de espectrometria γ , indicando os vários componentes do detector e o contentor de azoto líquido (adaptado do catálogo da Canberra, 2000).	64
Figura 5.7 – Esquema do detector de poço (adaptado do catálogo da Canberra, 2000).	65
Figura 5.8 – Esquema de um detector coaxial (adaptado do catálogo da Canberra, 2000).	65
Figura 5.9 – Exemplo de um espectro de calibração, para uma das geometrias utilizadas, obtido com a solução de calibração QCY48 mais a solução de ^{210}Pb	67
Figura 6.1 – Distribuições médias da actividade em função do diâmetro aerodinâmico das partículas: a) ^{212}Pb e ^{214}Pb ; b) ^7Be	71
Figura 6.2 – Distribuições médias da actividade de ^{210}Pb e ^7Be em função do diâmetro aerodinâmico das partículas a que se encontram associados.	75
Figura 6.3 – Distribuições da actividade de ^{210}Pb , a) e ^7Be , b), obtidas através da amostragem efectuada entre 16 e 19/02/2001).	76
Figura 6.4 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que atingiram a estação de amostragem em 19/02/2001. Foram consideradas três altitudes acima do nível médio do mar: 50 m, representada a vermelho; 500 m, representada a azul; 1000 m, representada a verde; (Simulações efectuada recorrendo à versão 4.0 do modelo HYSPLIT do NOAA Air Resources Laboratory).	77
Figura 6.5 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que atingiram a estação de amostragem em 22/11/2000. Foram consideradas três altitudes	

acima do nível médio do mar: 50 m, representada a vermelho; 500 m, representada a azul; 1000 m, representada a verde (a concentração em ^{210}Pb associada à amostra obtida nesta data foi de $0,20 \text{ mBq m}^{-3}$).	78
Figura 6.6 – Esquema parcial das séries radioactivas do Urânio e do Tório, evidenciando os emissores γ de interesse para este estudo e os respectivos períodos de semi-desintegração. a) Série radioactiva do Urânio; b) Série radioactiva do Tório.....	81
Figura 6.7 – Espectro de radiação γ obtido para uma amostra de aerossol, onde se podem observar os fotopicos correspondentes ao ^{212}Pb e ^{214}Pb	82
Figura 6.8 – Espectro de radiação γ obtido para uma amostra de vegetação, onde se podem observar os fotopicos correspondentes ao ^{212}Pb e ^{214}Pb .	83
Figura 6.9 – Espectro típico de uma amostra de aerossol, após desintegração dos radionuclidos de vida curta, mostrando os fotopicos do ^{210}Pb e do ^7Be em 46,5 keV e 477 keV, respectivamente.	89
Figura 6.10 – Variação das concentrações no ar de: a) ^7Be e b) ^{210}Pb	90
Figura 6.11 – Relação entre o índice de carga radioactiva, <i>ICR</i> , e a quantidade de precipitação (mm).....	92
Figura 6.12 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que alcançaram a estação de amostragem em 19/06/2000. Foram consideradas três altitudes acima do nível médio do mar: 50 m, representada a vermelho; 500 m, representada a azul; 1000 m, representada a verde. (Simulações efectuadas recorrendo à versão 4.0 do modelo HYSPLIT do NOAA Air Resources Laboratory).....	93
Figura 6.13 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que alcançaram a estação de amostragem em 21/02/2001, onde se pode observar que as parcelas de ar representadas a vermelho (50 m) e azul (500 m) têm origem no continente Europeu e a parcela de ar representada a verde (1000 m) tem proveniência do norte de África.	94
Figura 6.14 – Movimento vertical das parcelas de ar correspondentes às três trajectórias apresentadas na Figura 6.12: a) trajectória 1 (50 m); b) trajectória 2 (500 m); c) trajectória 3 (1000 m).....	95
Figura 6.15 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que alcançaram a estação de amostragem em 25/06/2001, mostrando o percurso efectuado sobre o oceano Atlântico.....	96

Figura 6.16 – Exemplo de duas situações com ocorrência de movimentos predominantemente descendentes das massas de ar durante o seu percurso: a) Abril de 2001; b) Maio de 2001..... 97

Figura 6.17 – Movimento vertical das parcelas de ar correspondentes às trajectórias dos 500 m e 1000 m e relativas a dois períodos de amostragem onde foi detectada uma maior abundância relativa em ^7Be : a) Abril de 2001; b) Maio de 2001. 98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estimativa da taxa de produção global de partículas de acordo com a origem e o mecanismo de formação (adaptado de d'Almeida <i>et al.</i> , 1991 e Horvath, 2000).	6
Tabela 2.2 – Produção anual de gases precursores (extraído de Horvath, 2000)...	7
Tabela 2.3 – Principais constituintes inorgânicos secundários do aerossol (adaptado de Claes <i>et al.</i> , 1998).	12
Tabela 2.4 – Constituintes antropogênicos do aerossol atmosférico e as principais fontes que os originam (adaptado de EPA, 2001).	14
Tabela 2.5 – Produção e distribuição no ambiente dos radionuclídeos cosmogênicos mais significativos (extraído de UNSCEAR, 1988). ..	19
Tabela 2.6 – Radionuclídeos mais relevantes como indicadores de ensaios nucleares (adaptado de CTBTO, 2001).	21
Tabela 2.7 – Comparação das actividades (Bq kg^{-1}) de ^{238}U , ^{232}Th , respectivos descendentes e ^{40}K no carvão e em cinzas volantes (extraído de Baxter, 1996).	25
Tabela 2.8 - Classificação do aerossol atmosférico de acordo com diversas nomenclaturas (adaptado de Horvath, 2000)	28
Tabela 4.1 – Ponto de deliquescência de alguns sais inorgânicos atmosféricos (extraído de Jennings, 1998).	52
Tabela 5.1 – Parâmetros característicos dos diferentes andares do impactor utilizado (a $67,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 25° C e 98 kPa).	61
Tabela 5.2 – Constituição da solução mista de calibração QCY48 da Amersham (data de referência: 01/11/2000).	66
Tabela 6.1 – Diâmetros geométricos médios (DGM, em μm) e respectivos desvios padrão geométricos (σ_g) calculados a partir das distribuições de actividade medidas nos diferentes andares do impactor em cascata.	72
Tabela 6.2 – Diâmetros geométricos médios (DGM, em μm) e respectivos desvios padrão geométricos (σ_g) calculados a partir das distribuições	

de actividade medidas nos diferentes andares do impactor em cascata.....	74
Tabela 6.3 – Actividades de ^{214}Pb e ^{212}Pb medidas em amostras de vegetação e aerossol e os correspondentes valores de velocidade de deposição, V_d	85
Tabela 6.4 – Actividades de ^7Be e ^{210}Pb em amostras de água da chuva.	87

1. INTRODUÇÃO

O ar que nos rodeia é constituído por uma infinidade de partículas com dimensões, propriedades físicas e constituição química extremamente diversificadas. Embora a sua concentração possa variar, estas partículas estão sempre presentes na atmosfera, desempenhando um papel fundamental, quer na formação de nuvens, ao funcionarem como núcleos de condensação do vapor de água, quer pela influência que exercem ao nível do balanço térmico global, através da absorção ou dispersão da radiação solar incidente.

Em regiões remotas, a sua concentração mássica é muito baixa, da ordem de $1 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que em atmosferas urbanas poluídas a sua concentração pode facilmente exceder os $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Dependendo do seu tempo de residência na atmosfera, as partículas observadas numa determinada região podem ter origem local ou, pelo contrário, resultar do transporte de massas de ar a longa distância.

As partículas radioactivas que se encontram disseminadas na atmosfera podem ser originadas por processos antropogénicos ou naturais. Os testes nucleares, realizados com grande frequência durante a década de 50, constituíram uma das principais fontes emissoras de isótopos radioactivos para a atmosfera. Mais recentemente, o acidente nuclear de Chernobyl foi responsável pela emissão e dispersão de quantidades substanciais de partículas radioactivas, com significativos impactes radiológicos, sentidos não só à escala local, mas também um pouco por toda a Europa.

Os radionuclidos naturais, independentemente da sua origem, são continuamente formados na atmosfera, onde se associam às partículas de aerossol existentes, passando a fazer parte da sua constituição e sofrendo, por isso, os mesmos processos de transformação a que estas se encontram sujeitas.

O ^7Be , um dos radionuclidos utilizados neste estudo, forma-se principalmente ao nível da estratosfera e alta troposfera, devido à interacção da radiação cósmica com os gases atmosféricos. O facto de ser muito reactivo relativamente às partículas de aerossol e de ter um período de semi-desintegração suficientemente longo (53,3 dias), possibilita a sua prolongada permanência na

atmosfera e, conseqüentemente, a participação em todos os processos de transporte e remoção das partículas a que se encontra associado.

Por outro lado, uma grande parte dos isótopos radioactivos naturais que contribuem para a radioactividade atmosférica são de origem terrestre. O ^{210}Pb , o ^{214}Pb e o ^{212}Pb , também utilizados neste estudo, resultam da exalação de ^{222}Rn (radão, da série radioactiva do Urânio) e ^{220}Rn (torão, da série radioactiva do Tório) através da superfície terrestre. À semelhança do ^7Be , também eles, uma vez na atmosfera, se associam rapidamente às partículas de aerossol, constituindo bons indicadores do seu comportamento atmosférico. As diferenças nos seus períodos de semi-desintegração (o ^{210}Pb tem um período de semi-desintegração de 22,3 anos, enquanto que o ^{212}Pb e o ^{214}Pb têm períodos de 10,6 horas e 26,8 minutos, respectivamente) possibilita a utilização selectiva destes radionuclidos no estudo de processos com diferentes escalas temporais.

Neste trabalho procurou-se, precisamente, tirar partido das características físicas desses radionuclidos, das suas diferentes origens, da sua reactividade para com as partículas do aerossol atmosférico e da sua constante presença na atmosfera, utilizando-os como traçadores dos processos de transporte e deposição atmosféricos. O objectivo geral consiste na utilização de radionuclidos naturais para estimar tempos de residência de aerossóis na troposfera, calcular velocidades de deposição seca para partículas submicrométricas e determinar as principais origens das massas de ar que influenciam os níveis locais de radioactividade atmosférica natural.

Os meios técnicos disponíveis (mais concretamente os equipamentos de amostragem e medida) revelaram-se adequados aos objectivos deste estudo. No entanto, para uma melhor percepção da dinâmica de alguns dos fenómenos envolvidos, nomeadamente a variação da distribuição por diâmetro aerodinâmico, seria interessante, em estudos futuros, conjugar a utilização do equipamento de amostragem utilizado com equipamento que permita a obtenção de distribuições em tempo real.

No Capítulo 2 procura-se justificar a importância do estudo do aerossol atmosférico e faz-se uma descrição geral da sua caracterização, referindo os principais constituintes químicos e as fontes emissoras que os originam. Dá-se particular atenção ao aerossol radioactivo, procurando focar todas as potenciais fontes de radioactividade atmosférica, tanto naturais como antropogénicas, e refere-se a importância e o interesse da utilização de radionuclídeos naturais como traçadores em diferentes domínios, nomeadamente no estudo de processos atmosféricos. Dedicar-se, ainda, alguma atenção à distribuição dos diversos constituintes do aerossol em função do diâmetro aerodinâmico das partículas que o constituem, domínio de importância fundamental tendo em atenção que todos os processos atmosféricos são dependentes da dimensão das partículas.

No Capítulo 3 abordam-se alguns aspectos físicos do movimento das partículas na atmosfera e das suas implicações em termos de amostragem do aerossol.

O Capítulo 4 é dedicado aos processos de deposição. No que diz respeito à deposição seca, procura-se fazer um resumo da gama de valores de velocidade de deposição que têm sido obtidos ao longo dos últimos anos, fazendo referência aos diferentes métodos, experimentais ou teóricos, que têm sido utilizados para os calcular. Faz-se também uma breve descrição dos processos de deposição por via húmida e da importância dos diferentes mecanismos envolvidos.

O Capítulo 5 corresponde ao material e métodos, onde se descrevem as características técnicas dos equipamentos de amostragem e de medida utilizados na realização do trabalho, os procedimentos seguidos na preparação das amostras e o modelo utilizado para o cálculo das trajectórias das massas de ar.

No Capítulo 6 faz-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos, procurando dar ênfase às distribuições por diâmetro aerodinâmico, aos processos de deposição atmosférica e à influência dos processos de transporte e origem das massas de ar nos níveis locais de radioactividade atmosférica.

No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e, por fim, tecem-se algumas considerações no que diz respeito a projectos para o futuro.

2. AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

Um aerossol pode ser considerado como um sistema de partículas sólidas ou líquidas em suspensão num gás. As partículas constituintes do aerossol atmosférico representam uma população bastante heterogénea no que diz respeito à sua dimensão, morfologia, composição química, propriedades físicas e concentração. O aerossol pode ser de origem natural ou antropogénica e apresenta um comportamento dinâmico que é função das propriedades físicas e químicas, tanto das partículas que o constituem, como do próprio meio onde estas circulam, isto é, a atmosfera.

São diversas as razões que determinam o interesse e a importância do estudo do aerossol atmosférico. Por um lado, os aerossóis exercem um efeito directo no balanço térmico global da atmosfera através da absorção e dispersão da radiação solar incidente, influenciando, desta forma, o clima (d'Almeida *et al.*, 1991; Tegen & Lacis, 1996; Horvath, 1998). Por outro lado, desempenham um papel preponderante nos mecanismos de formação das nuvens, funcionando como núcleos de condensação do vapor de água atmosférico, interferindo uma vez mais, embora de forma indirecta, no clima (d'Almeida *et al.*, 1991; Hegg & Kaufman, 1998; Hallberg *et al.*, 1998). Quanto à composição, o aerossol atmosférico é constituído por uma mistura complexa de elementos e compostos químicos, em virtude dos diferentes processos de emissão e mecanismos de formação a que está sujeito. Tem uma influência decisiva no transporte e remoção desses elementos e compostos, promovendo a sua interacção com a biosfera. A grande variedade de dimensões das partículas atmosféricas condiciona os seus efeitos no ambiente, tendo a sua importância ao nível da saúde pública vindo a ser progressivamente reconhecida, devido à capacidade das partículas mais finas, concretamente as partículas submicrométricas, penetrarem profundamente no aparelho respiratório (Cavallo, 2000; Haninger *et al.*, 2000; Hofmann *et al.*, 2000; Horvath, 2000).

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO

A composição química do aerossol atmosférico reflecte a sua origem ou fonte emissora, enquanto que a distribuição dos seus constituintes em função do diâmetro das partículas é determinada pelos processos ou mecanismos de formação (d'Almeida *et al.*, 1991). Basicamente, os constituintes químicos do aerossol podem ser classificados em primários e secundários, consoante o tipo de fonte que os emite ou, mais concretamente, consoante os mecanismos responsáveis pela sua formação sejam directos ou indirectos. Os componentes primários são fundamentalmente de origem natural e incluem as poeiras interplanetárias provenientes da fragmentação de meteoritos, os sais marinhos provenientes das massas oceânicas, as partículas minerais provenientes das regiões áridas, as partículas libertadas pelas erupções vulcânicas, os aerossóis biogénicos emitidos pelas florestas e as partículas biológicas resultantes de fragmentos de organismos vivos e microorganismos (Tabela 2.1). Entre os componentes primários de origem antropogénica destacam-se os produtos resultantes da combustão industrial ou doméstica e as emissões provenientes do tráfego automóvel (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Estimativa da taxa de produção global de partículas de acordo com a origem e o mecanismo de formação (adaptado de d'Almeida *et al.*, 1991 e Horvath, 2000).

Aerossol	Taxa de produção (Tg ano ⁻¹)
<i>Origem natural</i>	
Poeiras interplanetárias	16 - 18
Sais marinhos	10000
Poeiras terrestres (desertos)	1800 - 2000
Erupções vulcânicas	25 - 150
Biogénicos/biológicos	80
Conversão gás-partícula	345 - 1100
<i>Origem antropogénica</i>	
Emissões directas	10 - 90
Conversão gás-partícula	175 - 325

Os constituintes secundários ou indirectos resultam de mecanismos de conversão de gases precursores existentes na atmosfera (Tabela 2.2), eles próprios de origem natural ou antropogénica (d’Almeida *et al.*, 1991; Horvath, 2000). À escala global, os processos indirectos de formação mais importantes são os de conversão gás-partícula, dos quais resultam, geralmente, partículas de muito pequenas dimensões (com diâmetros inferiores a 0,1 μm).

Tabela 2.2 – Produção anual de gases precursores (extraído de Horvath, 2000).

Gás precursor	Taxa de produção (Tg ano^{-1})	
	<i>Origem natural</i>	<i>Origem antropogénica</i>
NH_3	19	25 – 41
NO_x	20 – 110	60 – 150
SO_2	85 – 220	207
CH_3SCH_3	68 – 97	–
C_3H_8	350	–
C_{10}H_6	480	–
Outros hidrocarbonetos	26	60

2.1.1. Poeiras Interplanetárias

As poeiras interplanetárias consistem em partículas originadas pela fragmentação de cometas e chuvas de meteoritos que se desagregam por colisão. A dimensão destas partículas pode variar entre algumas dezenas de micrómetros e alguns milímetros, sendo constituídas fundamentalmente por Fe, Si, Mg, S, Ar, Ca, Ni, Al, Na, Cr, Mn, Cl, K, Ti e Co (d’Almeida *et al.*, 1991). Estas partículas têm maior ocorrência nas regiões polares e podem atingir a troposfera por processos de sedimentação e deposição seca.

2.1.2. Aerossol Marinho

O aerossol marinho é formado por dois tipos distintos de partículas. Por um lado, as partículas primárias (sais marinhos) originadas por processos mecânicos que resultam da acção do vento na superfície do oceano, com consequente formação de bolhas, facilmente observáveis na espuma originada pela rebentação das ondas (Fitzgerald, 1991). A dimensão destas partículas primárias ou sais marinhos pode variar entre 0,1 e 100 μm de diâmetro. Por outro lado, as partículas secundárias (sais não marinhos, principalmente sulfatos e espécies orgânicas), de dimensões mais reduzidas, são formadas através de processos de conversão gás-partícula, a partir de precursores gasosos emitidos pelo próprio oceano (O'Dowd *et al.*, 1997). O aerossol marinho influencia o ciclo do enxofre atmosférico ao nível dos oceanos (Fitzgerald, 1991) e interfere directa e indirectamente com o clima, através da absorção e dispersão da radiação solar incidente e da indução da formação de nuvens. Estes fenómenos, quando encarados na perspectiva de que os oceanos ocupam cerca de dois terços da superfície terrestre, conferem ao aerossol marinho uma grande importância ao nível de alterações climáticas globais.

2.1.3. Poeiras Terrestres

Estas partículas são originadas, essencialmente, através de processos mecânicos de erosão que ocorrem nas regiões mais áridas da Terra. As grandes amplitudes térmicas que se verificam nestes locais facilitam os processos de abrasão das rochas e a posterior suspensão, por acção do vento, das partículas assim formadas. A sua concentração mássica na atmosfera pode variar entre 30 e 9500 $\mu\text{g m}^{-3}$ (d'Almeida, 1991), dependendo das condições atmosféricas. Estas partículas podem sofrer transporte a longas distâncias, seguindo o padrão geral de circulação. De acordo com Pacyna & Ottar (1989) e Pacyna (1998), poeiras originárias de regiões desérticas da Ásia podem ser transportadas até ao Ártico, constituindo um dos principais contribuintes para a massa total do aerossol desta região remota. O deserto do Saara, por sua vez, tem vindo a desempenhar um importante papel no ciclo das poeiras atmosféricas no hemisfério norte,

contribuindo com cerca de metade da sua massa (Pacyna, 1998). A ocorrência de episódios relacionados com o transporte a longa distância de aerossóis provenientes do Saara e as diversas técnicas utilizadas para identificar e correlacionar esses aerossóis com as respectivas fontes, têm sido referidos por alguns autores (Tschiersch *et al.*, 1991; Nho *et al.*, 1996; Borbély-Kiss *et al.*, 1999). Os elementos mais utilizados para identificar ou comprovar a origem das poeiras terrestres são: Al, Fe, Ti, Si e Ca (d'Almeida, 1991).

2.1.4. Erupções Vulcânicas

Uma considerável fracção das partículas emitidas pela actividade vulcânica atinge a alta troposfera e a estratosfera, apresentando longos tempos de residência na atmosfera, o que permite o seu transporte a longas distâncias com conseqüente influência ao nível do balanço térmico global. As partículas do aerossol de origem vulcânica são também sujeitas a processos de remoção nas altas camadas da troposfera, tornando-se, por isso, constituintes do aerossol troposférico (d'Almeida, 1991). Contrariamente a outras fontes naturais emissoras de partículas, as erupções vulcânicas têm um carácter marcadamente esporádico. Outra importante característica deste tipo de fonte é a emissão de cinzas ou partículas insolúveis (como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) e quantidades significativas de gases reactivos (H_2S , SO_2 e HCl), que são posteriormente convertidos em partículas por processos de nucleação secundários. O aerossol vulcânico apresenta, em geral, distribuições por diâmetro do tipo bimodal, sendo o intervalo de 0,001 a 1 μm constituído, fundamentalmente, por gotículas de H_2SO_4 (formadas através de processos de nucleação secundários a partir dos precursores gasosos emitidos) e o modo das partículas de diâmetro superior a 1 μm composto por cinzas.

2.1.5. Partículas Biológicas/Biogénicas

As partículas biológicas ou, mais concretamente, as partículas biológicas primárias são partículas sólidas que ocorrem na atmosfera no estado biológico (Matthias-Maser, 1998) e consistem em fragmentos de organismos vivos (plantas, insectos, pólen, esporos, células epiteliais de origem humana ou animal, etc.) e microorganismos (vírus e bactérias). Por seu turno, as partículas de origem biogénica são formadas através de processos de conversão gás-partícula, a partir de gases precursores emitidos pela biosfera (Hewitt & Davison, 1998). Os três grupos de gases mais importantes neste contexto são os gases resultantes da redução do enxofre, os hidrocarbonetos de origem biogénica e a amónia (d'Almeida, 1991; Hewitt & Davison, 1998).

2.1.6. Constituintes Orgânicos do Aerossol

Os principais compostos orgânicos que podem ocorrer associados ao aerossol atmosférico são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), as dioxinas e furanos (PCDD e PCDF), os policlorobifenilos (PCB) e os compostos orgânicos voláteis (VOC). Estes compostos têm origem fundamentalmente antropogénica, através de processos de combustão, embora as florestas possam constituir importantes fontes de emissão de VOC para a atmosfera (Nunes *et al.*, 1999). A maior preocupação relativamente a estes compostos deve-se à sua bioacumulação e persistência ambiental, no caso dos PCDD/F e dos PCB (Harrad, 1998; Gaspar *et al.*, 1999), e às suas características carcinogénicas, no caso dos PAH (Smith & Harrison, 1998). A grande importância, do ponto de vista ambiental, dos compostos orgânicos voláteis, deve-se à sua acção conjunta com os óxidos de azoto como precursores na formação de ozono e de oxidantes fotoquímicos (Alves *et al.*, 1999; Matos & Pio, 1999).

2.1.7. Constituintes Inorgânicos do Aerossol

Os metais pesados, constituintes inorgânicos primários do aerossol, têm merecido grande atenção nas últimas décadas (Lannefors *et al.*, 1983; Pio *et al.*, 1991 e 1996; Reis *et al.*, 1996; Pakkanen *et al.*, 1996; Freitas *et al.*, 1997; Alves *et al.*, 1998; Vasconcelos & Tavares, 1998; Borbély-Kiss *et al.*, 1999; Fernández *et al.*, 2000; Hassanien *et al.*, 2001), em grande parte devido à sua toxicidade e bioacumulação no ambiente (Pacyna, 1998).

As emissões de elementos vestigiais para a atmosfera podem ter origem natural ou antropogénica. Das diversas fontes de origem natural, as erupções vulcânicas e a ressuspensão, por acção do vento, de partículas do solo são consideradas como sendo as mais importantes. Os processos de ressuspensão são responsáveis por cerca de 50% do total das emissões anuais de origem natural de elementos como o Cr, Mn, e V e por 20 a 30% das emissões de Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn (Claes *et al.*, 1998). Em contrapartida, as erupções vulcânicas contribuem com 40 a 50% do total das emissões de origem natural em Cd e Hg e com 20 a 40% das emissões em As, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb (Claes *et al.*, 1998). Com menor peso, cerca de 10% do total de origem natural, surge o aerossol marinho. O processo de formação de bolhas por acção da rebentação das ondas (referido no ponto 2.1.2) tem particular importância na transferência para a atmosfera de elementos como o Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, na forma de "spray" marinho, enquanto que a transferência do As se dá ao nível das trocas gasosas oceano-atmosfera (Ottley & Harrison, 1993; Claes *et al.*, 1998). Nalgumas partes do mundo, os fogos florestais podem assumir alguma importância, sendo responsáveis por cerca de 10% das emissões em Cu, Pb e Zn (Claes *et al.*, 1998).

As emissões de elementos vestigiais de origem antropogénica resultam, fundamentalmente, de processos de combustão que promovem a volatilização destes elementos a altas temperaturas. A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte de emissão para a atmosfera de Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn e V e uma importante fonte emissora de As, Cr, Cu, Mn e Zn (Harrison & Sturges, 1983; Ottley & Harrison, 1993; Claes *et al.*, 1998; Pacyna, 1998).

Os componentes inorgânicos secundários do aerossol são, pelo contrário, formados na atmosfera através da conversão química de gases em espécies menos voláteis que, seguidamente, condensam na forma de partículas sólidas ou líquidas (Pilinis & Seinfeld, 1985 e 1987; Jaeger-Voirol & Mirabel, 1989). De acordo com Claes *et al.* (1998) são poucos os constituintes inorgânicos do aerossol predominantemente secundários. Os mais abundantes são os sulfatos, que derivam da oxidação do dióxido de enxofre em ácido sulfúrico (Stockwell & Calvert, 1983), podendo apresentar diversos graus de neutralização por amónia (Tabela 2.3).

Em segundo lugar (em termos de abundância) surgem os nitratos (Tabela 2.3), formados pela oxidação atmosférica do dióxido de azoto em ácido nítrico que, por sua vez, pode reagir com amónio para formar nitrato de amónio, ou com cloreto de sódio formando nitrato de sódio (Harrison & Pio, 1983; Harrison & Mackenzie, 1990; Wexler & Seinfeld, 1990, Ottley & Harrison, 1992; Harrison & Msibi, 1994).

Tabela 2.3 – Principais constituintes inorgânicos secundários do aerossol (adaptado de Claes *et al.*, 1998).

Constituinte	Fórmula química
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Hidrogenosulfato de amónio	NH_4HSO_4
Sulfato de amónio	$(NH_4)_2SO_4$
Sulfatos mistos de amónio e metal	$(NH_4)_2SO_4 \cdot MSO_4^{(a)}$
Nitrato de amónio	NH_4NO_3
Nitrato de sódio	$NaNO_3$
Cloreto de amónio	NH_4Cl

^(a)M = metal, por exemplo, Pb

Os terceiros constituintes inorgânicos secundários mais observados são os cloretos, na forma de cloreto de amónio (Tabela 2.3), em atmosferas ricas em amónio e cloreto de hidrogénio (Pio & Harrison, 1987; Harrison & Erisman, 1989).

2.1.8. Aerossóis Antropogénicos

A maioria das actividades sócio-económicas da sociedade actual é fortemente dependente da utilização de combustíveis fósseis. Em resultado deste facto, as principais fontes emissoras de partículas de origem antropogénica relacionam-se com processos de combustão industrial e doméstica, combustão de resíduos agrícolas, combustão de madeira e resíduos florestais e emissões provenientes do tráfego automóvel (Tabela 2.4).

Parte destas fontes são responsáveis pela emissão de gases precursores, que levam à formação de aerossóis secundários. Em contraste com as partículas originadas por fontes naturais, o aerossol antropogénico é composto, predominantemente, por partículas de dimensões inferiores a 2,5 μm . As partículas desta gama de dimensões e os gases precursores são susceptíveis de transporte a longas distâncias, apresentando maiores tempos de residência na atmosfera.

As partículas de sulfato e nitrato reflectem eficazmente a radiação solar incidente, não absorvem nos comprimentos de onda da luz visível e absorvem fracamente na região dos infravermelhos. As partículas de carbono orgânico são também reflectoras da radiação solar, enquanto que o carbono elementar e outras partículas de carbono negro (como os PAH com razões H:C $\leq 0,3$) a absorvem (EPA, 2001). Para além deste efeito directo no balanço energético global, os aerossóis antropogénicos induzem um importante efeito indirecto no clima, ao produzirem maior número de partículas de pequenas dimensões que alteram as distribuições do diâmetro dos núcleos de condensação das gotas das nuvens. A mesma massa de água em partículas de menores dimensões leva a um aumento da radiação solar reflectida (EPA, 2001). Estas conclusões são suportadas por

observações de satélite que indicam que o raio efectivo das gotas das nuvens é menor no Hemisfério Norte que no Hemisfério Sul (Han *et al.*, 1994, citado em EPA, 2001). Gotas de menores dimensões têm também uma menor probabilidade de precipitar.

Tabela 2.4 –Constituintes antropogénicos do aerossol atmosférico e as principais fontes que os originam (adaptado de EPA, 2001).

Constituintes	Fontes Antropogénicas		
	Aerossóis primários ($<2,5 \mu\text{m}$)	Aerossóis primários ($>2,5 \mu\text{m}$)	Aerossóis secundários ($<2,5 \mu\text{m}$)
Sulfatos	Processos de combustão.	—	Oxidação do SO_2 emitido por processos de combustão.
Nitratos	—	—	Oxidação dos NO_x emitidos por processos de combustão e veículos automóveis.
Minerais	Processos agrícolas e florestais.	Processos agrícolas e florestais.	—
Amónio	—	—	Emissões de NH_3 por processos de fertilização e resíduos.
Carbono orgânico	Combustão de madeira e resíduos florestais, emissões de veículos automóveis	Resíduos de pneus e asfalto resultantes do tráfego automóvel.	Oxidação de hidrocarbonetos emitidos por veículos automóveis e pela combustão de madeira e resíduos florestais.
Carbono elementar	Emissões de veículos automóveis e combustão de madeira	—	—
Metais	Processos de combustão e processos de fundição industrial.	—	—

Os processos mais importantes, para cada um dos constituintes, estão assinalado a escuro.

2.2. O AEROSSOL RADIOACTIVO

A radioactividade atmosférica pode ser de origem natural ou antropogénica e resulta, basicamente, de três fontes principais: (1) exalação para a atmosfera de ^{222}Rn e ^{220}Rn , resultantes da desintegração radioactiva do ^{226}Ra e do ^{224}Ra (constituintes naturais de solos e rochas) pertencentes às séries radioactivas naturais do Urânio e do Tório, respectivamente; (2) formação de radionuclidos cosmogénicos através da interacção da radiação cósmica com gases atmosféricos como o azoto, o oxigénio e o argon; (3) radionuclidos artificiais (produtos de cisão e activação) resultantes de actividades antropogénicas.

Nas últimas décadas, tem vindo a ser discutida a importância do “enriquecimento” do ambiente em radionuclidos que, embora de origem natural, surgem em concentrações superiores devido a algumas actividades humanas (muitas delas fora do ciclo do combustível nuclear) que provocam a sua reconcentração e redistribuição. Sendo de difícil classificação, uma vez que se trata de radioactividade natural, embora “perturbada” por actividades antropogénicas, este tema tem vindo a ser referido, e será aqui tratado, como “radioactividade natural tecnologicamente aumentada”.

2.2.1. Radioactividade Natural de Origem Terrestre

As rochas e solos contêm minerais naturalmente radioactivos. Alguns dos radionuclidos presentes nas rochas podem contribuir significativamente para a radioactividade atmosférica, devido à formação de gases radioactivos que podem ser exalados pela superfície terrestre. Estes gases, ^{222}Rn (radão) e ^{220}Rn (torão) são descendentes radioactivos directos do ^{226}Ra e do ^{224}Ra , respectivamente, que, por sua vez, pertencem às séries radioactivas do Urânio e do Tório (Figura 2.1).

O ^{222}Rn , gás inerte com um período de semi-desintegração de 3,8 dias, tem uma probabilidade razoavelmente elevada de se difundir através dos solos e atingir a atmosfera antes de sofrer desintegração para os seus descendentes sólidos: o polónio, o bismuto e o chumbo. Pelo contrário, o ^{220}Rn , com um

período de semi-desintegração de 55 segundos, tem uma menor probabilidade de se difundir para a atmosfera antes de se desintegrar.

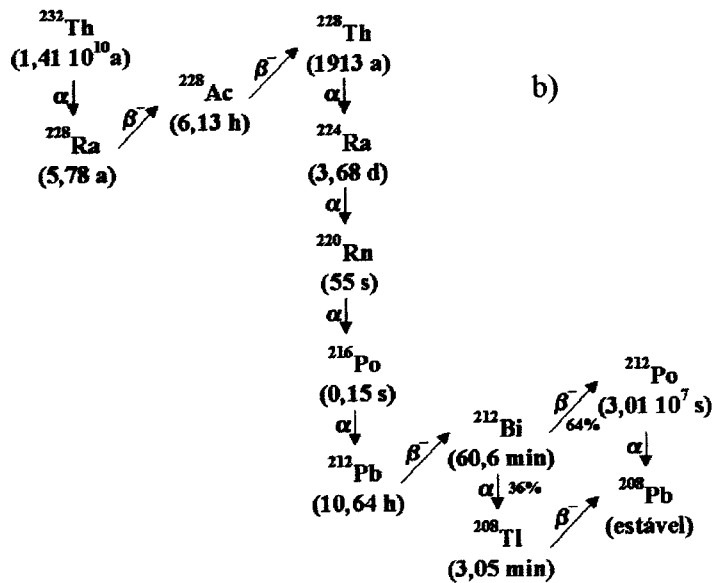
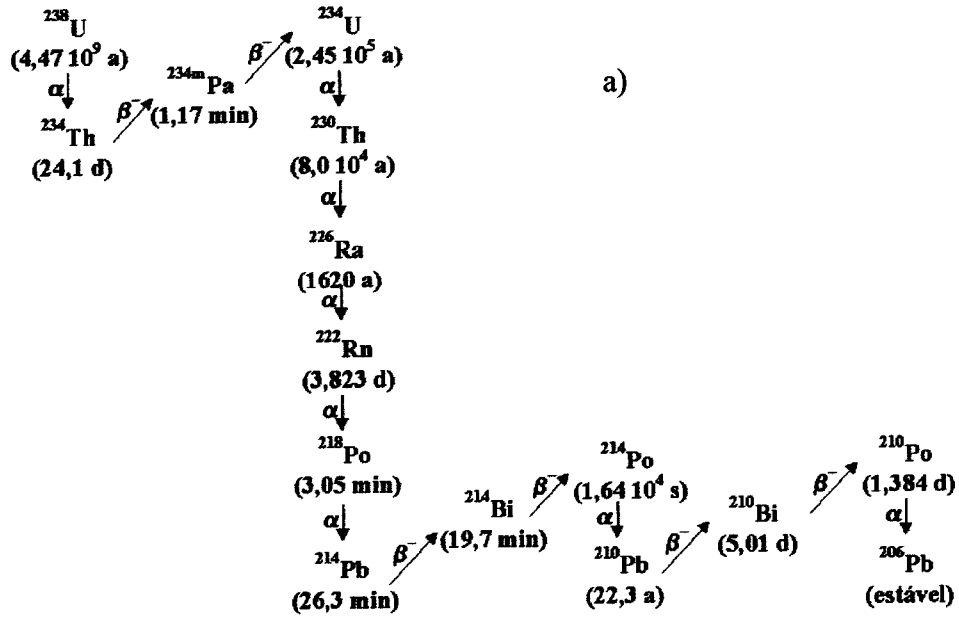


Figura 2.1 – Séries radioativas naturais: a) do Urânio e b) do Tório.

A exalação de ^{222}Rn e ^{220}Rn para a atmosfera depende de vários factores, nomeadamente factores meteorológicos como temperatura do ar, pressão atmosférica (Gesell, 1983; Keller & Schultz, 1988), altura da camada de mistura, e factores geológicos como o conteúdo do solo em ^{226}Ra , teor de humidade e porosidade (Roger & Overmyer, 1980; Strong & Levins, 1982; Keller & Schultz, 1988).

Estudos de exalação de ^{222}Rn efectuados nas barragens de estéreis das minas da Urgeiriça (local privilegiado para este tipo de estudos devido às elevadas concentrações em ^{226}Ra , nalguns casos superiores a 50 kBq kg^{-1}) revelaram taxas de exalação com valores compreendidos entre 10 e $288 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Faisca *et al.*, 1999; Reis *et al.*, 1999; Reis *et al.*, 2000), apresentando grandes variações, quer sazonais, quer entre diferentes barragens de estéreis estudadas. Verificou-se que, para além das concentrações em ^{226}Ra , o teor em água condiciona fortemente as taxas de exalação de ^{222}Rn para a atmosfera, registando-se os valores mais baixos nas barragens saturadas em água.

Os isótopos resultantes da desintegração do ^{222}Rn e do ^{220}Rn que alcançam a atmosfera, formam agregados moleculares ao reagir com os gases atmosféricos que, dada a sua grande mobilidade (Horvath, 2000), são rapidamente adsorvidos nas partículas do aerossol (Osburn, 1965; Bondietti *et al.*, 1984; Papastefanou & Bondietti, 1987; Reineking *et al.*, 1988; Porstendörfer *et al.*, 2000). O ^{210}Pb , descendente do ^{222}Rn , de vida longa (período de semi-desintegração de 22,3 anos) pode permanecer na atmosfera durante tempo suficiente para passar pelas mesmas transformações que as partículas de aerossol a que se encontra adsorvido. Além disso, sendo o seu precursor emitido pela superfície terrestre, o ^{210}Pb é um bom indicador de massas de ar de origem continental. Devido a estas características, o ^{210}Pb apresenta um excelente potencial como traçador de processos atmosféricos, o que tem sido comprovado através da sua utilização em estudos de validação de modelos de circulação geral (Lee & Feichter, 1995; Preiss & Genthon, 1997; Giannakopoulos *et al.*, 1999), padrões de deposição e geocronologia em solos e sedimentos (Matthews & Potipin, 1985; Dibb & Clausen, 1997; Peters *et al.*,

1997; Branford *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 1998) e estimativa do tempo de residência de aerossóis na atmosfera (Nevissi *et al.*, 1974; Bondietti *et al.*, 1988; Rangarajan, 1992; Carvalho, 1990 e 1995).

2.2.2. Radionuclídeos Cosmogénicos

Os radionuclídeos cosmogénicos são continuamente formados na atmosfera através da interacção da radiação cósmica, altamente energética, com gases atmosféricos. Os raios cósmicos, ao colidir com os átomos existentes na atmosfera, geram uma “cascata” de neutrões e prótons que, por sua vez, interagem com núcleos leves de azoto, argon e oxigénio, os quais se desintegram originando a formação de novos elementos, incluindo isótopos radioactivos (Perkins & Nielsen, 1965; Perkins *et al.*, 1970; Reitz, 1993; Knies, 1994; Koch *et al.*, 1996).

São inúmeros os radionuclídeos cosmogénicos que têm vindo a ser observados e citados na bibliografia desde a década de 60: ^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{22}Na , ^{24}Na , ^{32}Si , $^{33,32}\text{P}$, ^{35}S , ^{36}Cl , ^{38}S e $^{39,38}\text{Cl}$ (Perkins & Nielsen, 1965; Perkins *et al.*, 1970). No entanto, os que apresentam taxas de produção mais elevadas na atmosfera (Tabela 2.5), sendo os mais significativos em termos de dose[§], são o ^3H , o ^7Be , o ^{14}C e o ^{22}Na (UNSCEAR, 1993).

Apesar de serem originados de forma idêntica, estes radionuclídeos apresentam um comportamento geoquímico distinto. Cerca de 99% do ^3H produzido na atmosfera é convertido em água tritiada (HTO), entrando directamente no ciclo da água (Perkins & Nielsen, 1965; UNSCEAR, 1988). O ^{14}C , após a sua formação, é oxidado para formar $^{14}\text{CO}_2$, participando nos processos de transferência entre a atmosfera, a biosfera e o oceano (Perkins & Nielsen, 1965; Beer *et al.*, 1994; Creer, 2001). Ao contrário dos anteriores, o ^{22}Na e o ^7Be , que apresentam um comportamento semelhante, associam-se rapidamente às partículas de aerossol disponíveis na atmosfera, passando a tomar parte em todos os processos atmosféricos a que estas se encontram sujeitas (Olsen *et al.*,

[§] Medida da quantidade de radiação recebida ou “absorvida” por um determinado órgão ou tecido.

1985; Bondietti *et al.*, 1988; Papastefanou & Ioannidou, 1991; Bettoli *et al.*, 1995; Koch *et al.*, 1996; Talpos & Cuculeanu, 1997; Dueñas *et al.*, 1999).

Tabela 2.5 – Produção e distribuição no ambiente dos radionuclídeos cosmogénicos mais significativos (extraído de UNSCEAR, 1988).

Item	Radionuclídeos			
	³ H	⁷ Be	¹⁴ C	²² Na
Período semi-desintegração	12,3 anos	53,6 dias	5730 anos	2,62 anos
<i>Taxa produção (átomos m⁻² s⁻¹):</i>				
- Troposfera	840	270	11000	0,24
- Atmosfera total	2500	810	20500	0,86
Inventário global (PBq)	1300	37	8500	0,4
<i>Distribuição (% do inventário):</i>				
- Estratosfera	6,8	60	0,3	25
- Troposfera	0,4	11	1,6	1,7
- Superfície terrestre e biosfera	27	8	4	21
- Oceano (zona de mistura)	35	20	2,2	44
- Oceano profundo	30	0,2	92	8
- Sedimento oceânico			0,4	
<i>Concentração de actividade:</i>				
- Ar à superfície (µBq m ⁻³)		3000		0,3
- Águas continentais (Bq m ⁻³)	200 – 900			
- Biosfera terrestre (Bq kg ⁻¹)			230	

O facto destes dois radionuclídeos serem fortemente reactivos relativamente às partículas de aerossol, podendo permanecer longo tempo na atmosfera e participar nos processos de transporte e remoção dos aerossóis a que estão associados, torna-os particularmente adequados como traçadores atmosféricos naturais para os diversos processos atmosféricos. O ⁷Be, face à relativa facilidade com que pode ser medido ao nível do solo e dadas algumas das suas características (período de semi-desintegração, taxa de produção relativamente

constante, diâmetro das partículas a que geralmente se encontra associado, etc) tem sido dos mais amplamente utilizados em estudos tão diversos como: transporte e difusão de massas de ar e modelos de circulação geral (Rehfeld & Heimann, 1995; Koch *et al.*, 1996; Talpos & Cuculeanu, 1997; Arimoto *et al.*, 1999; Dueñas *et al.*, 1999), processos de deposição atmosférica (Perkins *et al.*, 1970; Crecelius, 1981; Olsen *et al.*, 1985; Todd *et al.*, 1989; Papastefanou & Ioannidou, 1991; Knies, 1994; Knies *et al.*, 1994; Baskaran, 1995; Ishikawa *et al.*, 1995; Tokuyama & Igarashi, 1998; Sugihara *et al.*, 2000; Caillet *et al.*, 2001), processos de transferência estratosfera – troposfera (Johnson & Viezee, 1981; Feely *et al.*, 1989; Dibb *et al.*, 1997; Aldahan *et al.*, 2001), processos de transferência nas interfaces atmosfera – oceano e atmosfera – biosfera terrestre (Bondietti *et al.*, 1984; Bettoli *et al.*, 1995; Kadko, 2000) e investigação de fenómenos de erosão e datação de solos (Asadov & Knofcheck, 1999; Blake *et al.*, 1999; Pourchet *et al.*, 2000).

2.2.3. Radioactividade de Origem Antropogénica

As mais importantes fontes de emissão de radionuclídeos artificiais para a atmosfera foram os testes nucleares, muito frequentes nos anos 50, e os acidentes em centrais ou outras instalações nucleares.

O primeiro teste nuclear a ser efectuado na atmosfera ocorreu em 1945, tendo-se seguido muitos outros, sendo os períodos de maior intensidade entre 1952-1954, 1957-1958 e 1961-1962 (UNSCEAR, 1993). A cadência diminuiu significativamente a partir de 1963, com a assinatura do “Tratado de Abolição dos Testes Nucleares”, que interditava a realização de testes subaquáticos e na atmosfera. Aumentaram, no entanto, os testes realizados no subsolo, à data não contemplados no Tratado.

Quando ocorre uma explosão nuclear, a fracção de gases e partículas emitida para a atmosfera depende fortemente do cenário em que ocorre o teste. As maiores emissões resultam de testes efectuados na atmosfera, em que se libertam cerca de 90 a 100% das partículas e a totalidade dos gases. Quando se trata de

ensaios à superfície do solo, a fracção de material particulado que permanece em suspensão na atmosfera no dia seguinte à explosão é consideravelmente menor. No caso de explosões subaquáticas ou ensaios nucleares realizados no subsolo, a contenção para as partículas é quase total, podendo, no entanto, ser emitida uma considerável fracção de gases (CTBTO, 2001). Na Tabela 2.6 apresentam-se os principais radionuclídeos potencialmente emitidos para a atmosfera, na forma de aerossóis, na sequência de um ensaio nuclear.

Tabela 2.6 – Radionuclídeos mais relevantes como indicadores de ensaios nucleares (adaptado de CTBTO, 2001).

Aerossóis	Período semi-desintegração ^{a)}
⁹⁵ Zr	64,02 dias
⁹⁵ Nb	34,97 dias
⁹⁷ Zr	16,90 horas
⁹⁹ Mo/ ^{99m} Tc	2,75 dias
¹⁰³ Ru	39,25 dias
¹⁰⁶ Ru	1,02 anos
¹³¹ I	8,04 dias
¹³² Te	3,26 dias
¹³³ I	20,80 horas
¹³⁴ Cs	2,06 anos
¹³⁶ Cs	13,16 dias
¹³⁷ Cs	30,00 anos
¹⁴⁰ Ba	12,75 dias
¹⁴⁰ La	1,68 dias
¹⁴¹ Ce	32,50 dias
¹⁴³ Ce	1,38 dias
¹⁴⁴ Ce	284,90 dias
¹⁴⁷ Nd	10,98 dias

^{a)}valores segundo Browne & Firestone (1986).

Mais de 500 ensaios nucleares foram levados a cabo no subsolo do deserto de Nevada entre 1951 e 1992 (UNSCEAR, 1993; Salbu, 2000). Desses, apenas 32 foram considerados significativos no que diz respeito a contaminações exteriores ao local. Estima-se que, durante os referidos testes, tenham sido emitidos para a atmosfera cerca de 5 PBq de ^{131}I . Comparativamente, as estimativas relativas a ensaios realizados na atmosfera referem emissões de ^{131}I da ordem de $6,5 \times 10^5$ PBq. (UNSCEAR, 1993).

Alguns dos acidentes nucleares que ocorreram no passado, em instalações civis e militares, tiveram como resultado a emissão para a atmosfera de importantes quantidades de radionuclídeos artificiais, nalguns casos ao nível da estratosfera, promovendo o seu transporte a longas distâncias. Os dois acidentes mais graves envolvendo instalações civis (centrais nucleares) foram o acidente de Three Mile Island, em 1979 nos Estados Unidos, e o acidente de Chernobyl, em 1986 na Ucrânia.

No caso de Three Mile Island foram emitidos para a atmosfera 370 PBq de gases raros, principalmente ^{133}Xe e 550 GBq de ^{131}I (UNSCEAR, 1993).

Chernobyl foi o acidente de maior gravidade ocorrido, até ao momento, numa central nuclear e, dado o seu carácter explosivo e o caudal calórico associado, uma parte substancial dos aerossóis radioactivos produzidos alcançaram a estratosfera e foram transportados a longas distâncias, permitindo que sofressem várias transformações físico-químicas durante o longo tempo de permanência na atmosfera (Lujaniené *et al.*, 1998; Boulyga *et al.*, 1999). De acordo com UNSCEAR (1993), foram emitidos para a atmosfera 630 PBq de ^{131}I , 70 PBq de ^{137}Cs e 35 PBq de ^{134}Cs . Estima-se, ainda, que cerca de 34% do ^{131}I e cerca de 56% do ^{137}Cs tenham sido transportados além fronteiras. Para além do ^{137}Cs e do ^{131}I , outros radionuclídeos com origem em Chernobyl ($^{103}, ^{106}\text{Ru}$, ^{125}Sb , ^{132}Te , $^{134}, ^{136}\text{Cs}$, ^{140}Ba , ^{144}Ce , ^{140}La , entre outros) foram detectados em diferentes países, de acordo com dados citados na bibliografia (Aarkrog, 1988; Higuchi *et al.*, 1988; Jaworowski & Kownacka, 1988; Joshi, 1988; Roy *et al.*, 1988; Seki *et al.*, 1988).

No que diz respeito a instalações nucleares militares, os dois únicos acidentes com impactes radiológicos significativos, para o exterior das próprias instalações, foram o de Kyshtym, ocorrido em 1957 na Rússia, e o de Windscale, ocorrido no Reino Unido no mesmo ano.

Em relação ao primeiro, 90% do material radioactivo emitido depositou-se localmente, enquanto que os restantes 10% (cerca de 100 PBq) se dispersaram. Os radionuclidos que contribuíram para a actividade total foram: $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ (66%), $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ (24,9%), $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (5,4%), $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ (3,7%), ^{137}Cs (0,036%) e quantidades vestigiais de ^{89}Sr , ^{147}Pm , ^{155}Eu e $^{239,240}\text{Pu}$ (UNSCEAR, 1993).

No caso de Windscale foram emitidos para a atmosfera 750 TBq de ^{131}I , 22 TBq de ^{137}Cs , 3 TBq de ^{106}Ru e 1,2 PBq de ^{133}Xe . Para além dos produtos de cisão foram emitidas quantidades apreciáveis de ^{210}Po (8,8 TBq), produzido pela irradiação neutrónica de bismuto no núcleo do reactor (UNSCEAR, 1993).

Um acontecimento de origem diferente mas igualmente significativo em termos de contaminação atmosférica, dada a radiotoxicidade do elemento em causa, foi a reentrada na atmosfera terrestre, em 1964, do satélite SNAP-9A que, ao incendiar-se, injectou na estratosfera cerca de 600 TBq de ^{238}Pu (UNSCEAR, 1993).

A uma escala diferente, relativamente aos acidentes e testes nucleares, mas com alguma importância, dada a generalizada utilização nalguns países, encontram-se as emissões atmosféricas de radionuclidos artificiais resultantes da utilização de biomassa como combustível, para fins de aquecimento (a madeira é largamente utilizada na Finlândia e na Suécia, por exemplo). As emissões médias anuais de ^{137}Cs na Suécia, resultantes da utilização deste tipo de combustível são estimadas em 10 GBq (Hedvall & Erlandsson, 1996). Após a ocorrência do acidente nuclear de Chernobyl, vastas áreas de floresta foram contaminadas devido à deposição de radionuclidos artificiais (alguns deles com longos períodos de semi-desintegração), o que legitima a questão de a utilização de produtos florestais na indústria poder contribuir para o aumento da radioactividade artificial na atmosfera (Tobler *et al.*, 1988; Ipatyev *et al.*, 1999; Kashparov *et al.*, 2000).

2.2.4. Radioactividade Natural Tecnologicamente Aumentada

Nos últimos anos, a comunidade científica tem vindo a reconhecer que a radioactividade pode ser concentrada no ambiente, nomeadamente na atmosfera, não apenas em resultado das actividades relacionadas com o ciclo do combustível nuclear, mas também devido a algumas outras actividades tecnológicas ditas convencionais. As indústrias não nucleares mais importantes, em termos de emissões de radionuclidos naturais, são a indústria dos fosfatos (Burnett *et al.*, 1996; Keating *et al.*, 1996; Timmermans & van der Steen, 1996; Sam *et al.*, 1999; Burnett & Elzerman, 2001; Paridaens & Vanmarcke, 2001; Gäfvert *et al.*, 2001; Papastefanou, 2001), a indústria cerâmica (Timmermans & van der Steen, 1996), as actividades de mineração (Baxter, 1996; Jamil *et al.*, 1998; Chalupnik *et al.*, 2001; Lipsztein *et al.*, 2001) e a produção de energia eléctrica, particularmente as centrais térmicas a carvão (Baxter, 1996; Hedvall & Erlandsson, 1996; Papastefanou, 1996; Seames & Wendt, 2000).

O carvão é um dos principais combustíveis fósseis utilizados para a produção de energia eléctrica, com cerca de 40% contra os 17% de produção de origem nuclear (Hedvall e Erlandsson, 1996). A combustão de carvão a nível global, cerca de 2800 milhões de toneladas por ano, emite para a atmosfera cerca de 9000 toneladas de tório e 3600 toneladas de urânio, onde se incluem 24 toneladas de ^{235}U (Gabbard, 1993, citado em Baxter, 1996). Outra das potenciais vias de exposição advém da utilização que pode ser dada às cinzas resultantes do processo, como, por exemplo, manufactura de cimento e asfalto, estabilização da superfície de estradas, fertilizantes, etc. (Baxter, 1996).

O carvão contém radionuclidos naturais pertencentes às séries radioactivas do ^{238}U e do ^{232}Th em quantidades equivalentes às que se encontram nos solos, estando os seus descendentes em equilíbrio com os progenitores (UNSCEAR, 1988). Os processos de mineração e combustão do carvão provocam a redistribuição e concentração desses radionuclidos (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 – Comparação das actividades (Bq kg⁻¹) de ²³⁸U, ²³²Th, respectivos descendentes e ⁴⁰K no carvão e em cinzas volantes (extraído de Baxter, 1996).

	⁴⁰ K	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²³² Th	²²⁸ Th	²²⁸ Ra
Carvão	50	20	20	20	20	20	20	20
Cinzas volantes	265	200	240	930	1700	70	110	130

A quantidade de radionuclídeos emitidos para a atmosfera depende, em primeiro lugar, da sua concentração inicial no carvão, mas também do processo de combustão utilizado e da eficiência dos equipamentos de retenção de cinzas volantes. De acordo com Corbett, 1983 (citado em Hedvall & Erlandsson, 1996), as fracções emitidas para a atmosfera correspondem a 100% do radão, 10% do chumbo e polónio e 1% dos restantes radionuclídeos. O chumbo, por exemplo, é volatilizado durante o processo de combustão (Tadmor, 1986). A altas temperaturas, grande parte do chumbo e todo o polónio, que têm pressões de vapor relativamente elevadas, passam para a fase gasosa, sendo emitidos para a atmosfera (Timmermans e van der Steen, 1996). É também sabido que a actividade específica nas cinzas volantes aumenta com a diminuição da dimensão das partículas e que os factores de enriquecimento serão tanto maiores quanto mais elevadas forem as temperaturas a que ocorrer o processo de combustão (Hedvall e Erlandsson, 1996).

Os processos de extração e tratamento do minério de urânio podem também ser considerados como actividades perturbadoras dos níveis de radioactividade natural, provocando a sua concentração e redistribuição. Vários estudos têm sido, recentemente, dedicados ao assunto (Faísca *et al.*, 1999; Reis *et al.*, 1999 e 2000; Fernandes & Franklin, 2001; Ferry *et al.*, 2001; Madruga *et al.*, 2001).

2.3. DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES DO AEROSSOL EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS

2.3.1. Distribuições das Partículas do Aerossol

Durante o seu tempo de vida na atmosfera, o aerossol está sujeito a inúmeros processos de transformação, como nucleação de vapor, coagulação, condensação, evaporação e sedimentação. Em função de todos estes processos o aerossol apresenta uma alargada gama de dimensões, que pode variar entre partículas da ordem do nanómetro (nm) e partículas de algumas centenas de micrómetro (μm), cobrindo um intervalo de cerca de 5 ordens de grandeza (Horvath, 1998; Jaenicke, 1998).

A distribuição por diâmetro é uma das mais importantes propriedades do aerossol, uma vez que influencia o seu transporte na atmosfera, os processos de deposição e ressuspensão e a sua penetração e deposição no aparelho respiratório (Mark, 1998).

A classificação por dimensões de uma entidade com propriedades tão diversas deve poder ser aplicada a partículas sólidas, líquidas, com formas variadas (esféricas ou não), com superfícies lisas ou rugosas, com alta ou baixa densidade, etc. Surge, desta forma, o conceito de diâmetro aerodinâmico, d_{ae} , o qual pode ser definido como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária com as mesmas propriedades aerodinâmicas da partícula em questão, ou seja, com a mesma velocidade de sedimentação (Reist, 1993). Isto significa que partículas com o mesmo diâmetro aerodinâmico têm idênticos tempos de residência na atmosfera, têm a mesma probabilidade de serem recolhidas em equipamentos de amostragem e são depositadas em locais similares ao nível do aparelho respiratório.

Na atmosfera, as partículas que constituem a fracção fina são originadas, fundamentalmente, por processos de conversão gás-partícula ou por processos de combustão, enquanto que as partículas grandes são originadas por processos mecânicos. Dada a diferença relativamente aos processos de formação, a

composição química das partículas pode variar substancialmente em função do seu diâmetro aerodinâmico (Claes *et al.*, 1998; Harrad, 1998; Mathias-Maser, 1998; Smith & Harrison, 1998; Kaupp & McLachlan, 2000; Tuch *et al.*, 2000; Schönbuchner *et al.*, 2001).

Whitby (1978) descreveu a natureza multimodal do aerossol atmosférico sugerindo um modelo trimodal composto por três funções log-normais aditivas para representar a sua natureza física (Fig. 2.2).

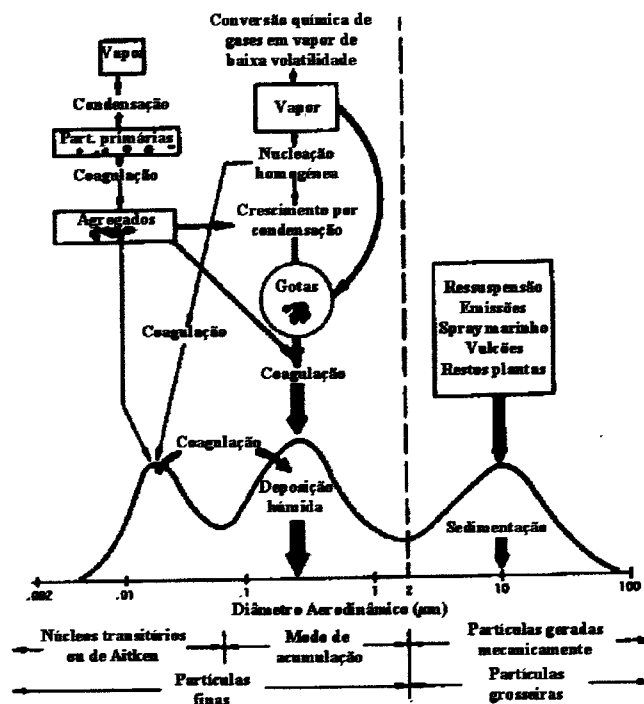


Figura 2.2 – Esquema da distribuição trimodal (área superficial) do aerossol atmosférico, evidenciando os processos de formação em cada intervalo e os principais mecanismos de remoção (adaptado de Whitby, 1978).

As três funções log-normais aditivas propostas por Whity (1978), podem ser descritas da seguinte forma:

- (1) O modo de nucleação, compreendendo as partículas com diâmetros inferiores a 0,1 µm resultantes dos processos de conversão gás-partícula por condensação de vapores sobressaturados;

- (2) O modo de acumulação, incluindo as partículas com diâmetros compreendidos entre 0,1 e 2 μm originadas através de processos de coagulação das partículas primárias;
- (3) O modo das partículas grandes, com partículas de diâmetros superiores a 2 μm , formadas a partir de processos mecânicos, geralmente de origem natural, como erosão, ressuspensão e “spray” marinho.

Actualmente, com a evidência fornecida pela crescente sofisticação dos equipamentos utilizados na medição de aerossóis, tem sido avançada, por vários autores (Hoppel *et al.*, 1994; Raes *et al.*, 1997), a ideia de que o modo de nucleação é constituído por dois sub-modos: o modo de Aitken, englobando as partículas com diâmetros aerodinâmicos compreendidos entre 0,03 e 0,1 μm , e o modo de acumulação, correspondente às partículas recém formadas, com diâmetros aerodinâmicos compreendidos entre 0,01 e 0,03 μm (Tabela 2.8).

Tabela 2.8 - Classificação do aerossol atmosférico de acordo com diversas nomenclaturas (adaptado de Horvath, 2000)

Nomenclatura segundo Junge:

Partículas de Aitken: de $\approx 0,001$ a 0,1 μm
 Partículas grandes: de 0,1 a 1 μm
 Partículas gigantes: > 1 μm até ≈ 100 μm

Nomenclatura segundo Whitby (Fig. 2.2):

Modo de nucleação: de $\approx 0,001$ a 0,1 μm
 Modo de acumulação: de 0,1 a 2 μm
 Modo partículas grandes: > 2 μm até ≈ 100 μm

Nomenclatura actual:

Modo de nucleação: de 0,001 a 0,03 μm
 Modo de Aitken: de 0,03 a 0,1 μm
 Modo de acumulação: de 0,1 a 1 μm
 Partículas grandes: > 1 μm até ≈ 100 μm

A caracterização das partículas em suspensão na atmosfera exclusivamente de acordo com a sua concentração (em massa ou número) não é suficiente, dado o

grande intervalo de variação das suas dimensões. A representação da concentração do número ou massa de partículas (ou dos seus constituintes químicos) em função da sua dimensão é mais adequada (Fig. 2.3).

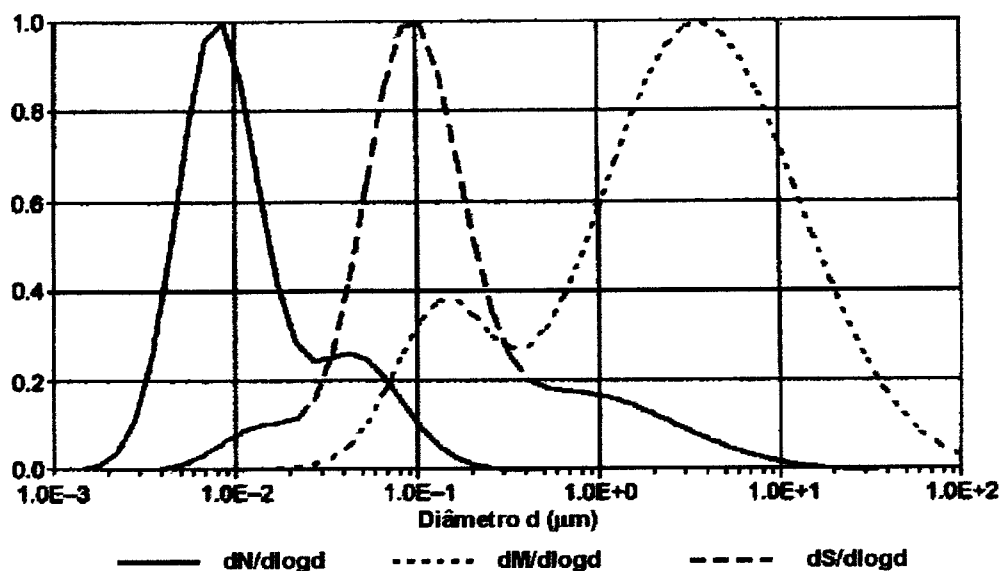


Figura 2.3 – Representação das diferentes distribuições (número, massa e superfície) do aerossol atmosférico (adaptado de Jaenicke, 1998).

A relação entre as três distribuições apresentadas na Figura 2.3 mostra que os respectivos máximos se encontram centrados em diferentes dimensões. Segundo Jaenicke (1998), para a generalidade do aerossol atmosférico as distribuições por número de partículas ($dN/d\log d$) apresentam o máximo na região do modo de Aitken ($d < 0,1 \mu\text{m}$), as distribuições de superfície ($dS/d\log d$) apresentam máximos na região do modo de acumulação ($0,1 < d < 1 \mu\text{m}$) e as distribuições mássicas ($dM/d\log d$) na gama das partículas grandes ($d > 1 \mu\text{m}$). Isto significa que, embora a maioria das partículas que constituem o aerossol atmosférico apresentem diâmetros inferiores a $0,1 \mu\text{m}$, a grande contribuição para a sua massa provém das partículas de maiores dimensões.

Estudos exaustivos realizados por Whitby e colaboradores (Whitby, 1978; Whitby & Sverdrup, 1980) mostraram que, em distribuições de aerossóis medidas em áreas fora da influência de fontes antropogénicas, o modo de nucleação não é

observável e o modo de acumulação é pouco significativo. Pelo contrário, no caso do aerossol urbano, o modo de acumulação e o modo das partículas grandes são comparáveis (em termos de volume ou massa), enquanto que o modo de nucleação, sendo pouco representativo nas distribuições mássicas, domina nas distribuições numéricas.

Como tem sido referido ao longo deste trabalho, o aerossol gerado na atmosfera é polidisperso quanto à dimensão das partículas que o constituem. Essa variedade de diâmetros é, em geral, satisfatoriamente representada por uma distribuição log-normal do tipo (Jaenicke, 1998):

$$\frac{dN}{d \log d} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\log(d/d_g)}{\log \sigma_g}\right)^2 \quad (2.1)$$

em que d_g é o diâmetro médio geométrico e representa o máximo da curva de distribuição; σ_g é o desvio padrão geométrico e determina a largura da curva de distribuição. Partículas originadas por um único processo apresentam, em geral valores de σ_g próximos de 1 (mas inferiores a 2); partículas geradas por vários processos de formação apresentam valores de σ_g superiores a 2 (Horvath, 2000).

2.3.2. Potenciais Efeitos dos Aerossóis na Saúde

O diâmetro aerodinâmico das partículas é determinante, não só para o seu comportamento na atmosfera, como também para a sua penetração e deposição ao nível do aparelho respiratório. Após inalação, as partículas são retidas no sistema respiratório a diferentes profundidades. Os padrões de deposição dependem fundamentalmente do seu comportamento aerodinâmico, mas também da variabilidade dos parâmetros morfológicos e fisiológicos entre diferentes indivíduos (Hofmann *et al.*, 2000). Partículas com diâmetros aerodinâmicos iguais ou superiores a 10 μm depositam predominantemente ao nível do nariz, boca e laringe, sendo o seu tempo de retenção da ordem de algumas horas. As partículas com diâmetros inferiores a 10 μm conseguem penetrar mais profundamente no

sistema respiratório, depositando-se ao nível dos brônquios, onde poderão permanecer de algumas horas até um dia. A fracção de partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a cerca de 5 μm têm a capacidade de penetrar até à região alveolar, onde a sua eliminação é mais difícil, podendo apresentar tempos de retenção desde alguns dias até alguns anos (Heil, 1998).

Os efeitos resultantes da interacção das partículas inaladas com o sistema respiratório podem-se manifestar na forma de infecções respiratórias ou mesmo em sintomas de asma, bronquite ou doenças cardiovasculares (Heil, 1998). Os grupos mais susceptíveis são as crianças, idosos e pessoas com antecedentes de patologia respiratória (Costa & Amdur, 1994, citado em Heil, 1998).

Actualmente, muito pouco se sabe acerca dos mecanismos toxicológicos responsáveis pelos efeitos na saúde causados pela inalação de partículas e, muito menos ainda, acerca da possibilidade de ocorrência de sinergias resultantes da interacção conjunta com outros poluentes. Os potenciais efeitos devido à presença, nas partículas de aerossol, de constituintes químicos inorgânicos (como metais pesados, por exemplo) e algumas espécies orgânicas (como PAH's e dioxinas) têm merecido grande atenção ultimamente mas, na maioria dos casos, não tem sido possível estabelecer claramente uma relação causa-efeito (Tanner, 1998). No entanto, o reconhecimento de que a fracção fina do aerossol ($< 2,5 \mu\text{m}$) apresenta um maior risco de indução de efeitos nocivos na saúde, conduziu à alteração, nos E.U.A., dos Standards Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente (NAAQS) e à introdução de um novo standard para partículas inferiores a 2,5 μm (PM_{2,5}), que se veio juntar ao já existente PM₁₀.

De acordo com Seaton, 1995 (citado em Mark, 1998), as partículas ultra-finas ($< 0,1 \mu\text{m}$) poderão explicar as correlações observadas entre a ocorrência de episódios de poluição e o aumento de doenças respiratórias e cardiovasculares (principalmente entre os grupos mais susceptíveis da população), uma vez que estas partículas têm a capacidade de penetrar eficazmente no tecido intersticial do pulmão e provocar uma reacção inflamatória, não observada no caso de partículas de maiores dimensões com a mesma composição química. O mesmo autor sugere, ainda, que o número e composição química das partículas deverá ser mais

significativamente correlacionável com a ocorrência de efeitos ao nível do sistema respiratório do que a sua massa.

Por todas estas razões, nos últimos anos tem sido dada especial importância aos aspectos relacionados com os efeitos na saúde devidos à inalação de aerossóis, tendo sido aplicado um considerável esforço no desenvolvimento de convenções para a amostragem de partículas do ponto de vista dos seus potenciais efeitos na saúde (Fig. 2.4).

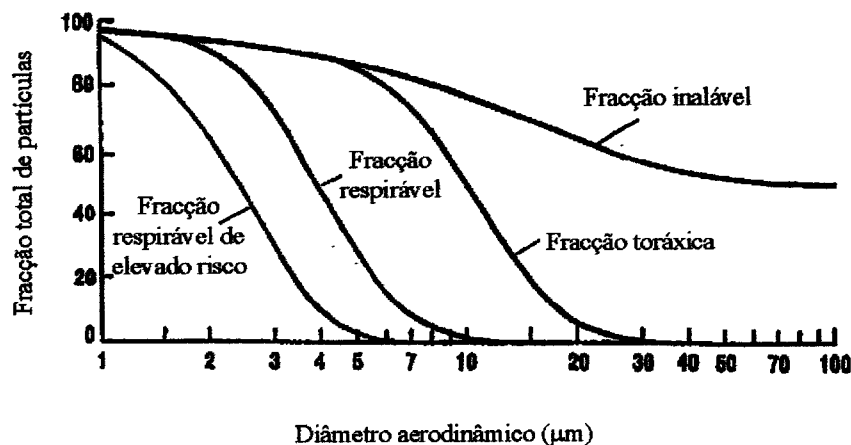


Figura 2.4 – Fracções de partículas atmosféricas relacionadas com potenciais efeitos na saúde, conforme o definido pela norma ISO 7708 (adaptado de Mark, 1998).

As quatro frações definidas pelo International Standards Organization (ISO 7708, 1994) são as seguintes (Mark, 1998):

- (1) Fracção inalável, (F_I), definida como a fração de partículas totais em suspensão que podem ser inaladas através do nariz e boca. Para aerossóis atmosféricos pode ser calculada através da expressão:

$$F_I = 0,5[1 + \exp(-0,06d_{ae})] + 10^{-5}U^{2,75} \exp(0,05d_{ae}) \quad (2.2)$$

em que d_{ae} é o diâmetro aerodinâmico da partícula (em μm) e U a velocidade do vento (até 10 m s^{-1}).

- (2) Fracção torácica, (F_T), definida como a fracção de partículas inaláveis que penetram no aparelho respiratório para além da laringe. Em relação às partículas totais em suspensão, é dada por uma curva log-normal cumulativa, com um diâmetro aerodinâmico médio de $10 \mu\text{m}$ e um desvio padrão geométrico de 1,5.
- (3) Fracção respirável (F_R), definida como a fracção de partículas inaláveis que penetram no aparelho respiratório até à região alveolar. Relativamente às partículas totais em suspensão, é dada por uma curva log-normal cumulativa caracterizada por um diâmetro aerodinâmico médio de $4 \mu\text{m}$ e um desvio padrão geométrico de 1,5.
- (4) Fracção respirável de elevado risco, definida como a fracção respirável para grupos mais susceptíveis (grupos de risco). Em relação às partículas totais em suspensão, é dada por uma curva log-normal cumulativa com um diâmetro aerodinâmico médio de $2,5 \mu\text{m}$ e um desvio padrão geométrico de 1,5.

2.3.3. Distribuições dos Constituintes Químicos do Aerossol

O estudo do aerossol atmosférico, do ponto de vista da distribuição das suas propriedades físicas ou dos seus constituintes, em função do diâmetro aerodinâmico das partículas que o constituem tem avançado consideravelmente nas últimas décadas, embora ainda persistam domínios em que o conhecimento é limitado. Isto é particularmente válido no que diz respeito às distribuições específicas de alguns dos seus constituintes químicos, principalmente em aerossóis de massas de ar de origem continental, que apresentam grande variabilidade devido à multiplicidade de fontes a que estão sujeitos, e nas camadas mais baixas da atmosfera, em que as condições podem variar significativamente de local para local.

Vários estudos têm sido publicados, por diversos autores, relativamente às distribuições numéricas, mássicas ou superficiais do aerossol marinho, remoto, continental, industrial e rural, pelo que a sua caracterização, deste ponto de vista, está bastante bem documentada (Choularton *et al.*, 1982; Pilat & Steig, 1983; Fitzgerald, 1991; Leitch & Isaac, 1991; Sharma & Patil, 1992; Russel *et al.*, 1996; Tegen & Lacis, 1996; Arimoto *et al.*, 1997; Raes *et al.*, 1997; Weber *et al.*, 1997; Morawska *et al.*, 1999).

2.3.3.1. Constituintes orgânicos e inorgânicos

Relativamente à composição química do aerossol e, mais concretamente, à distribuição dos seus constituintes orgânicos em função do diâmetro aerodinâmico das partículas, a investigação tem recaído principalmente sobre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), formados durante os processos de combustão incompleta e, devido a esse facto, preferencialmente associados à fracção fina do aerossol (Smith & Harrison, 1998; Kaupp & McLachlan, 1999 e 2000; Schönbuchner *et al.*, 2001).

Os metais pesados, constituintes inorgânicos primários do aerossol, constituem, provavelmente, o grupo de poluentes atmosféricos mais estudados nas últimas décadas, o que, por um lado, se deve à sua toxicidade e, por outro, à sua capacidade de bioacumulação nos diversos sistemas ambientais. Ao serem emitidos para a atmosfera, associam-se ao aerossol e podem ser transportados à escala local, regional e até global, sofrer processos de deposição e entrar na cadeia alimentar. Dado que os processos referidos são dependentes da dimensão do aerossol, o conhecimento da distribuição destes elementos em função do diâmetro aerodinâmico das partículas é essencial. As características das distribuições dos metais pesados variam de elemento para elemento e de local para local mas, em termos gerais, apresentam distribuições bimodais, com um máximo na região submicrométrica (que sugere a sua formação a temperaturas elevadas como, por exemplo, através de processos de combustão) e um segundo máximo na região das partículas grandes (sugerindo que são originados por processos mecânicos). Uma revisão da bibliografia neste domínio permite concluir, por exemplo, que o

Pb atmosférico é, fundamentalmente, submicrométrico, o Mn e o Fe encontram-se, geralmente, associados a partículas de diâmetro aerodinâmico superior a 1 μm e o Cd, o Cu e o Zn podem ser detectados em ambas as fracções (Tanaka *et al.*, 1980; Lannefors *et al.*, 1983; Hietel & Tschiersch, 1988; Tschiersch *et al.*, 1989; Injuk *et al.*, 1992; Nunes & Pio, 1993; Ottley & Harrison, 1993; Pio *et al.*, 1996; Pakkanen *et al.*, 1996; Claes *et al.*, 1998).

Algumas das publicações encontradas na bibliografia sobre constituintes inorgânicos secundários do aerossol, referem distribuições trimodais, com dois máximos na região submicrométrica (0,2 e 0,7 μm) e um terceiro na região das partículas grosseiras. Tipicamente, os nitratos apresentam distribuições bimodais, com a fracção fina associada à amónia e a fracção grosseira associada ao sódio. A maior abundância de nitratos, sulfatos e amónia ocorre no modo de acumulação, em partículas com diâmetro de cerca de 0,6 μm (John *et al.*, 1990; Ottley & Harrison, 1992; Liu *et al.*, 1996; Porter & Clarke, 1997; Claes, *et al.*, 1998).

2.3.3.2. *Constituintes radioactivos*

Os constituintes radioactivos do aerossol, particularmente os artificiais, foram objecto de inúmeros estudos durante as décadas de 50 e 60, em grande parte devido aos testes nucleares efectuados na atmosfera e, mais tarde, em 1986 e nos anos que se seguiram, devido ao acidente nuclear de Chernobyl. No entanto, a grande maioria dos resultados publicados baseia-se na amostragem das partículas totais em suspensão, não abordando a repartição dos diversos isótopos radioactivos em função do diâmetro do aerossol. Apenas nalguns dos trabalhos publicados na sequência do acidente de Chernobyl foram efectuadas amostragens fraccionadas de aerossol e calculadas as distribuições para alguns dos radióisótopos detectados.

Tschiersch & Georgi (1987), efectuaram amostragens fraccionadas de aerossol, em diversas localidades ao longo do percurso da pluma (Viena, Munique, Hanover e na ilha de Helgoland) e conseguiram obter distribuições para ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{103}Ru , ^{132}Te e ^{131}I . Verificaram que, para todos os radionuclidos

excepto o ^{131}I , mais de 80% da actividade se concentrava em partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $1\ \mu\text{m}$ (mais de 70% no intervalo de $0,1$ a $1\ \mu\text{m}$). Para o ^{131}I a distribuição encontrava-se deslocada para partículas de dimensões inferiores, com 50% da actividade em partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $0,5\ \mu\text{m}$. Os valores do diâmetro aerodinâmico médio, relativamente ao ^{103}Ru , registaram variações entre $0,5\ \mu\text{m}$, em Viena, e $0,85\ \mu\text{m}$ em Helgoland.

Ooe *et al.* (1988) obteve resultados muito semelhantes no Japão, em Tsukuba (cerca de $60\ \text{km}$ a nordeste de Tóquio), onde detectou precisamente os mesmos radionuclidos. De acordo com este autor, 70 a 80% da actividade foi medida em partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $1,1\ \mu\text{m}$ e todos os radionuclidos apresentaram distribuições idênticas, à excepção do ^{131}I , que se apresentava repartido por uma gama mais alargada de diâmetros. Os diâmetros aerodinâmicos médios variaram entre $0,25$ e $0,68\ \mu\text{m}$ para o ^{103}Ru , $0,35$ e $0,51\ \mu\text{m}$ para o ^{134}Cs , $0,32$ e $0,51\ \mu\text{m}$ para o ^{137}Cs , $0,30$ a $0,70\ \mu\text{m}$ para o ^{131}I e $0,32\ \mu\text{m}$ para o ^{132}Te (detectado apenas no primeiro período de amostragem).

Bondietti *et al.* (1988) publicou resultados idênticos, obtidos no Estado do Tennessee (E.U.A) onde, para além dos radionuclidos atrás referidos, detectou ^{106}Ru e ^{140}Ba .

Mais recentemente, com o crescente interesse manifestado relativamente à radioactividade de origem natural, particularmente o ^{222}Rn e os seus descendentes de vida curta, e com o reconhecimento da importância da determinação das respectivas distribuições, não apenas para entender melhor o seu comportamento na atmosfera, mas também como parâmetro essencial na estimativa de factores de dose por inalação, algumas publicações têm surgido neste domínio.

Resultados publicados por Butterweck *et al.* (1992) e obtidos em diversos tipos de minas (ferro, barita, ardósia e urânio) activas e não activas e grutas turísticas, revelam diâmetros aerodinâmicos médios a variar entre $0,17$ e $0,40\ \mu\text{m}$ para o ^{212}Pb e entre $0,18$ e $0,39\ \mu\text{m}$ para o ^{214}Pb .

Relativamente ao ar ambiente Papastefanou & Bondietti (1987), publicaram os mais baixos valores de diâmetro aerodinâmico médio encontrados na bibliografia, 0,16 μm para o ^{214}Pb e 0,13 μm para o ^{212}Pb , ambos obtidos através de amostragens efectuadas a 13 metros do solo, no telhado do Oak Ridge National Laboratory (E.U.A.). Mohammed *et al.* (2000), refere valores médios de 0,36 μm para o ^{212}Pb , obtidos na cidade de El-Minia, Egipto. Por último, Porstendörfer *et al.* (2000) obtém, em Göttingen (Alemanha), diâmetros aerodinâmicos médios a variar entre 0,25 e 0,45 μm para os descendentes de vida curta do ^{222}Rn .

Reineking *et al.* (1988) e Shimo & Saito (2000), os primeiros na Alemanha e os segundos no Japão, efectuaram estudos comparativos dos diâmetros aerodinâmicos médios dos descendentes de vida curta do ^{222}Rn na atmosfera exterior (ar ambiente) e no ar interior. As diferenças observadas foram mais espectaculares nos resultados apresentados por Reineking *et al.* (1988), que referem, para o ^{214}Pb , valores médios de 0,188 μm no ar interior e 0,369 μm no ar ambiente. Segundo Shimo & Saito (2000), os diâmetros aerodinâmicos médios para os decendentes de vida curta do ^{222}Rn (considerados no seu conjunto) variam entre 0,08 e 0,20 μm no ar interior e 0,06 e 0,23 na atmosfera exterior.

No que diz respeito ao ^7Be , radionuclido natural de origem cósmica, de grande interesse para estudos atmosféricos, apesar da relativa facilidade com que é medido na atmosfera, ao nível do solo (é frequentemente detectado em medidas efectuadas no âmbito de programas de monitorização da radioactividade atmosférica), a informação em termos da sua distribuição em função do diâmetro das partícula de aerossol é muito escassa. Apenas Papastefanou & Bondietti (1987), Bondietti *et al.* (1988), Papastefanou & Ioannidou (1995) e, mais recentemente, Rulík *et al.* (2000), apresentam alguns resultados nesse domínio. Todos estes autores concluem que o ^7Be se associa preferencialmente ao aerossol no modo de acumulação e os valores encontrados para o diâmetro aerodinâmico médio variam entre os 0,24 μm (Rulík *et al.*, 2000) e 0,90 μm (Papastefanou & Ioannidou, 1995).

Pelo que foi apresentado anteriormente, pode-se concluir que a informação relativa à distribuição por diâmetro aerodinâmico dos constituintes radioactivos do aerossol atmosférico é dispersa e, nalguns casos escassa. Em Portugal, os estudos de distribuição de poluentes em função da dimensão das partículas incidem, sobretudo, sobre os constituintes inorgânicos do aerossol, em particular os elementos vestigiais. Não foi encontrada qualquer referência relativamente aos constituintes radioactivos do aerossol, pelo que é um domínio interessante de investigação.

3. MOVIMENTO DAS PARTÍCULAS NA ATMOSFERA

O movimento das partículas na atmosfera é condicionado pelas suas propriedades aerodinâmicas que, em última análise, dependem do seu diâmetro aerodinâmico. As principais forças em jogo, para além da gravidade, são as forças inerciais, em resultado da aceleração e desaceleração das massas de ar que circundam a partícula em causa, e as forças de fricção devidas à viscosidade do próprio meio.

3.1. LEI DE STOKES

Quando uma partícula se desloca no ar, está sujeita à força de resistência (F) que o próprio meio exerce ao seu movimento (Reist, 1993; Mark, 1998):

$$F = 3\pi d\eta v \quad (3.1)$$

em que d é o diâmetro da partícula, η a viscosidade do ar e v a velocidade média do ar. Esta equação, conhecida como a lei de Stokes, assume diversos pressupostos como rigidez e esfericidade da partícula e continuidade e viscosidade do meio em que esta se desloca, sendo apenas aplicável em condições aerodinâmicas bem definidas, mais concretamente, para regimes de fluxo laminar, caracterizados por um número de Reynolds baixo ($Re < 1$). O nº de Reynolds é dado por (Reist, 1993; Mark, 1998):

$$Re_p = \frac{dv\rho_a}{\eta} \quad (3.2)$$

sendo ρ_a a densidade do ar. As principais forças que estão em causa quando uma partícula se desloca no ar são a força de inércia, devida à aceleração ou desaceleração, e a força de fricção, devida à viscosidade do meio. Em regime de fluxo laminar ($Re < 1$), o efeito da viscosidade sobrepõe-se ao efeito de inércia, enquanto que para regimes turbulentos ($Re > 1000$) o contrário é válido.

Para partículas de muito pequenas dimensões, da mesma ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas do ar ($\approx 0,06 \mu\text{m}$ em condições de pressão e temperatura normal, de acordo com Mark, 1998), Cunningham demonstrou que, devido à imperfeita continuidade do meio, a resistência exercida sobre as partículas deve ser menor, relativamente à fornecida pela lei de Stokes. Introduzindo na equação (3.1) um factor de correcção, designado de factor de correcção de Cunningham (C_c), obtém-se (Reist, 1993):

$$F = \frac{3\pi d\eta v}{C_c} \quad (3.3)$$

sendo:

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d} \left[A + Q \exp\left(-\frac{bd}{2\lambda}\right) \right] \quad (3.4)$$

onde λ representa o percurso livre médio das moléculas do meio. À razão entre o percurso livre médio e o diâmetro da partícula ($K_n = 2\lambda/d$) dá-se o nome de número de Knudsen. Na Figura 3.1 está representada a variação de C_c em função do diâmetro da partícula, calculada com base em valores dos parâmetros A , Q e b estimados por diferentes autores (Davies, 1945; Fuchs, 1964; Allen & Raabe, 1982; Jennings, 1988, citados em Reist, 1993) e considerando um percurso livre médio, λ , de $0,06 \mu\text{m}$ (Mark, 1998). A diferença nos parâmetros considerados pelos diferentes autores não alteram significativamente o andamento das curvas.

Como se pode verificar pelo gráfico da Figura 3.1, os valores do factor de correcção, C_c , não apresentam variação significativa para partículas de diâmetro superior a $1 \mu\text{m}$, mas a sua consideração torna-se indispensável para partículas de diâmetro inferior, pelas razões atrás referidas.

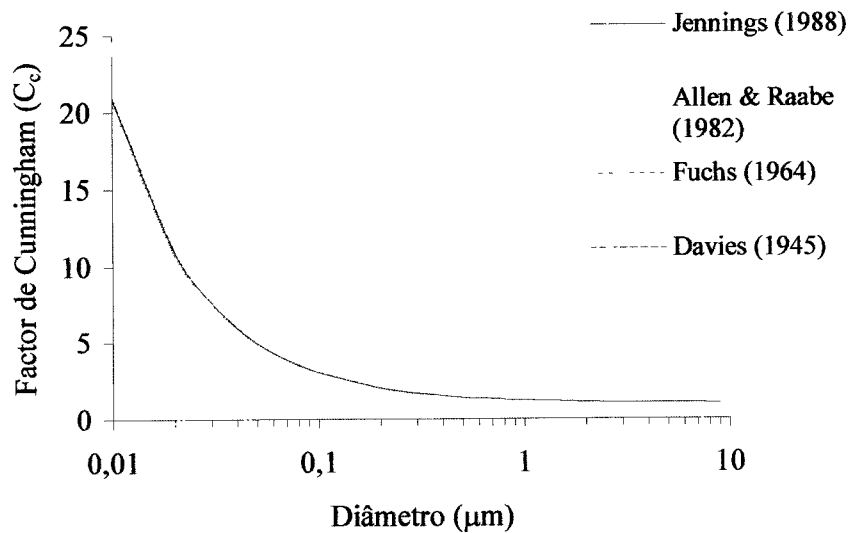


Figura 3.1 – Variação do factor de correcção de Cunningham, C_c , em função do diâmetro da partícula, a pressão e temperatura normais.

O pressuposto da viscosidade perfeita do meio (regime de fluxo laminar) na aplicação da lei de Stokes implica a inexistência de forças inerciais. A inclusão do efeito da inércia na equação 3.1 permite alargar o âmbito da sua aplicação a regimes de fluxo com $Re \approx 5$ (Reist, 1993). A equação toma então a seguinte forma:

$$F = 3\pi d \eta v (1 + 3/16 Re) \quad (3.5)$$

Na atmosfera, a maior parte das partículas não são esféricas, apresentando formas irregulares, consoante o processo de formação que as originou. Assim sendo, a sua orientação durante o deslocamento tem influência na força de resistência. No caso de grandes cadeias ou aglomerados de partículas, pode-se verificar um significativo desvio à lei de Stokes, pelo que será necessário introduzir um factor de correcção, k , passando a equação a ter a seguinte forma:

$$F = 3\pi \eta v d_e k \quad (3.6)$$

sendo d_e o diâmetro de uma esfera com o mesmo volume do agregado em causa. Existem inúmeras estimativas numéricas para k , determinadas experimentalmente

3.2. CINÉTICA DAS PARTÍCULAS

As várias forças que actuam numa partícula quando esta se desloca no ar governam o seu movimento. Por exemplo, o movimento de uma partícula esférica, na vertical, sob a influência da gravidade, pode ser descrito pela equação:

$$m \frac{dv_y}{dt} = mg - 3\pi\eta dv_y \quad (3.7)$$

sendo v_y a velocidade da partícula na direcção y , m a sua massa e g a aceleração da gravidade. Reorganizando a equação pode-se escrever:

$$\frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau} - g = 0 \quad (3.8)$$

em que τ é designado de tempo de relaxamento, dado por:

$$\tau = \frac{d^2 \rho_p}{18\eta} \quad (3.9)$$

e ρ_p é a densidade da partícula. A partir da equação (3.8) pode ser demonstrado que a velocidade da partícula, sob a influência da gravidade tende exponencialmente para uma velocidade constante, designada de velocidade terminal de sedimentação, que pode ser expressa por:

$$v_t = g\tau \quad (3.10)$$

Considerando agora o caso de uma partícula injectada para uma massa de ar estacionária, desprezando a força da gravidade, o seu movimento pode ser descrito pela equação:

$$m \frac{dv_x}{dt} = -3\pi\eta dv_x \quad (3.11)$$

que tem a seguinte solução:

$$v_x = v_{x0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.12)$$

sendo v_{x0} a velocidade inicial da partícula em relação à massa de ar em que foi injectada no tempo $t=0$. Desta forma, a partícula irá sofrer uma desaceleração progressiva, devido à força de resistência exercida sobre ela, até se mover à mesma velocidade que a massa de ar em que se encontra. A distância percorrida pela partícula até atingir essa velocidade, ou seja, até parar relativamente à massa de ar com a qual se desloca, designa-se de distância de paragem (s) e é dada por:

$$s = v_{x0} \tau \quad (3.13)$$

O conceito de distância de paragem é de grande importância para considerar a forma como uma partícula se comporta quando o fluxo de ar em que é transportada sofre uma mudança brusca de direcção, como acontece, por exemplo, nos equipamentos de amostragem de aerossol ou na passagem pelo aparelho respiratório. O comportamento de partículas nestas condições pode ser caracterizado recorrendo a uma quantidade adimensional designada número de Stokes (St) e definido da seguinte forma:

$$St = \frac{d^2 \rho_p U}{18\eta D} \quad (3.14)$$

em que D e U são os parâmetros escalas de dimensão e velocidade, respectivamente. Por exemplo, no caso de partículas na vizinhança de equipamentos de amostragem, U é normalmente a velocidade do vento e D a dimensão do orifício de entrada no amostrador. Combinando as equações (3.9) e (3.13) vem:

$$St = \frac{\tau}{\tau_d} \quad (3.15)$$

em que $\tau_d = D/U$ é uma escala de tempo que é característica da deflecção do fluxo. Assim, para uma partícula de pequenas dimensões, com um tempo de relaxamento (τ) pequeno, o número de Stokes (St) será igualmente pequeno, indicando que a partícula reagirá muito rapidamente a variações de direcção do fluxo, tendo tendência para acompanhar o fluxo de ar. Pelo contrário, uma partícula de grandes dimensões, com um valor de τ elevado e, conseqüentemente, um elevado St , tenderá a responder de forma menos efectiva a mudanças bruscas na direcção e velocidade do fluxo, persistindo na sua direcção inicial (Fig. 3.2).

Este comportamento também pode ser expresso através da combinação das equações (3.13) e (3.15), resultando em:

$$St = \frac{s}{D} \quad (3.16)$$

onde o número de Stokes (St) é agora expresso como a razão entre a distância de paragem da partícula (s) e o parâmetro que caracteriza a dimensão da deflecção do fluxo (D). Neste caso, a partícula tenderá a acompanhar o movimento do fluxo de ar quando s for pequeno comparado com D .

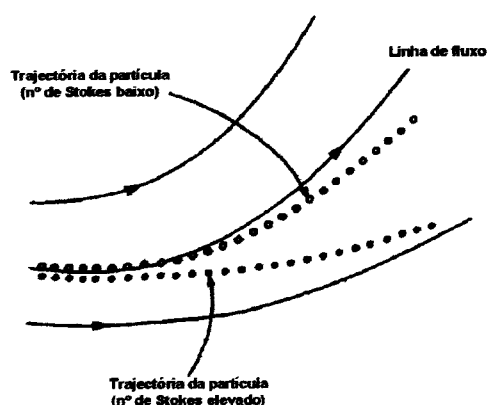


Figura 3.2 – Ilustração do conceito de inércia de uma partícula (adaptado de Mark, 1998).

Este conceito de inércia da partícula é de grande importância para a compreensão do funcionamento de alguns tipos de equipamento de amostragem

de partículas, nomeadamente os que se baseiam neste princípio, como é o caso do impactor em cascata. Considerando que a alteração súbita na direcção do fluxo de ar é causada pela presença de um obstáculo (por exemplo o prato de um impactor), as partículas com suficiente inércia, ou seja, com um valor de s elevado comparativamente com D (portanto com um número de Stokes elevado) não se conseguem desviar e são interceptadas pelo obstáculo (Fig. 3.3). Este mecanismo é de grande importância prática pois é o responsável pela remoção das partículas de maiores dimensões (à excepção das que têm dimensão suficiente para sedimentar naturalmente).

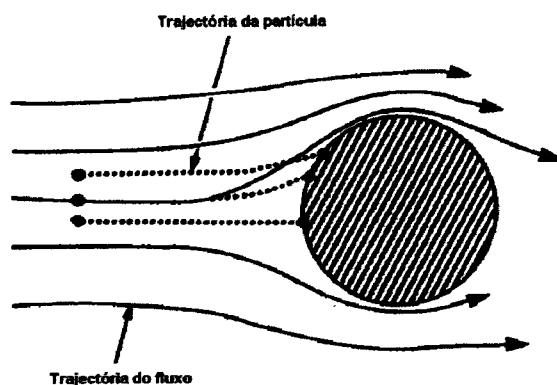


Figura 3.3 – Esquema ilustrativo do mecanismo de interceptação de partículas de acordo com o princípio da inércia (adaptado de Mark, 1998).

No caso do impactor em causa ser de configuração rectangular (como o que foi utilizado neste estudo), o parâmetro D da equação (3.16) pode representar a largura das ranhuras dos diferentes pratos ou andares do impactor.

4. PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO

Os principais mecanismos de remoção de partículas (e dos poluentes a elas associados) da atmosfera são a deposição seca e a deposição húmida. A deposição seca é um processo extremamente complexo e depende, fundamentalmente, das condições micrometeorológicas da camada superficial da atmosfera, das propriedades das partículas em causa e da rugosidade da superfície de deposição. A deposição húmida, por sua vez, envolve uma multiplicidade de sub-processos tais como formação de nuvens, interacção do aerossol com as gotas, transformações químicas na fase aquosa, evaporação e precipitação.

A importância relativa entre deposição seca e húmida depende de vários factores embora, genericamente se possa considerar que a deposição seca é preponderante na camada da atmosfera adjacente ao solo (zona de interface), enquanto que a deposição húmida assume maior importância em camadas mais elevadas (Sehmel, 1980). Apesar do seu carácter episódico, a deposição húmida é considerada como o processo de remoção mais eficaz, por unidade de tempo (Nicholson *et al.*, 1991; Paatero, 2000). A deposição por via seca, dadas as dificuldades associadas à sua quantificação, é o processo de remoção em que, mesmo actualmente, subsistem mais dúvidas, particularmente no que diz respeito à velocidade de deposição de partículas submicrométricas (Sehmel, 1980; Nicholson, 1988; Prado-Fiedler & Fuenzalida, 1996).

4.1. DEPOSIÇÃO SECA

O aerossol atmosférico e os seus constituintes são continuamente transferidos entre a atmosfera e a superfície terrestre sem a acção directa da precipitação. Este processo, deposição seca, ocorre em três fases distintas: transporte aerodinâmico, transporte na subcamada junto à superfície e interacção com a superfície de deposição. A cada uma destas fases preside um mecanismo diferente.

O transporte aerodinâmico refere-se ao transporte ou movimento de partículas da atmosfera livre para a zona de interface (sub-camada junto à superfície), sendo os mecanismos responsáveis a difusão turbulenta e a sedimentação. O movimento das partículas por difusão turbulenta ocorre ao longo de um gradiente de concentração. Uma vez que a deposição seca de partículas é um processo contínuo, existe um gradiente de concentração entre a atmosfera e a superfície de deposição. Por sua vez, a sedimentação, mais importante para partículas com dimensões superiores a 1 μm , deve-se ao efeito da força da gravidade, que é contrariada pela força de resistência resultante da viscosidade do ar. A partícula depositará a uma velocidade constante quando estas duas forças atingirem o equilíbrio, o que para partículas esféricas com 1 μm de diâmetro ocorrerá em menos de 1 segundo (Zufall & Davidson, 1998).

Na zona de interface o transporte é regulado por difusão Browniana, para partículas submicrométricas, e por intercepção, inércia e sedimentação para partículas de maiores dimensões. O transporte por difusão Browniana depende também do gradiente de concentração, mas é um mecanismo muito mais fraco, comparativamente à difusão turbulenta. A intercepção ocorre quando uma partícula, ao ser transportada na sub-camada colide com um obstáculo. A deposição por inércia, mecanismo importante para partículas de maior massa (e, conseqüentemente maior inércia), ocorre quando a partícula não consegue acompanhar mudanças bruscas na direcção do fluxo de ar em que é transportada (por exemplo, ao contornar um obstáculo) e segue na direcção inicial, acabando por depositar.

A última fase consiste na interação com a superfície de deposição e é fortemente dependente, quer das características da partícula quer da própria superfície. A partícula, ao entrar em contacto com a superfície, poderá depositar e aí permanecer ou, caso a sua energia cinética seja suficiente para superar a força de atracção ou de adesão, libertar-se. De acordo com os estudos efectuados por Wu *et al.*, 1992 (citado em Zufall & Davidson, 1998), a fracção de partículas ressuspensas após deposição aumenta com o aumento da velocidade do vento e com a dimensão das partículas.

Nas últimas décadas, a modelação dos processos de deposição seca, recorrendo a esquemas de parametrização dos mecanismos de superfície, tem merecido grande atenção devido à importância destes processos na avaliação das cargas poluentes depositadas nos ecossistemas naturais (Arimoto *et al.*, 1997; Ruijgrok *et al.*, 1997; Giannakopoulos *et al.*, 1999).

A determinação de velocidades de deposição seca tem sido efectuada recorrendo a inúmeros métodos, quer teóricos, quer experimentais. Relativamente às partículas submicrométricas, os valores publicados apresentam grandes variações. Não é claro em que medida é que esta discrepância nos resultados possa ser atribuída a uma variabilidade real, devido à variação dos parâmetros ambientais que influenciam o processo, ou a alguma inadequação das técnicas utilizadas.

As previsões teóricas, obtidas com recurso a modelos de simulação, apontam para velocidades de deposição da ordem dos $0,1 \text{ cm s}^{-1}$, para partículas no intervalo de diâmetros de $0,1$ a $1 \mu\text{m}$ e para diversos tipos de superfície de deposição (Nicholson, 1988). Estes valores têm, até certo ponto, sido corroborados por vários estudos laboratoriais, particularmente quando se trata de superfícies com baixa rugosidade. As experiências de campo, no entanto, sugerem valores mais elevados, nalguns casos superiores a 1 cm s^{-1} (Nicholson, 1988).

Alguns destes estudos de campo recorrem a métodos indirectos ou, mais concretamente, técnicas micrometeorológicas tais como o método do perfil de concentração (Sievering, 1982; Delany & Davies, 1983; Allen *et al.*, 1991) ou o método da correlação turbulenta (Wesely *et al.*, 1985; Sievering, 1987; Ruijgrok

et al., 1997; Feliciano & Pio, 1999). Outros estudos utilizam métodos directos, ou seja, a análise de diferentes espécies contaminantes em determinadas superfícies de deposição, recorrendo quer a colectores artificiais, quer a superfícies naturais de deposição, como vegetação, neve ou massas de água (Bondietti *et al.*, 1984; Erlandsson & Mattsson, 1988; Shanley, 1989; Beier *et al.*, 1992; Bytnerowicz *et al.*, 1992; Butler & Likens, 1995; Prado-Fiedler & Fuenzalida, 1996; Hofschreuder *et al.*, 1997; Yi *et al.*, 1997; Wyers & Veltkamp, 1997; Rea *et al.*, 2001). Na Figura 4.1 apresenta-se um resumo de velocidades de deposição seca obtidas experimentalmente, através da utilização dos diferentes métodos atrás referidos.

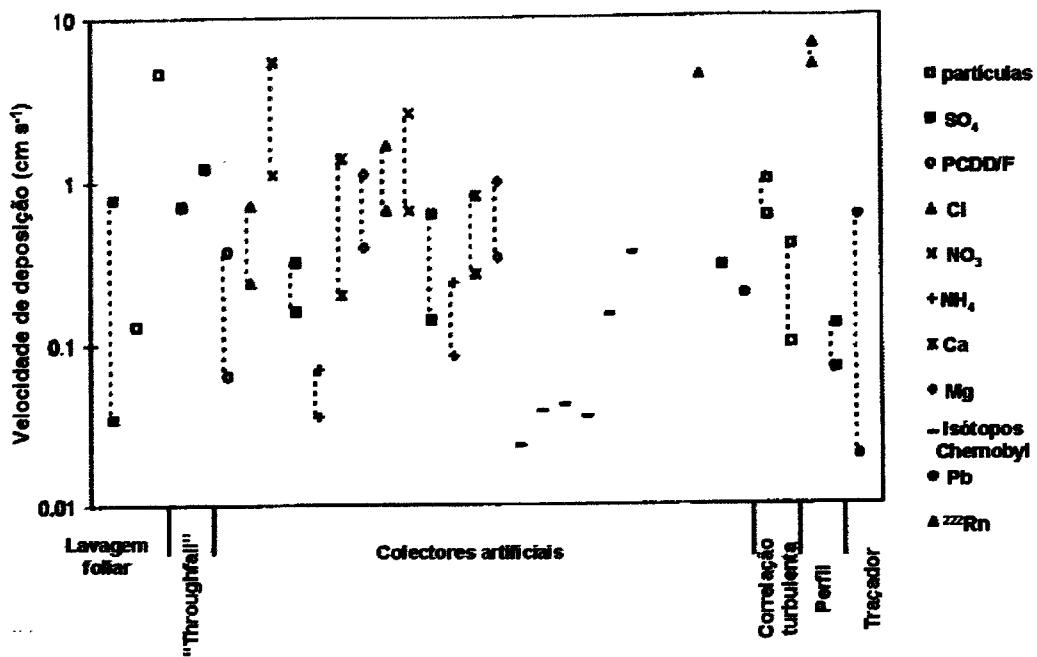


Figura 4.1 – Velocidades de deposição calculadas sobre superfícies vegetativas, utilizando diversos métodos experimentais (adaptada de Zufall & Davidson, 1998; inclui dados obtidos por Sievering, 1987; Shanley, 1989; Main & Friedlander, 1990; Allen *et al.*, 1991; Santachiara *et al.*, 1991; Nicholson & Watterson, 1992; Lovblad, 1992; Koester & Hites, 1992; Aoyama & Hirose, 1992; Foltescu *et al.*, 1994; Schery & Whittlestone, 1995).

Todos os métodos utilizados até à data para estimar velocidades ou fluxos de deposição seca apresentam vantagens e desvantagens. Os métodos indirectos

têm sido criticados devido à grande variabilidade dos resultados produzidos. Por outro lado os dados micrometeorológicos obrigam ao recurso a equipamento dispendioso, no caso do método da correlação turbulenta, ou à utilização de torres (ou medidas de avião), no caso do método do perfil de concentração. Devido a estas restrições, os métodos mais utilizados têm sido os directos, embora a utilização de colectores artificiais também possa apresentar alguns problemas, uma vez que a deposição pode ser fortemente influenciada pelas características de retenção para partículas da superfície em questão, podendo os fluxos de deposição determinados não ser representativos daqueles que ocorrem em condições naturais. Por outro lado, a utilização de superfícies naturais de deposição (vegetação, por exemplo) não está isenta de problemas, devido à possibilidade de contaminação por deposição húmida.

O método utilizado no presente estudo, recorrendo, por um lado, à utilização de radionuclidos de vida curta (^{212}Pb e ^{214}Pb) como traçadores naturais das partículas submicrométricas e, por outro, utilizando vegetação natural rasteira como superfície de deposição, procura contornar algumas destas dificuldades, nomeadamente a ocorrência de efeitos de “memória” devido a anteriores episódios de deposição por via húmida.

4.2. DEPOSIÇÃO HÚMIDA

Ao contrário da deposição seca, a deposição por via húmida tem um carácter episódico, não deixando, contudo, de ser um eficaz mecanismo de remoção de partículas da atmosfera. Este facto ficou claramente demonstrado na sequência do acidente de Chernobyl, onde foi possível verificar a existência de uma forte correlação entre os níveis de radioactividade depositados no solo e a quantidade de precipitação nos locais afectados pela passagem da nuvem radioactiva.

Uma das mais importantes propriedades do aerossol atmosférico é a sua higroscopicidade, ou mais concretamente, a higroscopicidade de alguns dos seus constituintes principais, como, por exemplo, os sulfatos, os nitratos e algumas espécies orgânicas, que resulta na acumulação nessas partículas de uma considerável fracção de água (Jennings, 1998). Uma partícula higroscópica consiste, basicamente, numa solução salina em suspensão na atmosfera, sendo a concentração do material solúvel determinante para o seu ponto de deliquescência, ou seja, para o valor de humidade relativa a que poderá ocorrer uma transição de fase (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Ponto de deliquescência de alguns sais inorgânicos atmosféricos (extraído de Jennings, 1998).

Constituinte	Humidade relativa (%)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	79,9
NH_4Cl	77
NaCl	76,3
Na_2SO_4	84,2
NH_4NO_3	61,8
NH_4HSO_4	39
NaNO_3	74,3

A nucleação é o processo responsável pela formação de gotas a partir do vapor de água atmosférico. A nucleação heterogénea, a mais importante para as condições atmosféricas normais, resulta da condensação de vapor de água sobre as partículas do aerossol (núcleos de condensação de nuvens). O parâmetro determinante nos processos de nucleação é a razão de saturação, definida como a

razão entre a pressão parcial de vapor da partícula e a sua pressão de vapor de equilíbrio. Para que a partícula possa crescer por condensação, a pressão de vapor terá que exceder a pressão de vapor de equilíbrio. Existem dois efeitos que influenciam o processo: (1) o efeito de Kelvin, que resulta num aumento da pressão de vapor de equilíbrio devido à curvatura da partícula, ou seja, partículas de muito pequenas dimensões terão pressões de vapor de equilíbrio mais elevadas, e (2) a presença de compostos na solução, que provoca um efeito contrário, diminuindo a pressão de vapor de equilíbrio.

O facto de apenas as partículas cuja pressão de vapor de equilíbrio seja inferior à pressão de vapor ambiente serem susceptíveis de crescer por condensação, significa que nem todas as partículas de aerossol que são incorporadas nas nuvens serão “activadas” (Figura 4.2), funcionando como núcleos de condensação e dando origem à formação de gotas que posteriormente precipitarão na forma de chuva (Hallberg *et al.*, 1998).

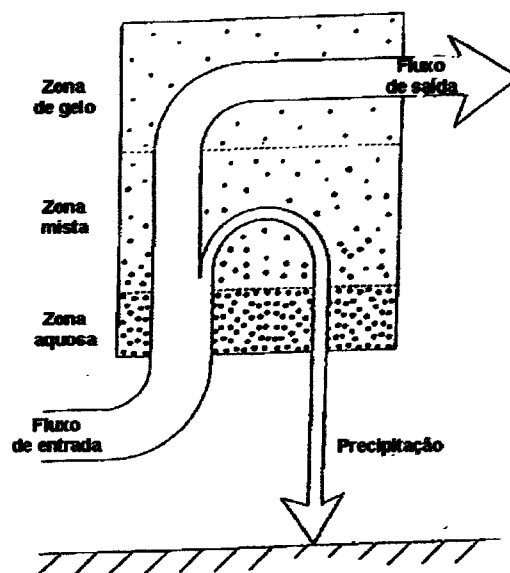


Figura 4.2 – Representação esquemática de uma nuvem, ilustrando o mecanismo de “in-cloud scavenging” (adaptado de Knies, 1994).

Os processos que ocorrem no interior das nuvens (“in-cloud scavenging”), constituem um importante mecanismo de transformação e remoção das partículas atmosféricas. Outro mecanismo responsável pela deposição húmida de aerossóis, consiste simplesmente no arrastamento das partículas por acção das gotas de precipitação (“below-cloud scavenging”). Neste caso, o aerossol interage com as gotas através de difusão Browniana, colisão devido a efeitos foréticos, forças eléctricas ou captura inercial (Jennings, 1998). Na Figura 4.3 está representada a variação da taxa de remoção em função do raio das partículas. A taxa de remoção apresenta um mínimo para partículas com raios compreendidos entre 0,05 e 2 μm , conhecido como o “hiato de Greenfield”, devido à predominância da difusão Browniana na captura de partículas com raios inferiores a 0,05 μm e da interseção inercial na captura de partículas com raios superiores a 2 μm . Estes resultados foram mais tarde confirmados por outros autores, em estudos mais alargados, onde se incluía também o efeito de forças eléctricas (Pranisha & Kamra, 1996 e 1997).

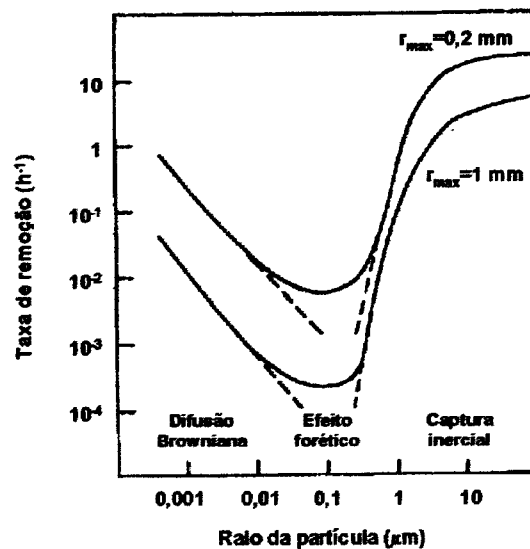


Figura 4.3 – Taxa de remoção em função do raio das partículas, sendo r_{max} o raio máximo das gotas (adaptado de Jennings, 1998 e baseado em resultados obtidos por Slinn & Hales, 1971)

De acordo com Knies (1994), as taxas de remoção que têm lugar no interior das nuvens são cerca de uma ordem de grandeza superiores às taxas de remoção por arrastamento, o que significa que a atmosfera no interior das nuvens é mais eficazmente deplectada de contaminantes do que a atmosfera abaixo do nível das nuvens.

Os processos de transformação e remoção do aerossol no interior das nuvens começaram a suscitar maior atenção após o trabalho teórico desenvolvido por Flossman *et al.*, 1985 (citado em Jennings, 1998). Mais recentemente, podem ser referidos o estudo teórico desenvolvido por Barret (2000), e os estudos experimentais conduzidos por Trautner *et al.* (1992) Hallberg *et al.* (1998) e Blando & Turpin (2000).

Os processos de remoção abaixo do nível das nuvens, quer relativamente à remoção de diversos constituintes do aerossol, quer no que diz respeito aos diversos factores físicos que influenciam as taxas de remoção, encontram-se mais bem documentados (Tanaka *et al.*, 1980; Todd *et al.*, 1989; Prado-Fiedler, 1990; Jaffrezo *et al.*, 1990; Nicholson *et al.*, 1991; Papastefanou & Ioannidou, 1991; Knies *et al.*, 1994; Ishikawa *et al.*, 1995; Pranesha & Kamra, 1996 e 1997; Paatero, 2000; López-Gutiérrez *et al.*, 2001; Caillet *et al.*, 2001).

5. MATERIAL E MÉTODOS

As partículas constituintes do aerossol atmosférico resultam de uma multiplicidade de fontes, naturais e antropogénicas, apresentando, por isso, uma composição química e uma gama de diâmetros muito variadas. Desta forma, a selecção dos equipamentos de amostragem e medida a utilizar, em cada caso, deverá ter em conta os resultados que se esperam obter e quais os constituintes que se pretendem estudar.

Basicamente, um sistema de amostragem de aerossol é composto por uma cabeça de amostragem, uma secção de transmissão, um selector de diâmetros (nem sempre presente, utilizado apenas para amostragens fraccionadas), uma superfície de recolha (ou região de sensibilidade no caso de amostradores não gravimétricos), um sistema de monitorização e controlo do fluxo e uma bomba de aspiração (de baixo ou alto volume). Neste tipo de equipamento, a amostra produzida, pode posteriormente ser analisada para determinação dos seus diferentes constituintes.

Outra categoria de equipamentos são os de leitura directa, que permitem obter a concentração de partículas em tempo real. São exemplo desta categoria de equipamentos os instrumentos ópticos, que tiram partido da interacção da luz visível com a superfície das partículas, ou os analisadores de microbalança de elemento cónico oscilante, em que o aumento da massa efectiva do elemento cónico (devido à deposição de partículas) se reflecte numa alteração da frequência de oscilação.

Por sua vez, os equipamentos utilizados para medir distribuições em função do diâmetro das partículas podem ser classificados de acordo com o princípio que utilizam: inércia, difusão da luz e mobilidade eléctrica. Os impactores inerciais em cascata separam as partículas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico. Os contadores ópticos de partículas medem a quantidade de luz difundida pelas partículas à medida que estas atravessam um feixe de luz, sendo a magnitude do sinal eléctrico produzido proporcional ao tamanho da partícula. Em relação à

última classe de instrumentos, a mobilidade eléctrica de uma partícula é função da velocidade que esta adquire quando sujeita à influência de um campo eléctrico.

No presente estudo foram utilizados dois tipos de equipamento para a amostragem de partículas totais em suspensão: um amostrador de alto volume e uma estação fixa, tendo esta última como objectivo principal a vigilância da radioactividade atmosférica, no âmbito do programa nacional de monitorização da radioactividade ambiente. As principais diferenças entre o amostrador de alto volume e a estação fixa de amostragem, reside no facto desta última ter a capacidade de funcionar em contínuo e com caudais muito mais elevados, produzindo um maior volume de amostra e permitindo a detecção de mais baixos níveis de radioactividade. Para o estudo da distribuição dos constituintes radioactivos em função do diâmetro aerodinâmico das partículas foi utilizado um impactor inercial em cascata de alto volume.

5.1. EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM

5.1.1. Amostrador de partículas de alto volume

O amostrador de partículas de alto volume (TSP Graseby Andersen, modelo SAUV-1360H) permite a amostragem de todas as partículas da gama fina e parte das partículas grandes. O seu diâmetro de corte máximo pode variar entre 25 e 40 μm , de acordo com a direcção e velocidade do vento. O equipamento funciona no interior de um abrigo de protecção (Fig. 5.1) em alumínio anodizado.

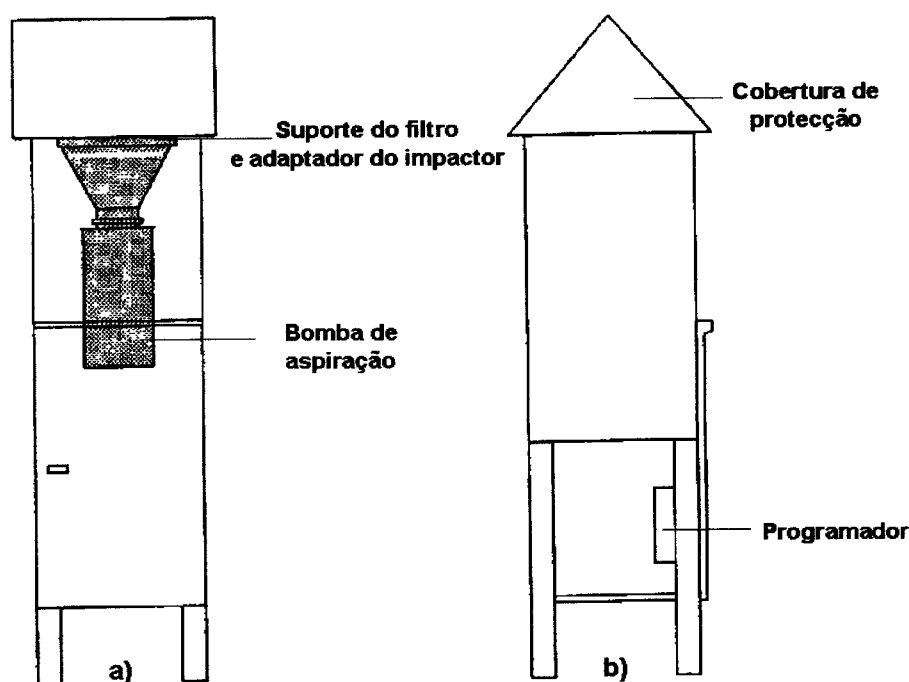


Figura 5.1 – Esquema do amostrador de partículas de alto volume, mostrando o abrigo de protecção, o suporte de filtros, o motor da bomba de aspiração e o programador; a) vista frontal e b) vista lateral.

Um fluxo de ar de $67,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ é aspirado através de um filtro ($20,3 \times 25,4$ cm) colocado horizontalmente e controlado através de um controlador de fluxo volumétrico (modelo G10557 TSP) que consiste num “venturi”, abaixo do qual está colocado o motor de aspiração. O controle do fluxo é conseguido através do princípio do “fluxo crítico”, que mantém um fluxo constante durante todo o

período de amostragem, não sendo este drasticamente afectado por colmatção do filtro, temperatura ambiente ou pressão. O equipamento inclui , ainda, um registador contínuo de fluxo (modelo G105) e um temporizador digital programável (modelo G302), apresentando a grande vantagem de permitir a adaptação de um impactor inercial em cascata para amostragem fraccionada de aerossol.

5.1.2. Impactor inercial em cascata

O tipo de impactor utilizado é um impactor inercial em cascata de alto volume e de cinco andares (modelo Sierra 235), com diâmetros de corte efectivos de 0,49-0,95-1,5-3,0-7,2 μm , quando a operar ao fluxo nominal de 67,8 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ (Fig. 5.2).

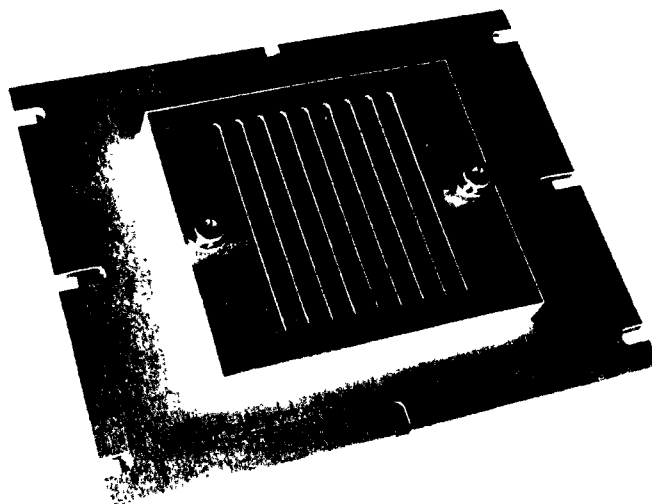


Figura 5.2 – Aspecto do impactor em cascata de alto volume (modelo Sierra 235) utilizado para a recolha fraccionada de aerossol.

O amostrador permite o fraccionamento das partículas de aerossol de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico através do princípio da inércia. Durante a amostragem, o fluxo de ar, contendo as partículas de aerossol; é acelerado através das ranhuras, cada vez mais estreitas, dos sucessivos andares do impactor. Cada ranhura é precedida de uma superfície de deposição, sendo o ar obrigado a deflectir bruscamente para contornar a superfície e passar ao andar seguinte

(Fig. 5.3). As partículas de maior diâmetro aerodinâmico, com maior inércia, não conseguem acompanhar o movimento do fluxo de ar e são colectadas. As

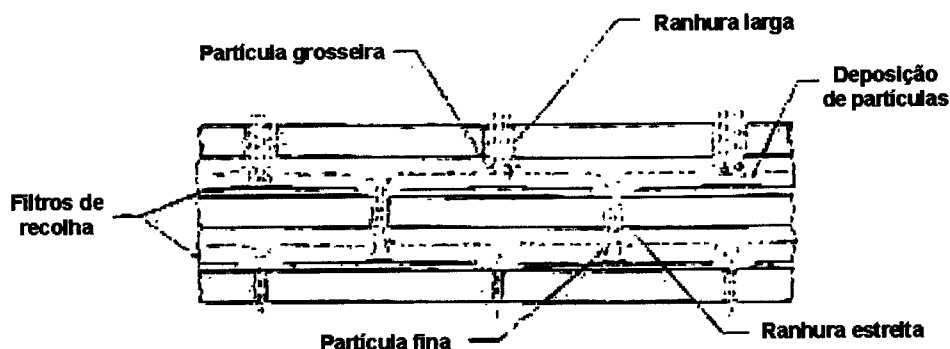


Figura 5.3 – Corte transversal do modelo de impactor em cascata utilizado, mostrando o fluxo de ar (contendo partículas) e a posição dos filtros em dois dos pratos (andares) de amostragem (adaptado de Chan *et al.*, 2000).

partículas de menor diâmetro aerodinâmico passam ao andar seguinte, onde eventualmente se depositam. O processo continua ao longo de todos os andares do impactor, até que as partículas de menores dimensões (neste caso as inferiores a $0,49 \mu\text{m}$) são recolhidas pelo filtro de “backup”. Cada andar consiste num prato rectangular em alumínio anodizado com 10 ranhuras paralelas (à excepção do andar nº 1, que apresenta 9 ranhuras). Os pratos do impactor são montados de forma a que as ranhuras de andares consecutivos se encontrem desfasadas (Fig. 5.3), sendo progressivamente mais estreitas, o que promove a aceleração do fluxo de ar ao longo dos diversos andares e, conseqüentemente, a deposição de partículas de dimensões cada vez menores. Na tabela 5.1 apresentam-se os parâmetros específicos dos diversos andares, para o modelo utilizado. Os mesmos parâmetros são representados esquematicamente na figura 5.4.

Tabela 5.1 – Parâmetros característicos dos diferentes andares do impactor utilizado (a $67,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 25° C e 98 kPa).

Andar	Largura da ranhura, W (cm)	Profundidade da garganta, T (cm)	Distância ao prato, S (cm)	T/W	S/W	nº de Reynolds ranhura	Velocidade do fluxo (m s^{-1})
1	0,396	0,635	0,318	1,60	0,80	2245	4,3
2	0,162	0,127	0,190	0,78	1,17	2005	9,4
3	0,091	0,127	0,190	1,39	2,08	2005	16,7
4	0,046	0,127	0,190	2,78	4,16	2005	33,4
5	0,025	0,127	0,190	5,00	7,50	2005	60,1

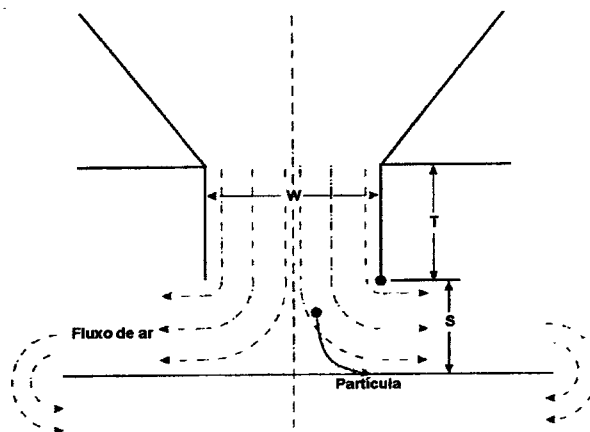


Figura 5.4 – Representação esquemática dos parâmetros referidos na tabela 5.1, específicos para o impactor utilizado.

Como substrato de recolha foram utilizados filtros de fibra de vidro ranhurados de $14,3 \times 13,7 \text{ cm}$ (referência SAC-230-GF) nos diversos andares do impactor. Como filtros de “backup” (filtros não ranhurados, colocados após o último prato do impactor, para recolha da fracção de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior ao último diâmetro de corte, ou seja, inferior a $0,49 \mu\text{m}$) utilizaram-se filtros de fibra de vidro de $20,3 \times 25,4 \text{ cm}$ (tipo G810), ambos da Andersen e especificamente fabricados para este tipo de equipamento. Os filtros em fibra de vidro apresentam a vantagem de permitir uma recolha em profundidade, apresentando, assim, uma elevada capacidade de carga e uma

elevada eficiência de retenção (diminuindo a possibilidade de partículas previamente depositadas reentrarem no fluxo), em oposição aos filtros de membrana onde a recolha é feita à superfície (Mark D., 1998).

5.1.3. Estação fixa de amostragem em contínuo

A estação de amostragem de aerossóis ASS-500 (Physik Technic Innovation) pode ser operada em contínuo com um mínimo de manutenção, mesmo em condições atmosféricas adversas. É constituída por uma bomba de alta pressão, uma cabeça de aspiração de grandes dimensões, onde é alojada a moldura de fixação do filtro e duas lâmpadas de infravermelhos que o mantêm isento de humidade (com sensor de temperatura automático). A estação é ainda equipada com um medidor contínuo de fluxo e um totalizador de volume de ar filtrado (Fig. 5.5).

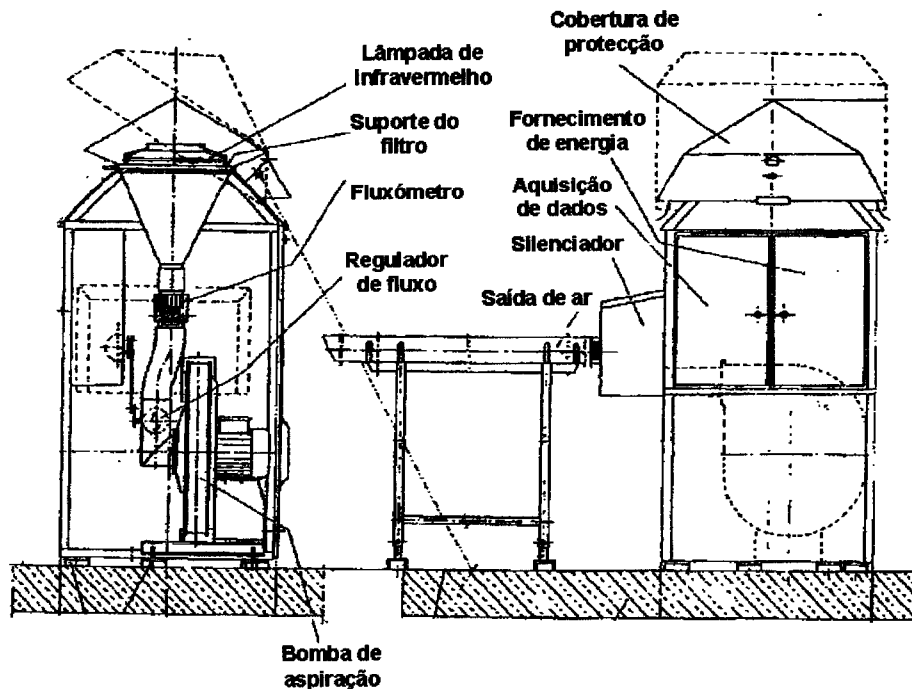


Figura 5.5 – Esquema indicando os diversos componentes da estação de amostragem de aerossóis ASS-500.

Ambos os parâmetros são armazenados num “data logger” (Datrans 97), podendo ser posteriormente transferidos para PC. O fluxo de ar pode atingir os $950 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, dependendo do tipo de filtro utilizado, o que permite a amostragem de volumes de ar da ordem dos $100\,000 \text{ m}^3$ por semana e, conseqüentemente, a obtenção de limites de detecção muito baixos (da ordem de algumas dezenas de $\mu\text{Bq m}^3$). Neste caso foram utilizados, como substrato de recolha, filtros de polipropileno tipo G-3 de $44 \times 44 \text{ cm}$, especialmente indicados para posterior incineração.

5.2. EQUIPAMENTO DE MEDIDA

5.2.1. Medida de Actividades

Todas as amostras foram medidas por espectrometria γ . Foram utilizados detectores semi-condutores (Fig. 5.6), sendo um de Ge(Li) e os restantes de Germânio hiperpuro, num total de seis.

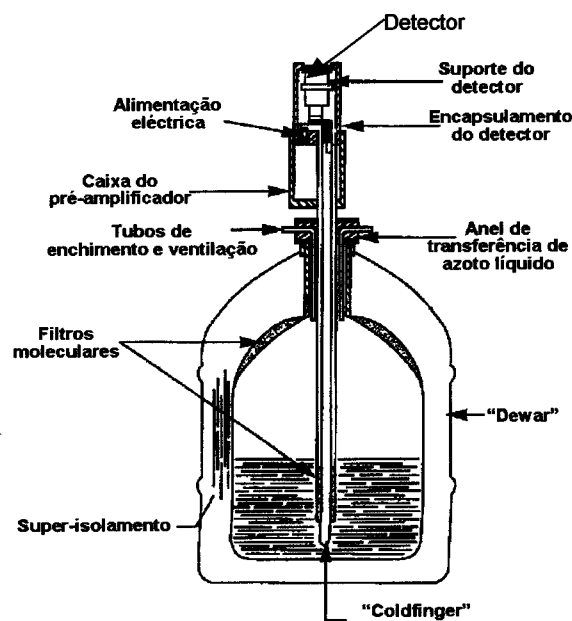


Figura 5.6 – Representação esquemática de um sistema de medida de espectrometria γ , indicando os vários componentes do detector e o contentor de azoto líquido (adaptado do catálogo da Canberra, 2000).

- (1) Detector de poço modelo Canberra GCW2522, com um volume activo de 140 cm^3 , eficiência relativa de 25% e resolução de 1,08 keV a 122 keV e 1.83 keV a 1333 keV; razão pico/Compton de 59:1 (Fig. 5.7)
- (2) Detector coaxial tipo p da Tennelec, modelo CPVDS 30-35200, com um volume activo de 159 cm^3 , eficiência relativa de 35% e razão pico/Compton de 55:1; resolução de 0,860 keV a 122 keV e 1,99 keV a 1333 keV (Fig 5.8).

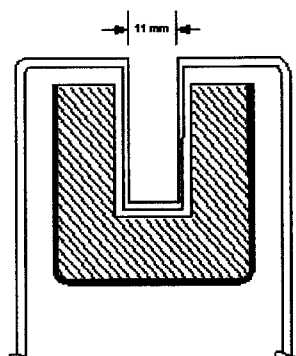


Figura 5.7 – Esquema do detector de poço (adaptado do catálogo da Canberra, 2000).

- (3) Detector coaxial tipo p, Silena modelo PRGC 5521 com um volume activo de 265 cm^3 , eficiência relativa de 65% e razão pico/Compton de 73:1; resolução de 1,10 keV na energia de 122 keV e de 2,00 keV na energia de 1333 keV.
- (4) Detector coaxial tipo p, Princeton Gamma-Tech Inc., modelo PRGC 5521, com um volume activo de 100 cm^3 , eficiência relativa de 20% e razão pico/Compton de 50:1; resolução de 0,90 keV na energia de 122 keV e de 1,80 keV na energia de 1333 keV.

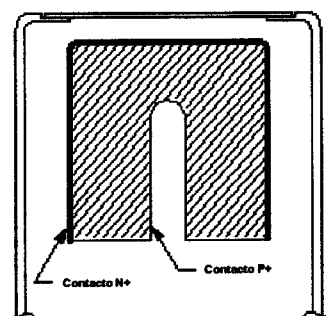


Figura 5.8 – Esquema de um detector coaxial (adaptado do catálogo da Canberra, 2000).

- (5) Detector coaxial tipo p, Princeton Gamma-Tech Inc., modelo IGC20 com um volume activo de 109 cm^3 , eficiência relativa de 24,4% e razão pico/Compton de 52:1; resolução de 0,980 keV a 122 keV e de 1,91 keV a 1333 keV.

- (6) Detector de Ge(Li) Ortec, modelo GLI-25210, volume activo de 120 cm³, eficiência relativa de 25% e razão pico/Compton de 56:1; resolução de 0,970 keV a 122 keV e de 2,05 keV a 1333 keV.

Todos os detectores se encontram instalados no interior de blindagens de chumbo, para redução da radiação de fundo. Para análise dos espectros foram utilizados dois tipos de software: o SAMPO 90, da Canberra, e o GAMMAPLUS, da Silena, consoante o detector utilizado.

5.2.2. Calibração dos detectores

Os detectores foram calibrados para eficiência e energia utilizando uma solução mista de calibração certificada (Amersham) QCY48 e uma solução certificada de ²¹⁰Pb. A solução QCY48 consiste numa mistura de isótopos radioactivos, conforme descrito na Tabela 4.1.

Tabela 5.1 – Constituição da solução mista de calibração QCY48 da Amersham (data de referência: 01/11/2000).

Isótopo	Energia (keV)	γ s ⁻¹ ml ⁻¹	Taxa de emissão (%)	Actividade (Bq)
²⁴¹ Am	59,5	1201,3	35,7	3365
¹⁰⁹ Cd	88,03	682,7	3,6	18963,9
⁵⁷ Co	122,1	622,0	85,5	727,5
¹³⁹ Ce	165,9	771,1	79,9	965,1
²⁰³ Hg	279,2	2067,2	81,5	2536,4
¹¹³ Sn	391,7	2210,9	64,0	3454,5
⁸⁵ Sr	541,0	4174,8	99,27	4205,5
¹³⁷ Cs	661,7	2629,5	85,21	3085,9
⁸⁸ Y	898,0	6606,2	92,7	7126,4
⁶⁰ Co	1173	3681,7	99,9	3685,4
⁶⁰ Co	1333	3684,9	99,9824	3685,5
⁸⁸ Y	1836	6983,2	99,35	7028,9

A solução padrão de ^{210}Pb contém uma actividade total de $19,8 \pm 0,47$ kBq (data de referência: 01/05/80) e foi utilizada com o objectivo de conseguir uma risca extra na zona das baixas energias (46,5 keV). Na Figura 5.9 é apresentado um espectro de energias correspondente a ambas as fontes (QCY48 e ^{210}Pb).

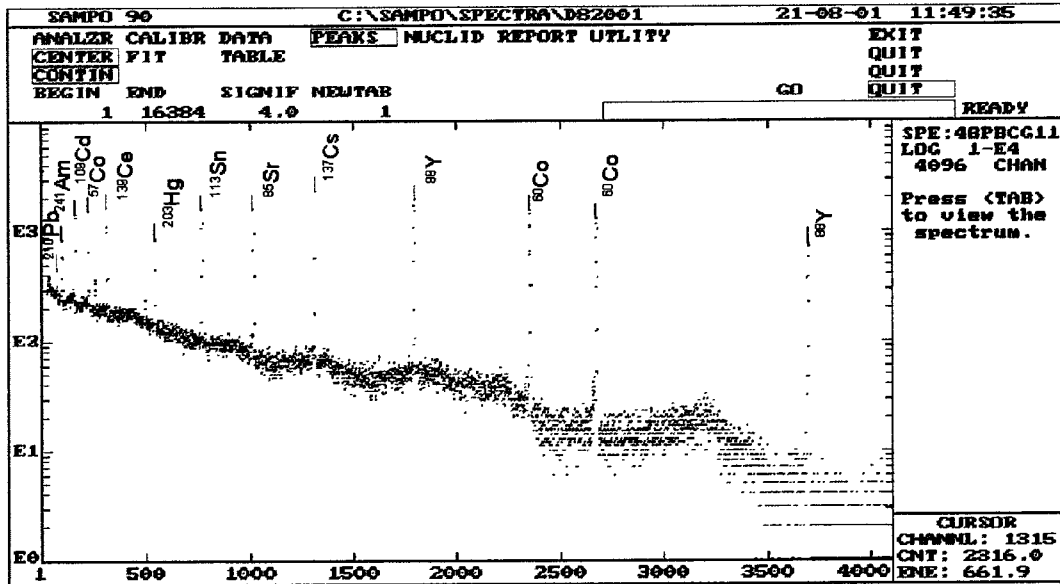


Figura 5.9 – Exemplo de um espectro de calibração, para uma das geometrias utilizadas, obtido com a solução de calibração QCY48 mais a solução de ^{210}Pb .

Foram utilizadas diversas geometrias de contagem, de acordo com o tipo de amostra que se pretendia medir. O espectro apresentado na Figura 5.9, corresponde a uma geometria do tipo caixa (para filtro).

5.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.3.1. Aerossol

Os filtros utilizados na recolha de aerossol foram secos, em estufa, e pesados, em balança analítica de alta precisão, antes e após cada período de amostragem. Após este procedimento, os filtros de fibra de vidro provenientes do amostrador de alto volume e do impactor em cascata, são dobrados todos de igual modo e colocados em caixas especialmente calibradas para o efeito, ficando disponíveis para ser medidos. No caso de radionuclídeos com períodos de semi-desintegração muito curtos (como o ^{214}Pb), os filtros são medidos imediatamente após a amostragem. Os filtros de polipropileno utilizados na estação ASS-500, para além de secos e pesados antes e após cada período de amostragem, são posteriormente incinerados a 450°C durante 24 horas, sendo as cinzas resultantes medidas no detector de poço em geometria tubo, também calibrada para o efeito.

5.3.2. Vegetação

As amostras de vegetação foram colhidas a meio do período de amostragem de aerossol (3 horas, no caso das experiências de deposição seca) e rapidamente preparadas para contagem por espectrometria γ em geometria “Marinelli”. Devido aos baixos níveis de actividade nestas amostras, contagens de fundo (3 horas) foram efectuadas para cada série de medidas e descontadas às respectivas amostras de vegetação e aerossol. Todas as amostras de vegetação foram novamente contadas após um período de 48 horas para garantir a inexistência de actividade “suportada” (ou seja, actividade proveniente de radão e torão que pudessem estar entre as folhas de vegetação na altura em que estas deixaram de estar expostas à atmosfera, podendo contribuir para as actividades em ^{214}Pb e ^{212}Pb).

5.3.3. Água da chuva

A recolha de água da chuva foi efectuada utilizando colectores com uma área superficial de 1 m^2 , colocados a cerca de 1 m de altura. As amostras foram

acidificadas com ácido nítrico a 65%, para evitar a perda de radionuclídeos por adsorção às paredes dos recipientes de recolha. Todas as amostras foram concentradas, por evaporação, e as respectivas actividades em ^7Be e ^{210}Pb medidas por espectrometria γ em detector de poço (descrito em 5.2.1.).

5.4. CÁLCULO DE TRAJECTÓRIAS

A origem das massas de ar que transportam as partículas de aerossol até ao local de amostragem pode ser estimada através do cálculo de trajectórias no sentido inverso, ou seja, do receptor para o emissor (“backward trajectories”), utilizando dados meteorológicos de arquivo. O receptor é, neste caso, a estação de amostragem de aerossóis localizada no *campus* do Instituto Tecnológico e Nuclear, em Sacavém, cujas coordenadas são 38°48’N – 9°05’W.

Com esse objectivo, foi utilizada a versão 4.0 do modelo **HYSPLIT** (**HY**brid **S**ingle-**P**article **L**agrangian **I**ntegrated **T**rajectory), desenvolvido por Drexler (1992) no NOAA Air Resources Laboratory e posteriormente modificado por Drexler & Hess (1997). Os dados meteorológicos de arquivo seleccionados para o cálculo das trajectórias (“FNL archive data”) foram gerados pelo National Climatic Data Center do NOAA, conforme descrito em Stunder (1997), e cobrem todo o hemisfério norte, utilizando uma grelha com resolução de 191 km.

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. DISTRIBUIÇÕES POR DIÂMETRO AERODINÂMICO

6.1.1. Distribuição das Actividades de ^{212}Pb , ^{214}Pb e ^7Be

Os diâmetros geométricos médios e os respectivos valores de σ_g , calculados a partir das distribuições das actividades de ^{212}Pb , ^{214}Pb e ^7Be , são apresentados na Tabela 6.1. É possível verificar que todos os radionuclidos se encontram associados a partículas submicrométricas no modo de acumulação, embora o diâmetro geométrico médio do ^7Be , e o máximo da respectiva distribuição (Figura 6.1), se encontre desviado para diâmetros superiores.

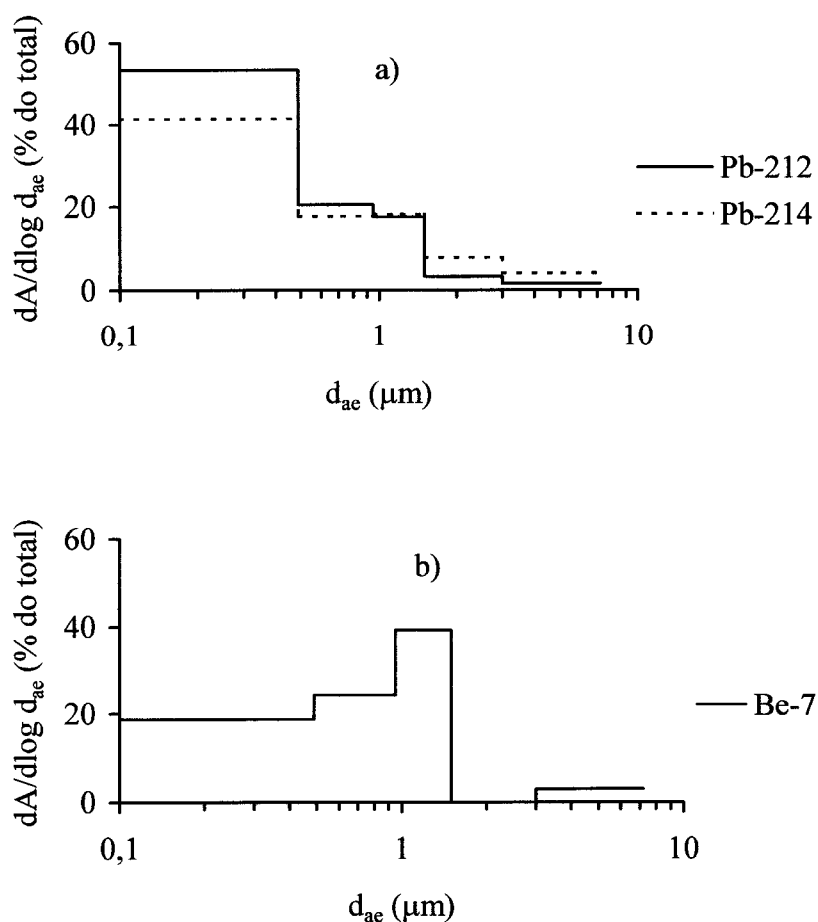


Figura 6.1 – Distribuições médias da actividade em função do diâmetro aerodinâmico das partículas: a) ^{212}Pb e ^{214}Pb ; b) ^7Be .

Tabela 6.1 – Diâmetros geométricos médios (DGM, em μm) e respectivos desvios padrão geométricos (σ_g) calculados a partir das distribuições de actividade medidas nos diferentes andares do impactor em cascata.

Data	DGM (σ_g)		
	^{212}Pb	^{214}Pb	^7Be
25/06/1999	0,17 (3,5)	—	0,50 (2,2)
02/07/1999	0,18 (3,3)	—	0,45 (1,2)
09/07/1999	0,12 (3,9)	0,09 (5,6)	0,43 (1,2)
13/07/1999	0,28 (2,8)	0,23 (3,2)	0,55 (2,2)
04/08/1999	0,11 (4,6)	—	0,42 (2,4)
09/08/1999	0,18 (3,5)	0,39 (1,2)	0,45 (1,2)
12/08/1999	0,23 (3,1)	0,22 (3,2)	0,44 (1,2)
18/08/1999	0,12 (4,5)	0,80 (1,4)	0,45 (1,2)
23/08/1999	0,25 (2,8)	0,23 (2,6)	0,37 (2,6)
26/08/1999	0,19 (3,3)	0,25 (4,0)	—
16/05/2001	0,31 (3,0)	0,46 (1,2)	0,64 (1,3)
23/05/2001	0,23 (4,2)	0,50 (1,3)	0,60 (1,3)
08/06/2001	0,14 (4,3)	0,38 (1,4)	0,58 (1,3)
26/06/2001	0,27 (3,0)	0,50 (1,4)	0,61 (1,3)

Em média, verifica-se que 88% da actividade em ^{212}Pb e 79% da actividade em ^{214}Pb se encontra em partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a 0,95 μm . No caso do ^7Be , apenas 65% da actividade total foi medida em partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a 0,95 μm . Esta diferença deve-se, provavelmente, ao maior período de semi-desintegração do ^7Be (53,3 dias), comparativamente aos curtos períodos de semi-desintegração do ^{212}Pb e

^{214}Pb (10,6 horas e 26,8 minutos, respectivamente), o que, em termos práticos, se traduz numa mais prolongada interacção do ^7Be com as partículas do aerossol atmosférico, passando pelos mesmos processos de transformação e crescimento a que este se encontra sujeito.

Como se pode verificar pelas distribuições apresentadas na Figura 6.1, a), a actividade do ^{214}Pb , relativamente ao ^{212}Pb , apresenta-se ligeiramente desviada para partículas de maiores dimensões, apresentando um diâmetro geométrico (considerando a média de todas as distribuições) de 0,37 μm (com um desvio padrão de 0,20), contra o valor de 0,20 μm (com um desvio padrão de 0,06) calculado para o ^{212}Pb .

Este inesperado efeito, apenas referido anteriormente por Papastefanou & Bondietti (1987) através de medidas efectuadas no Oak Ridge National Laboratory (E.U.A.), deve-se, provavelmente, ao movimento de recuo provocado pela desintegração α do ^{218}Po , o progenitor directo do ^{214}Pb . O ^{218}Po , com um período de semi-desintegração de 3,05 minutos, tem tempo suficiente para interagir com as partículas de aerossol que se encontram na atmosfera. Se a sua desintegração, para formar ^{214}Pb , ocorrer na superfície de uma partícula é muito provável que o seu descendente sofra desadsorção da partícula devido à energia gerada pela emissão da partícula α . Com efeito, de acordo com Mercer (1976), após a emissão de uma partícula α por um átomo de ^{218}Po , o átomo residual de ^{214}Pb sofre um movimento de recuo com uma energia inicial de 112 keV. Isto significa que, se o átomo de ^{218}Po se encontrar adsorvido a uma partícula, a energia gerada pela desintegração pode ser suficiente para libertar o átomo de ^{214}Pb da partícula. A probabilidade de ocorrência deste efeito será tanto maior quanto menor for o diâmetro da partícula.

Pelo contrário, o período de semi-desintegração extremamente curto (0,15 segundos) do progenitor directo do ^{212}Pb , o ^{216}Po , torna improvável a sua adsorção às partículas de aerossol antes de sofrer desintegração para formar ^{212}Pb , não se verificando o efeito referido anteriormente para o ^{214}Pb , o que explica os menores diâmetros geométricos médios obtidos para o ^{212}Pb .

6.1.2. Distribuição das Actividades de ^{210}Pb e ^7Be

Os diâmetros geométricos médios e os respectivos valores de σ_g , calculados a partir das distribuições das actividades de ^{210}Pb e ^7Be , são apresentados na Tabela 6.2. Os resultados comprovam que, em termos médios, o ^{210}Pb se encontra associado a partículas com diâmetros geométricos da ordem dos $0,72\ \mu\text{m}$ (com um desvio padrão de 0,14). Para o ^7Be calculou-se um valor médio de $0,50\ \mu\text{m}$ (com um desvio padrão de 0,12).

Tabela 6.2 – Diâmetros geométricos médios (DGM, em μm) e respectivos desvios padrão geométricos (σ_g) calculados a partir das distribuições de actividade medidas nos diferentes andares do impactor em cascata.

Data	DGM (σ_g)	
	^{210}Pb	^7Be
12/05/2000	—	0,68 (3,4)
17/05/2000	0,62 (1,2)	0,57 (2,4)
27/06/2000	0,76 (2,6)	0,84 (2,5)
29/08/2000	0,62 (1,2)	0,35 (3,5)
13/09/2000	0,58 (1,2)	0,42 (3,3)
03/10/2000	0,87 (1,3)	0,41 (3,2)
02/11/2000	—	0,58 (1,2)
22/11/2000	0,97 (4,5)	0,47 (4,3)
27/12/2000	0,61 (1,2)	0,36 (3,2)
19/02/2001	0,75 (1,3)	0,46 (2,6)
06/03/2001	—	0,35 (4,0)
16/03/2001	—	0,46 (2,4)

Comparativamente aos outros radionuclídeos estudados, o ^{210}Pb é o que se encontra associado a partículas de maiores dimensões, apenas com 55% da sua actividade total associada a partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a $0,95\ \mu\text{m}$. É interessante verificar que o ^7Be e o ^{210}Pb , apesar de terem diferentes origens (o primeiro tem origem cósmica enquanto que o segundo tem origem terrestre), apresentam distribuições por diâmetro aerodinâmico idênticas (Figura 6.2), o que sugere que ambos os radionuclídeos apresentem o mesmo tipo de sensibilidade aos processos de remoção atmosférica, nomeadamente por via húmida.

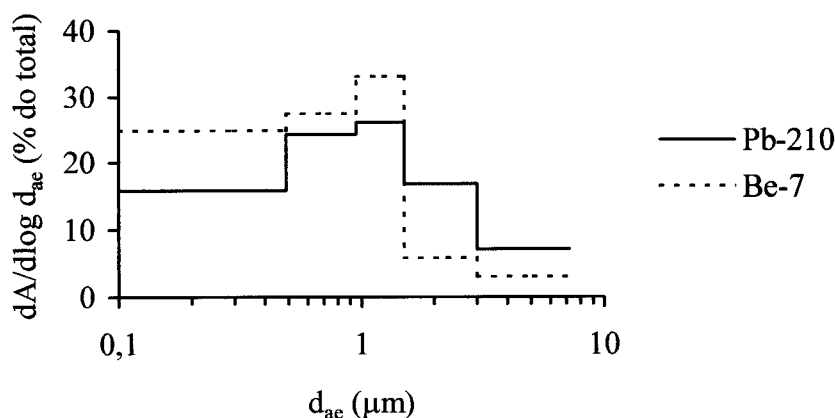


Figura 6.2 – Distribuições médias da actividade de ^{210}Pb e ^7Be em função do diâmetro aerodinâmico das partículas a que se encontram associados.

As distribuições médias apresentadas na Figura 6.2 são típicas e representativas da generalidade das distribuições obtidas para cada uma das diferentes datas de amostragem (realizadas entre 12/05/2000 e 16/03/2001). Ocorreu, no entanto, uma excepção no caso da distribuição de ^{210}Pb obtida em 19/02/2001 (Figura 6.3, a)). Embora a distribuição de ^7Be correspondente a esta data (Figura 6.3, b)) seja idêntica à distribuição média apresentada na Figura 6.2, a distribuição de ^{210}Pb apresenta um carácter bimodal não obtido anteriormente, podendo-se distinguir um máximo na região das partículas submicrométricas ($0,49\ \mu\text{m} \leq d_{ac} \leq 0,95\ \mu\text{m}$) e outro na região das partículas grandes

($1,5\mu\text{m} \leq d_{\text{ae}} \leq 3,0\mu\text{m}$). Para além desta constatação, verificou-se que, nesta data ocorreu a mais elevada concentração de ^{210}Pb , $1,01 \text{ mBq m}^{-3}$ (para esta série de amostragens as concentrações variaram entre $0,09$ e $1,01 \text{ mBq m}^{-3}$). Estes resultados sugerem a possibilidade de ocorrência de uma forte influência continental na massa de ar que transportou as partículas até ao ponto de amostragem.

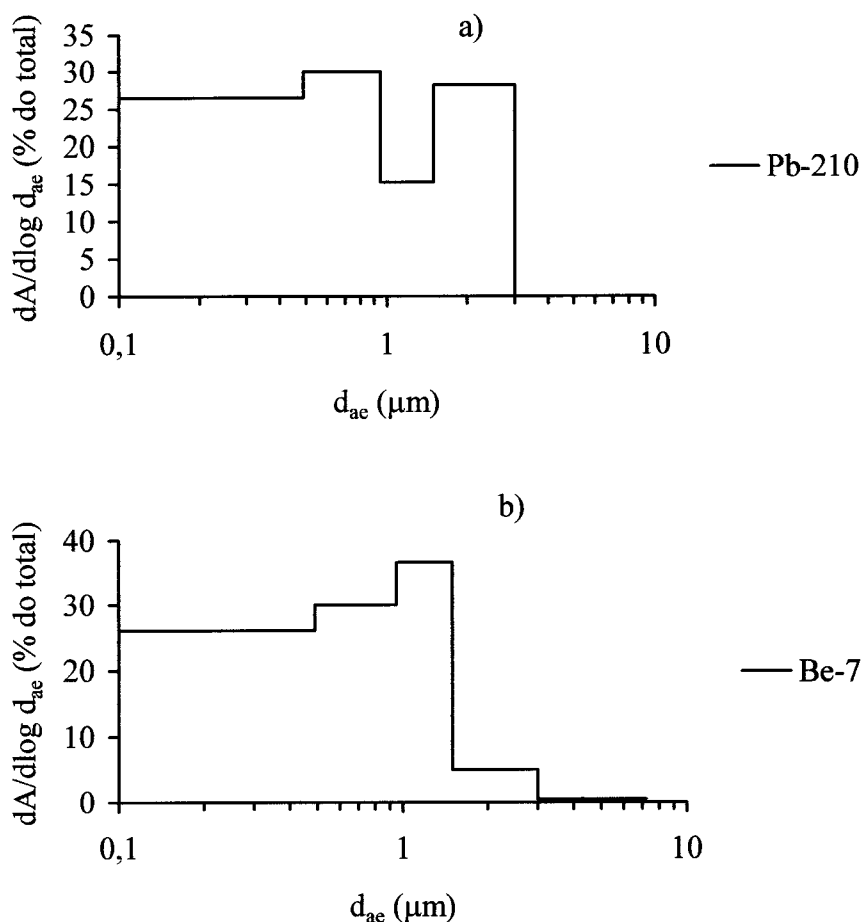


Figura 6.3 – Distribuições da actividade de ^{210}Pb , a) e ^7Be , b), obtidas através da amostragem efectuada entre 16 e 19/02/2001).

De forma a poder correlacionar a ocorrência de valores mais elevados de ^{210}Pb e a modificação das respectivas distribuições por diâmetro aerodinâmico com a origem das massas de ar, foram calculadas as trajectórias, em sentido

inverso (“backward trajectories”), a partir das coordenadas correspondentes à localização da estação de amostragem (38°48’N, 9°05’W) utilizando o modelo HYSPLIT_4.0 (HYSPLIT4, 1997). Os resultados obtidos comprovam que, no caso da amostragem obtida em 19/02/2001, as massas de ar foram transportadas sobre o continente europeu até atingirem a estação (Figura 6.4). Este percurso, para além de enriquecer a massa de ar em ^{210}Pb , pode explicar o carácter bimodal da distribuição, devido à possível ocorrência de fenómenos de ressuspensão, com consequente aparecimento de um máximo na zona das partículas grosseiras (geralmente originadas por processos mecânicos).

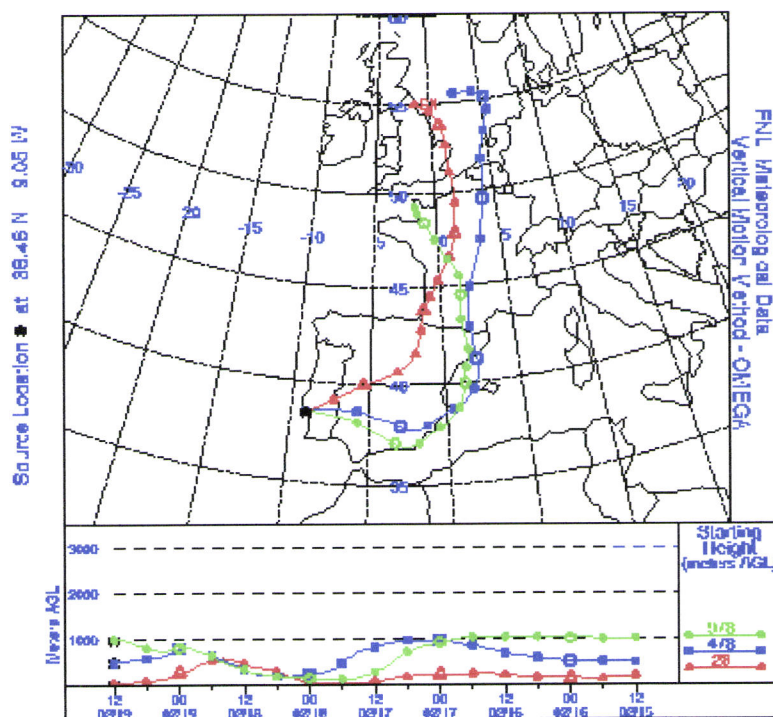


Figura 6.4 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que atingiram a estação de amostragem em 19/02/2001. Foram consideradas três altitudes acima do nível médio do mar: 50 m, representada a vermelho; 500 m, representada a azul; 1000 m, representada a verde; (Simulações efectuadas recorrendo à versão 4.0 do modelo HYSPLIT do NOAA Air Resources Laboratory).

Pelo contrário, nas restantes amostragens, as massas de ar não sofreram fortes influências continentais, sendo transportadas sobre o Atlântico, o que explica as menores concentrações em ^{210}Pb (na Figura 6.5 apresentam-se, como exemplo, as trajectórias obtidas para a amostragem efectuada entre 17 e 22/11/2000).

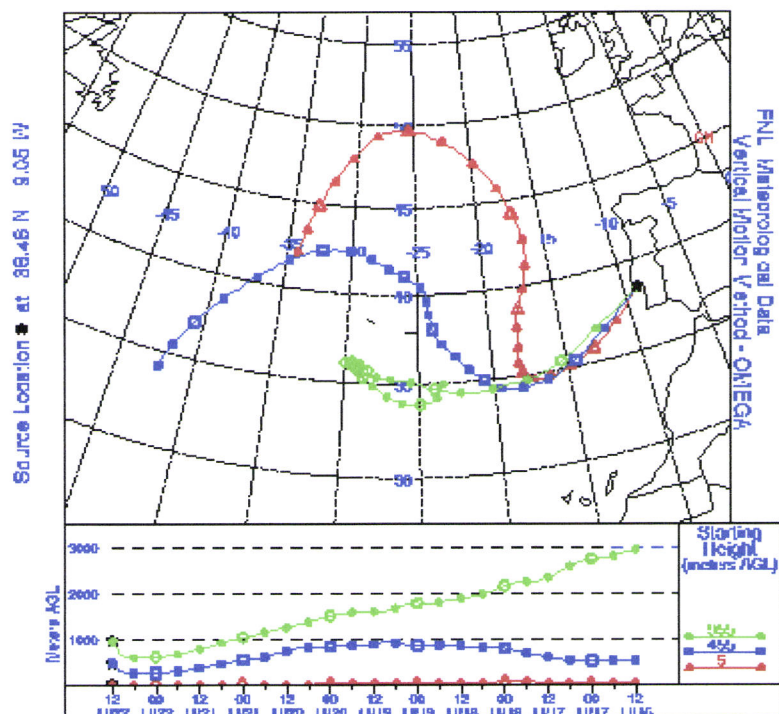


Figura 6.5 – Trajectórias percorridas pela massa de ar que atingiram a estação de amostragem em 22/11/2000. Foram consideradas três altitudes acima do nível médio do mar: 50 m, representada a vermelho; 500 m, representada a azul; 1000 m, representada a verde (a concentração em ^{210}Pb associada à amostra obtida nesta data foi de $0,20 \text{ mBq m}^{-3}$).

Analisando os diâmetros geométricos médios do ^{7}Be apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2 dum ponto de vista sazonal, é interessante verificar que os valores mais elevados ocorrem durante a Primavera, com um valor médio de $0,61 \mu\text{m}$, comparativamente aos valores de $0,48 \mu\text{m}$, $0,49 \mu\text{m}$ e $0,41 \mu\text{m}$ obtidos, respectivamente, para os períodos de Verão, Outono e Inverno. Este significativo aumento do diâmetro geométrico médio do ^{7}Be durante as amostragens efectuadas

na Primavera, pode estar relacionado com o fenómeno de afundamento temporário da tropopausa que, desta forma, promove a injeção na troposfera de aerossol estratosférico mais envelhecido e enriquecido em ^7Be . De acordo com Baskaran (1995), é precisamente nesta altura do ano que se dá a ocorrência, nas latitudes médias, deste fenómeno que promove as trocas entre a estratosfera e a troposfera.

6.1.3. Tempo de Residência na Atmosfera

Considerando que as partículas que constituem o aerossol atmosférico estão em constante transformação, o tempo de residência de uma partícula não traduz apenas o período de tempo que essa partícula permanece na atmosfera, como também o tempo que a partícula permanece numa determinada gama de diâmetros (Jaenicke, 1998).

O ^7Be , após ser formado por interação da radiação cósmica com átomos de carbono, azoto e oxigénio, é adsorvido nas partículas de aerossol em suspensão na atmosfera, podendo crescer por condensação de espécies não radioactivas (Bondietti *et al.*, 1988). Durante a sua migração, desde as camadas mais altas da atmosfera onde é formado, até atingir a baixa atmosfera, o ^7Be é também sujeito a um progressivo processo de coagulação, que resulta na alteração do seu diâmetro inicial.

Tendo ainda em conta que o período de semi-desintegração do ^7Be (53,3 dias) é superior ao tempo médio de residência na troposfera do aerossol a que se encontra associado, é possível, de acordo com Papastefanou & Ioannidou (1995), estimar tempos médios de residência a partir dos parâmetros extraídos das distribuições de ^7Be em função do diâmetro aerodinâmico. Os tempos médios de residência, τ_R , podem então ser calculados através da seguinte equação:

$$\tau_R = \frac{(DGM)_{\text{Be-7}} - (DM)_{\text{Aitken}}}{TMC} \quad \text{Eq. [6.1]}$$

em que $(DGM)_{Be-7}$ é o diâmetro geométrico médio calculado a partir das distribuições de ${}^7\text{Be}$; $(DM)_{Aitken}$ é o diâmetro médio dos núcleos de Aitken e TMC a taxa média de crescimento.

Tendo em conta que os núcleos de Aitken correspondem a partículas com diâmetros compreendidos entre 0,03 e 0,1 μm , foi utilizado, para efeitos de cálculo, um valor médio 0,065 μm .

De acordo com a teoria do crescimento por condensação desenvolvida por McMurry & Wilson (1983), a taxa média de crescimento pode variar entre 0,004 e 0,005 $\mu\text{m h}^{-1}$. Mais recentemente, Bondietti *et al.* (1988), estimaram taxas médias de crescimento da ordem dos 0,00125 $\mu\text{m h}^{-1}$, para partículas com diâmetros entre aproximadamente 0,2 e 0,4 μm .

Os tempos médios de residência estimados através da Eq. [6.1] variaram entre 2,4 e 8,1 dias (com um valor médio de 4,1 dias), utilizando a taxa média de crescimento calculada por McMurry & Wilson, e entre 9,5 e 25,8 dias (com um valor médio de 14,4 dias) recorrendo à taxa média de crescimento obtida por Bondietti *et al.*. Estes valores, particularmente os primeiros, estão de acordo com o tempo de residência médio de 5,7 dias, obtido para o mesmo local por Carvalho (1995), e calculado utilizando a razão ${}^{210}\text{Bi}/{}^{210}\text{Pb}$.

6.2. DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

6.2.1. Determinação de Velocidades de Deposição Seca

O ^{214}Pb e o ^{212}Pb são continuamente formados na atmosfera através da desintegração radioactiva dos seus precursores gasosos, o ^{222}Rn e ^{220}Rn respectivamente, de acordo com o esquema apresentado na Figura 6.6.

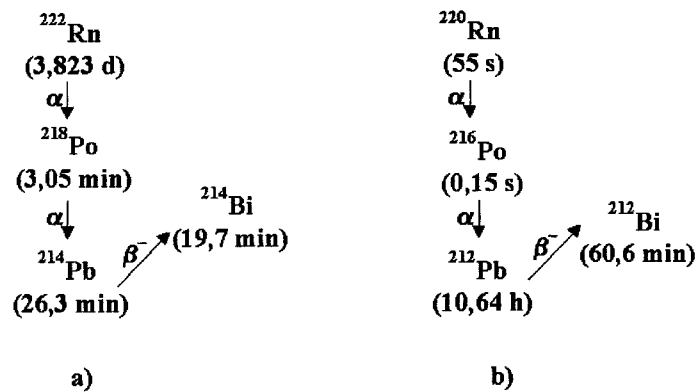


Figura 6.6 – Esquema parcial das séries radioactivas do Urânio e do Tório, evidenciando os emissores γ de interesse para este estudo e os respectivos períodos de semi-desintegração. a) Série radioactiva do Urânio; b) Série radioactiva do Tório.

Após a sua formação na atmosfera, o ^{214}Pb e o ^{212}Pb são rapidamente adsorvidos nas partículas de aerossol, passando a fazer parte da sua constituição e participando em todos os processos de transformação a que estas estão sujeitas (Bondietti *et al.*, 1988; Papastefanou & Ioannidou, 1995; Wyers & Veltkamp, 1997; Porstendörfer *et al.*, 2000), constituindo, por isso, bons traçadores do seu comportamento na atmosfera, nomeadamente da sua deposição. Considerando que a presença de ^{214}Pb e ^{212}Pb na vegetação resulta, fundamentalmente, da deposição atmosférica das partículas a que estes radionuclidos se encontram associados, a transferência do aerossol para superfícies vegetativas pode ser avaliada relacionando a actividade desses radionuclidos na vegetação com a sua actividade no ar. Uma vez que ambos os radionuclidos têm um tempo de vida finito, a sua

presença na vegetação é indicadora de um período de deposição bem delimitado no tempo. Tanto o ^{214}Pb como o ^{212}Pb possuem períodos de semi-desintegração muito curtos (26,8 minutos e 10,6 horas, respectivamente) pelo que se pode assumir que o valor inverso das suas constantes de desintegração ($\lambda_r=4,3\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o ^{214}Pb e $\lambda_r=1,8\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o ^{212}Pb) é equivalente ao tempo de residência médio destes radionuclidos na superfície em que se depositam (Bondietti *et al.*, 1984), ou seja, cerca de 30 minutos para o caso do ^{214}Pb e cerca de 15 horas para o ^{212}Pb . Estes curtos tempos de residência na vegetação são importantes em estudos de deposição seca pois evitam a possibilidade de ocorrência de interferências provocadas por eventuais episódios anteriores de deposição por via húmida.

Os curtos períodos de semi-desintegração dos radionuclidos em causa implicam a medida da amostra imediatamente após a sua colheita e a utilização de baixos tempos de contagem (1 hora, neste caso), o que só se torna possível através do método de espectrometria γ , que não necessita de preparação prévia da amostra. Na Figura 6.7 apresenta-se um espectro γ típico de uma amostra de aerossol após 3 horas de amostragem.

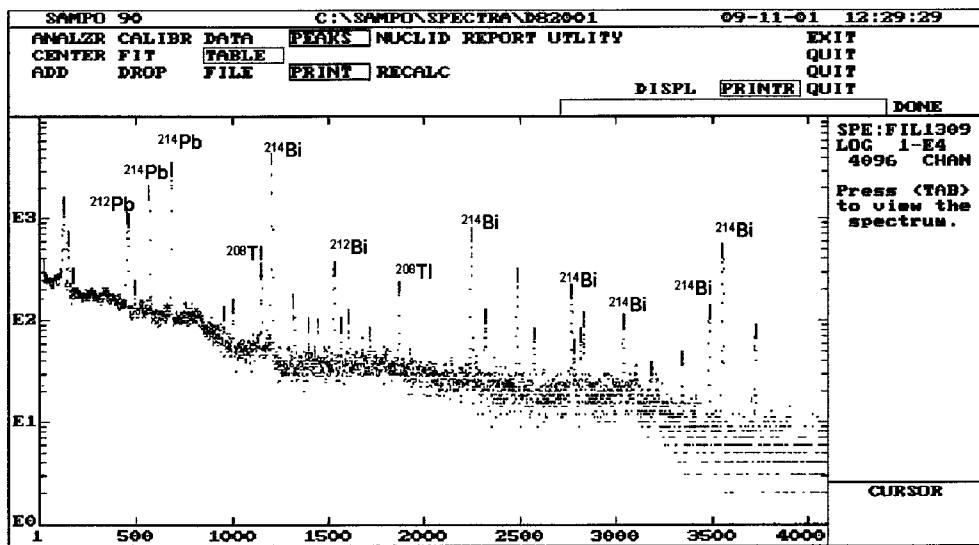


Figura 6.7 – Espectro de radiação γ obtido para uma amostra de aerossol, onde se podem observar os fotopicos correspondentes ao ^{212}Pb e ^{214}Pb .

No caso da vegetação, todas as amostras foram novamente medidas após um período de 48 horas, para averiguar da eventual existência de actividade “suportada”, ou seja, actividade em ^{214}Pb e ^{212}Pb proveniente da desintegração dos respectivos precursores gasosos que pudessem estar entre as folhas de vegetação na altura em que estas deixaram de estar expostas à atmosfera (isto é, quando foram fechadas no interior do “Marinelli”). Não foi detectada actividade “suportada” em qualquer das amostras, o que significa que a toda actividade medida é originada por deposição atmosférica.

Na Figura 6.8 é apresentado um espectro de radiação γ , representativo da generalidade dos espectros obtidos para amostras de vegetação.

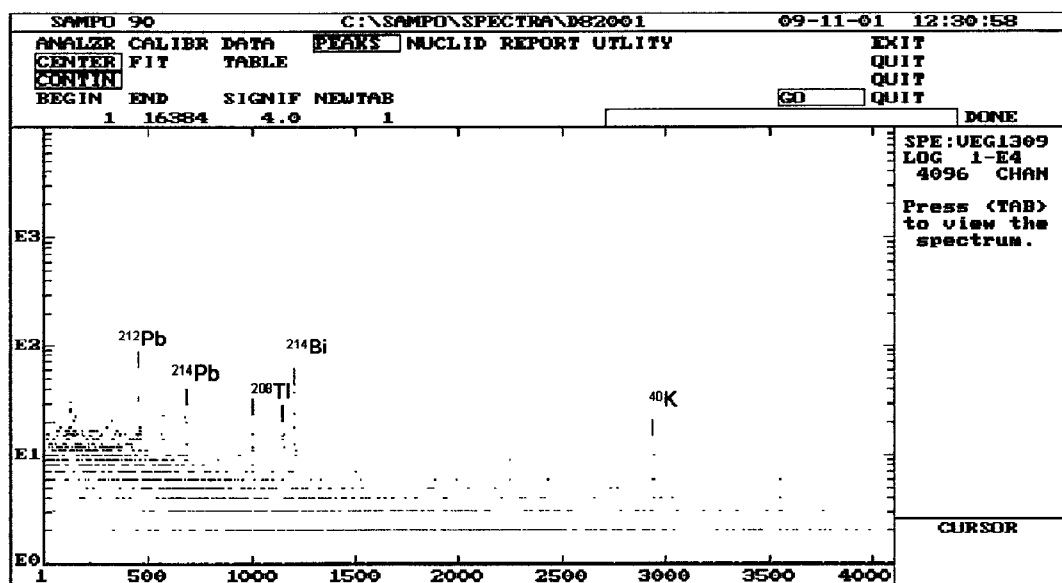


Figura 6.8 – Espectro de radiação γ obtido para uma amostra de vegetação, onde se podem observar os fotopicos correspondentes ao ^{212}Pb e ^{214}Pb .

Pretendeu-se, através deste método, obter velocidades de deposição seca para partículas submicrométricas (as distribuições por diâmetro aerodinâmico obtidas para ambos os radionuclidos comprovam que estes se associam preferencialmente a partículas submicrométricas na gama do modo de acumulação) que sejam representativas dos fluxos de transferência de radionuclidos atmosféricos para superfícies com coberto vegetal de baixo porte.

De acordo com Bondietti *et al.*, 1984, as velocidades de deposição, V_d , podem, então, ser calculadas através da seguinte relação:

$$V_d = \lambda_i (C_{rv}/C_{ra}) D_v \quad [6.2]$$

em que: λ_i é a constante de desintegração do radionuclido i (s^{-1}), C_{rv} é a actividade do radionuclido i na vegetação ($Bq\ kg^{-1}$), C_{ra} é a actividade do radionuclido i no aerossol ($Bq\ m^{-3}$) e D_v é a densidade de vegetação ($kg\ m^{-2}$). Foi determinado um valor de $D_v = 0,4\ kg\ m^{-2}$ para a vegetação e época do ano em causa.

Na Tabela 6.3 apresentam-se as actividades em ^{214}Pb e ^{212}Pb medidas em amostras de vegetação e aerossol obtidas durante o verão de 2001, bem como os correspondentes valores de velocidade de deposição, calculados através da expressão [6.2].

Observando a Tabela 6.3 verifica-se que as velocidades de deposição do ^{214}Pb são sempre superiores às velocidades de deposição do ^{212}Pb . Considerando que, de acordo com as distribuições obtidas em 6.1.1., o ^{214}Pb se associa a partículas com diâmetros ligeiramente superiores (diâmetro geométrico médio de $0,37\ \mu m$ comparativamente ao valor médio de $0,20\ \mu m$ determinado para o ^{212}Pb), esta diferença poderá, em parte, ser atribuída à dimensão das partículas.

Outra razão que explicaria as diferenças entre as velocidades de deposição obtidas para cada um dos radionuclidos, seria o filtro utilizado no amostrador de partículas apresentar, eventualmente, diferentes eficiências de retenção para o ^{214}Pb e o ^{212}Pb , o que não parece provável, pois a diferença entre o diâmetro geométrico médio dos dois radionuclidos não parece ser suficiente para justificar este efeito.

Para as elevadas velocidades de deposição obtidas para o ^{214}Pb contribui, muito provavelmente, a deposição de ^{218}Po não associado a partículas (fracção

livre), com coeficientes de difusão mais elevados, e cuja posterior desintegração contribui para o aumento da actividade de ^{214}Pb na vegetação.

Tabela 6.3 – Actividades de ^{214}Pb e ^{212}Pb medidas em amostras de vegetação e aerossol e os correspondentes valores de velocidade de deposição, V_d .

Data	^{214}Pb			^{212}Pb		
	C_{rv} (Bq kg ⁻¹)	C_{ra} (Bq m ⁻³)	V_d (cm s ⁻¹)	C_{rv} (Bq kg ⁻¹)	C_{ra} (Bq m ⁻³)	V_d (cm s ⁻¹)
21 Ago.	44,8±5,6	0,5±0,02	1,46	56,1±4,2	0,1±0,005	0,33
22 Ago.	39,5±6,0	1,2±0,04	0,58	49,3±4,1	0,3±0,010	0,14
23 Ago.	51,8±6,6	0,9±0,03	1,03	51,8±4,2	0,3±0,010	0,14
24 Ago.	27,1±5,3	3,1±0,10	0,15	19,1±2,9	0,4±0,060	0,03
27 Ago.	40,5±9,1	0,6±0,03	1,13	10,6±2,7	0,1±0,007	0,07
28 Ago.	13,4±3,5	0,2±0,01	1,05	40,9±3,4	0,1±0,010	0,53
29 Ago.	22,8±5,7	0,8±0,03	0,48	29,4±3,3	0,1±0,007	0,31
30 Ago.	43,9±9,1	1,0±0,03	0,73	28,3±3,2	0,1±0,007	0,19
31 Ago.	49,7±5,8	1,0±0,03	0,83	32,2±3,0	0,1±0,005	0,20
03 Set.	72,6±9,9	0,9±0,03	1,39	38,0±3,7	0,1±0,007	0,34
04 Set.	82,2±7,5	4,0±0,11	0,36	41,0±3,6	0,3±0,020	0,12
11 Set.	45,5±6,4	1,9±0,05	0,42	29,0±3,3	0,1±0,006	0,27
12 Set.	23,8±6,8	1,3±0,04	0,32	23,3±3,9	0,1±0,010	0,24
13 Set.	99,6±9,5	4,7±0,12	0,36	33,0±3,7	n.d.	—
14 Set.	92,1±9,4	0,5±0,02	3,47	47,6±4,5	0,1±0,005	0,33

n.d. = não detectado

Por outro lado, é interessante verificar que os valores de V_d obtidos para o ^{212}Pb apresentam menor variabilidade, comparativamente aos obtidos para o ^{214}Pb . A maior variabilidade de V_d para o ^{214}Pb poderá estar relacionada com uma resposta mais rápida deste radionuclido à variação das condições meteorológicas, o que provavelmente se deve ao seu menor período de semi-desintegração.

No entanto, os valores médios de V_d obtidos, 0,92 cm s⁻¹ para o ²¹⁴Pb e 0,23 cm s⁻¹ para o ²¹²Pb, encontram-se dentro da gama de valores publicados por outros autores (recorrendo a métodos diferentes), para velocidades de deposição de partículas submicrométricas em superfícies com coberto vegetal (Sievering, 1982; Bondietti *et al.*, 1984; Wesely *et al.*, 1985; Wyers & Veltkamp, 1997).

As vantagens deste método (comparativamente a outros métodos referidos em 4.1) são:

- (1) as partículas e respectivos fluxos de deposição são naturais, não se verificando interferências atribuíveis à utilização de colectores artificiais;
- (2) inexistência de “contaminações” por via húmida, devido aos curtos períodos de semi-desintegração dos radionuclídeos utilizados;
- (3) as determinações podem ser efectuadas em diferentes condições atmosféricas e em qualquer altura (excepto na presença de precipitação);
- (4) não é necessário proceder a uma preparação complexa da amostra ou a métodos radioquímicos, uma vez que os radionuclídeos seleccionados podem ser medidos por espectrometria γ ;
- (5) as amostras são medidas directamente não sendo necessário recorrer à lavagem foliar, o que geralmente implica perdas devido à forte aderência das partículas à superfície das folhas;
- (6) o método analítico utilizado, a espectrometria γ , não é um método destrutivo, pelo que as amostras poderão ser posteriormente utilizadas para outro tipo de determinações.

6.2.2. Fluxos de Deposição Húmida

Os processos de deposição por via húmida constituem uma importante forma de remoção dos constituintes associados ao aerossol atmosférico, promovendo a sua transferência para a superfície terrestre. O ⁷Be e o ²¹⁰Pb, devido ao facto de se associarem a partículas no modo de acumulação, são eficazmente

removidos da atmosfera através desta via (Papastefanou & Ioannidou, 1991; Ishikawa *et al.*, 1995; Caillet *et al.*, 2001).

Entre 1999 e 2001 foram recolhidas amostras de água da chuva com o objectivo de determinar a sua concentração em ^7Be e ^{210}Pb (Tabela 6.4) e estimar os correspondentes fluxos de deposição. Uma vez que se pretendia determinar somente fluxos de deposição por via húmida, procurou-se utilizar apenas as amostras em que ocorreu precipitação durante todo o período de amostragem. De qualquer maneira, será mais correcto considerar os fluxos calculados como fluxos de deposição total. Foram utilizados para o efeito colectores com uma área de recolha de 1 m^2 , colocados a 1 m de altura do solo, sendo as amostras medidas por espectrometria γ e preparadas de acordo com os procedimentos descritos em 5.3.3..

Tabela 6.4 – Actividades de ^7Be e ^{210}Pb em amostras de água da chuva.

Data	Volume total recolhido (l)	Actividade específica (Bq l^{-1})	
		^7Be	^{210}Pb
09/12/1999	1	$4,4\pm 0,4$	$0,8\pm 0,2$
14/12/1999	0,8	$6,5\pm 1,3$	$1,9\pm 0,7$
13/01/2000	1	$5,5\pm 0,7$	$3,0\pm 0,5$
27/04/2000	0,48	$7,3\pm 1,4$	n.d.
03/05/2000	1	$5,8\pm 0,8$	$0,9\pm 0,3$
17/10/2000	8	$0,9\pm 0,1$	$0,1\pm 0,05$
30/10/2000	3	$1,9\pm 0,3$	n.d.
02/11/2000	8	$2,1\pm 0,2$	n.d.
22/11/2000	32	$1,5\pm 0,1$	$0,04\pm 0,01$
05/12/2000	16	$2,4\pm 0,2$	$0,08\pm 0,01$
07/12/2000	10	$1,8\pm 0,3$	n.d.
27/12/2000	42	$4,3\pm 0,3$	$0,03\pm 0,01$
08/01/2001	42	$12,3\pm 0,6$	$0,5\pm 0,02$
14/02/2001	42	$4,8\pm 0,3$	$0,2\pm 0,02$
06/03/2001	42	$3,3\pm 0,2$	$0,04\pm 0,01$

n.d. = não detectado

Os fluxos de deposição, estimados a partir dos diferentes episódios de precipitação, apresentam grandes variações para o ^7Be , entre 3,5 e 517 Bq m^{-2} , com um valor médio de 82 Bq m^{-2} . No caso do ^{210}Pb , os fluxos variaram entre 0,8 e 21 Bq m^{-2} , com um valor médio de 4 Bq m^{-2} .

Os coeficientes de correlação obtidos entre a taxa de precipitação e os fluxos de deposição para cada um dos radionuclídeos são mais elevados no caso do ^7Be ($r=0,78$ comparativamente ao coeficiente de correlação de $r=0,55$ obtido para o ^{210}Pb). Estes resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente por Olsen *et al.* (1985) e por Caillet *et al.* (2001) e devem-se, provavelmente, à maior contribuição da deposição seca no caso do ^{210}Pb , uma vez que este radionuclídeo se encontra associado a partículas de diâmetros ligeiramente superiores (diâmetro geométrico médio de 0,72 μm , comparativamente ao valor de 0,50 μm para o ^7Be , de acordo com os resultados obtidos em 6.1.2.).

Ao correlacionar os fluxos de deposição de ^7Be com os fluxos de deposição de ^{210}Pb obteve-se um coeficiente de correlação mais elevado ($r=0,92$), sugerindo que a deposição de ambos os radionuclídeos é controlada pelos mesmos processos, o que, aliás, está de acordo com os resultados obtidos por Baskaran *et al.* (1993) e Baskaran (1995).

É interessante verificar que a razão da actividade $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$, nas diferentes amostras de água da chuva, apresenta grandes variações (entre 1,8 e 143), ocorrendo os valores mais baixos nos períodos de menor precipitação. Este comportamento pode ser interpretado como resultado da maior contribuição de partículas originárias do solo, enriquecidas em ^{210}Pb , durante os períodos com taxas de precipitação mais baixas. Para além disso, poderá também resultar da diferença nas distribuições verticais destes dois radionuclídeos na baixa troposfera (Caillet *et al.*, 2001).

6.3. INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE TRANSPORTE E ORIGEM DAS MASSAS DE AR NOS NÍVEIS LOCAIS DE RADIOACTIVIDADE ATMOSFÉRICA

6.3.1. Variação do Índice de Carga Radioactiva

Entre Maio de 2000 e Julho de 2001, foi efectuada a amostragem de aerossol, com periodicidade semanal (correspondendo a volumes da ar de cerca de 100 000 m³ por amostra), recorrendo a uma estação fixa do tipo ASS-500 (descrita em 5.1.3), e tendo por objectivo a determinação simultânea, por espectrometria γ em detector de poço, de ^7Be e ^{210}Pb (Figura 6.9).

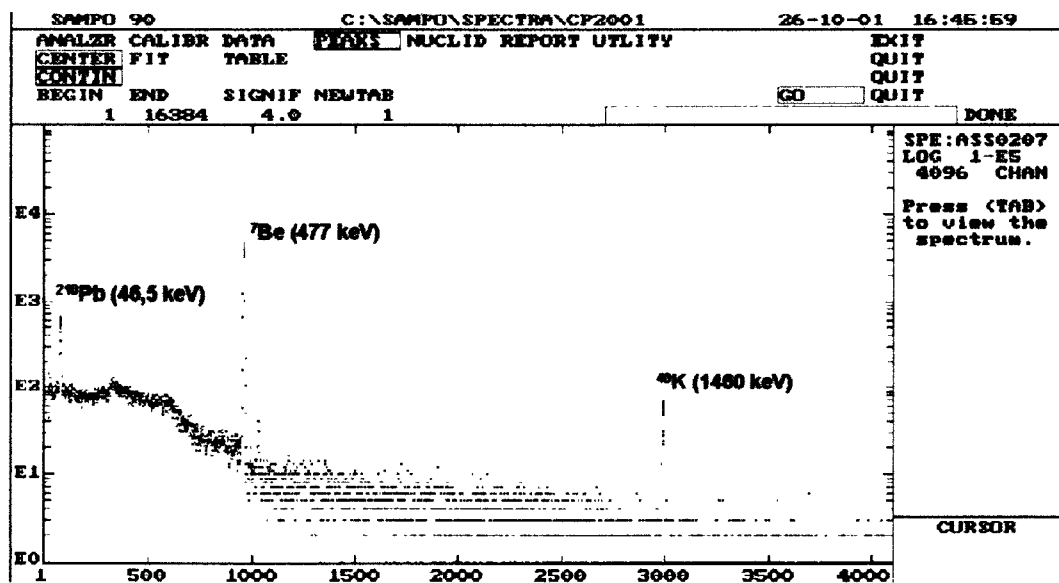


Figura 6.9 – Espectro típico de uma amostra de aerossol, após desintegração dos radionuclidos de vida curta, mostrando os fotopicos do ^{210}Pb e do ^7Be em 46,5 keV e 477 keV, respectivamente.

Na Figura 6.10 é apresentada a variação das concentrações no ar de ambos os radionuclidos durante o período referido.

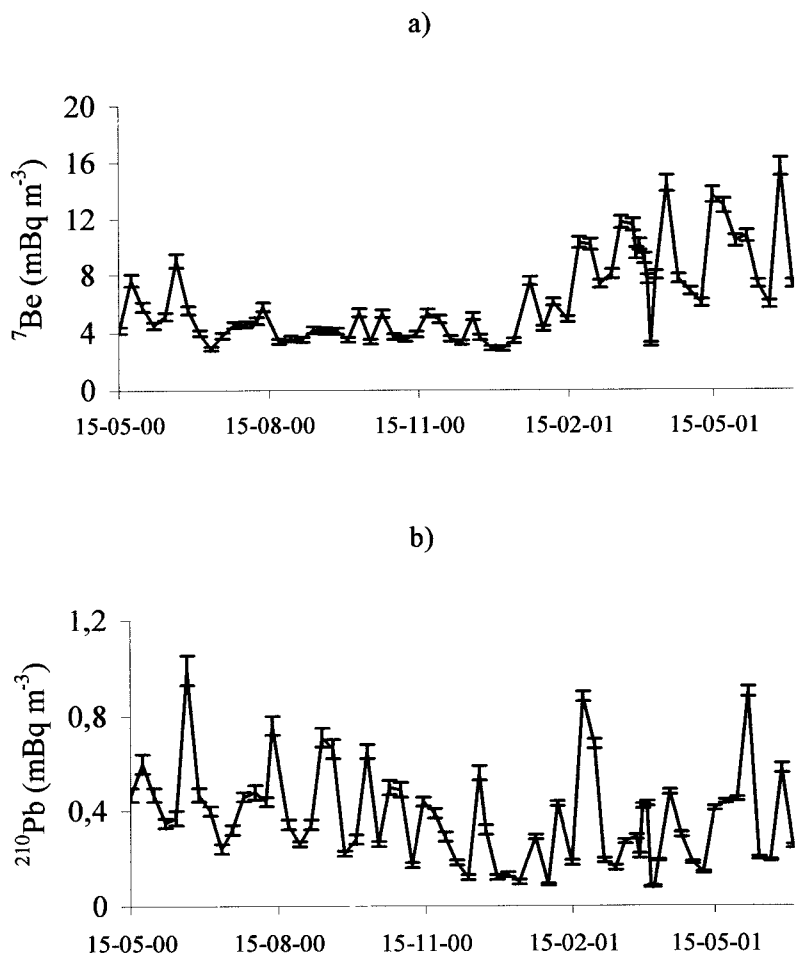


Figura 6.10 – Variação das concentrações no ar de: a) ${}^7\text{Be}$ e b) ${}^{210}\text{Pb}$.

Considerando que o ${}^7\text{Be}$ e o ${}^{210}\text{Pb}$ atmosféricos têm origens distintas, a determinação da sua actividade em amostras de aerossol fornece importantes informações acerca da origem das massas de ar que os transportam. A variação das actividades relativas destes dois radionuclidos depende, fundamentalmente, de dois factores: a altitude a que a massa de ar é transportada e a importância das influências continentais.

De acordo com estes pressupostos, massas de ar provenientes da alta troposfera (ou eventualmente com algum contributo estratosférico) apresentarão uma actividade relativa mais elevada em ${}^7\text{Be}$ comparativamente a massas de ar que tenham estado em contacto com superfícies continentais, que serão

enriquecidas em ^{210}Pb . Enquanto que o nível de actividade conjunta destes dois radionuclidos é dependente dos processos de remoção por via húmida, a sua concentração relativa, ou mais concretamente a razão da actividade $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$, será pouco afectada por estes processos, uma vez que estes isótopos apresentam distribuições por diâmetro aerodinâmico semelhantes, sendo igualmente afectados pela precipitação.

Resumindo, pode-se afirmar que a abundância relativa ou a razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ em conjugação com o nível da sua actividade combinada, podem funcionar como bons indicadores da origem e transporte das massas de ar e da influência da remoção por via húmida.

De forma a poder relacionar a variação das concentrações de ambos os radionuclidos com a origem das massas de ar que os transportam, de acordo com os pressupostos anteriormente referidos, foi calculado um índice de carga radioactiva, ICR , como forma de quantificação da actividade combinada dos dois radionuclidos (segundo Arimoto *et al.*, 1999), a partir da soma das actividades em ^7Be e ^{210}Pb , normalizadas pelas respectivas médias e desvios padrão:

$$ICR = \frac{AN_{\text{Be-7}} + AN_{\text{Pb-210}}}{2} \quad \text{Eq. [6.3]}$$

em que:

$$AN_{\text{Be-7}} = \frac{a_{\text{Be-7}} - \bar{a}_{\text{Be-7}}}{dp_{\text{Be-7}}} \quad \text{Eq. [6.4]}$$

e

$$AN_{\text{Pb-210}} = \frac{a_{\text{Pb-210}} - \bar{a}_{\text{Pb-210}}}{dp_{\text{Pb-210}}} \quad \text{Eq. [6.5]}$$

representando AN a actividade normalizada, a a actividade na amostra, \bar{a} a actividade média e dp o desvio padrão.

Na Figura 6.11 apresenta-se a variação do índice de carga radioactiva, conjuntamente com a variação da precipitação. Verifica-se que os mais baixos valores de ICR ocorrem, precisamente, nos períodos de mais elevada precipitação, registados durante os meses de Novembro e Dezembro de 2000 e em Janeiro de

2001. Estes resultados confirmam o pressuposto de que a actividade combinada dos dois radionuclídeos é afectada pelos processos de remoção por via húmida. A razão da actividade ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}$ variou, no mesmo período entre 6 e 47 (com um valor médio de 20), embora, conforme previsto, de forma independente da precipitação, o que confirma que este processo remove, tanto o ${}^7\text{Be}$ como o ${}^{210}\text{Pb}$ com eficiências idênticas.

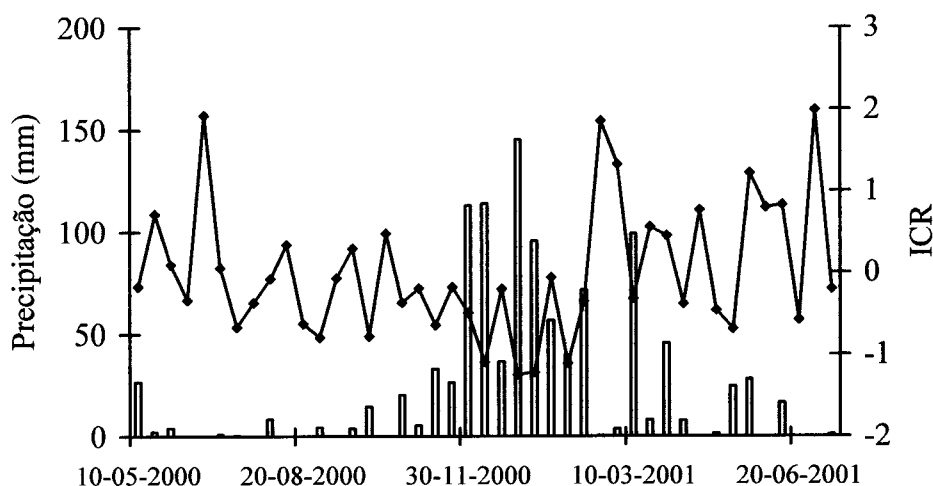


Figura 6.11 – Relação entre o índice de carga radioactiva, *ICR*, e a quantidade de precipitação (mm).

Os maiores índices de carga radioactiva registaram-se nas amostragens efectuadas nos períodos entre 12 e 19 de Junho de 2000, entre 14 e 21 de Fevereiro de 2001 e entre 18 e 25 de Junho de 2001.

No primeiro caso, em simultâneo com o pico no valor do *ICR*, registou-se uma maior abundância relativa em ${}^{210}\text{Pb}$ (${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb} = 9$), o que sugere uma forte influência continental durante o percurso das massas de ar que transportaram as partículas de aerossol até ao local de amostragem. As trajectórias apresentadas na Figura 6.12 confirmam estas conclusões, mostrando que, ao longo do período de amostragem, as massas de ar se deslocaram sobre França, Espanha e Portugal, sendo, por isso, enriquecidas em ${}^{210}\text{Pb}$.

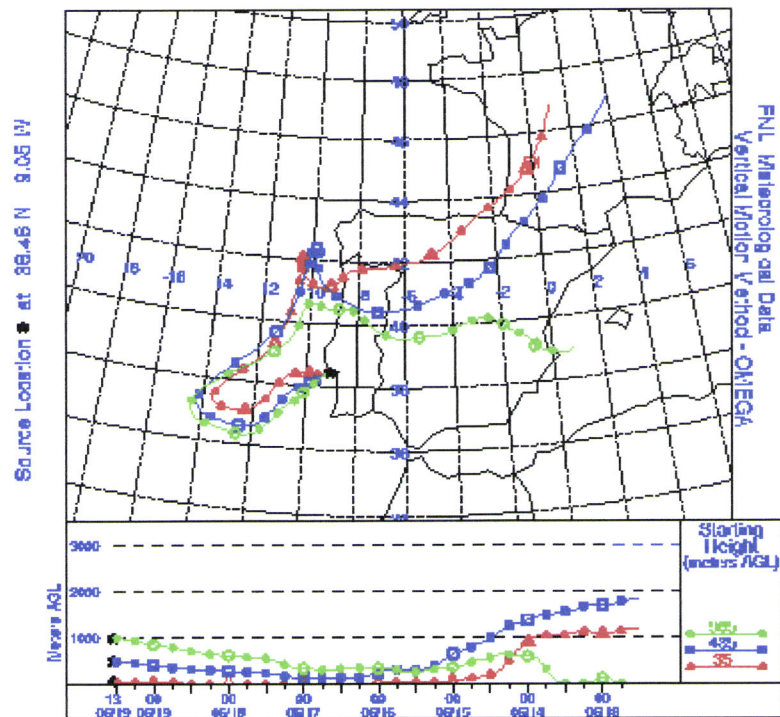


Figura 6.12 – Trajectórias percorridas pela massa de ar que alcançaram a estação de amostragem em 19/06/2000. Foram consideradas três altitudes acima do nível médio do mar: 50 m, representada a vermelho; 500 m, representada a azul; 1000 m, representada a verde. (Simulações efectuadas recorrendo à versão 4.0 do modelo HYSPLIT do NOAA Air Resources Laboratory).

O pico de *ICR* registado entre 14 e 21 de Fevereiro de 2001, também neste caso associado a uma maior abundância relativa de ^{210}Pb ($^7\text{Be}/^{210}\text{Pb} = 12$), sugerindo, portanto, forte influência continental, revelou-se muito interessante. Segundo a análise das trajectórias para esse período (Figura 6.13), confirma-se a influência continental, uma vez que a estação de amostragem se encontra sob a influência conjunta de massas de ar provenientes da Europa e do norte de África. Precisamente durante este período, é possível observar, através de imagens de satélite, a deslocação, em direcção à Europa, de uma nuvem de aerossóis proveniente do deserto do Saara.

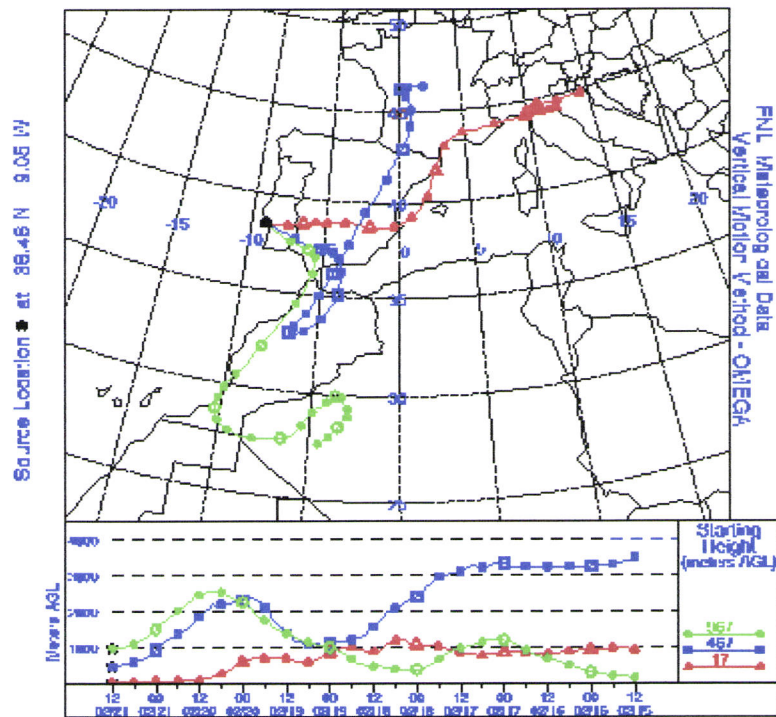


Figura 6.13 – Trajetórias percorridas pelas massa de ar que alcançaram a estação de amostragem em 21/02/2001, onde se pode observar que as parcelas de ar representadas a vermelho (50 m) e azul (500 m) têm origem no continente Europeu e a parcela de ar representada a verde (1000 m) tem proveniência do norte de África.

Outro facto a registar é a ocorrência de acentuado movimento vertical ao longo do percurso das massas de ar desde a sua origem até ao local de amostragem, promovendo a mistura nas diversas camadas da atmosfera (Figura 6.14).

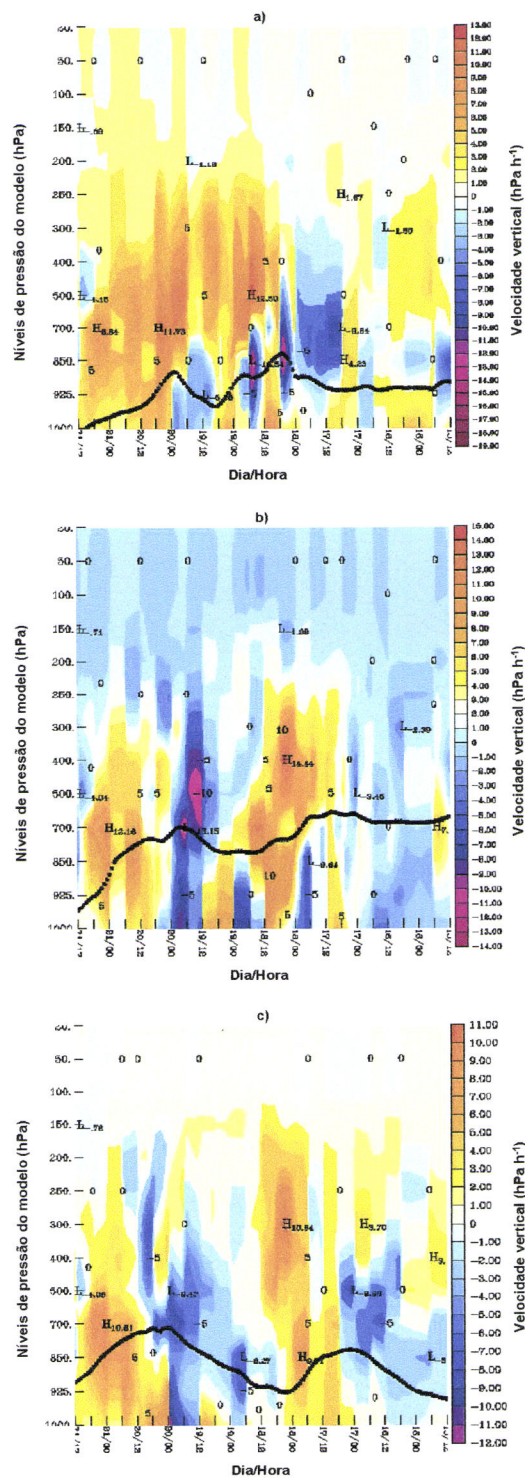


Figura 6.14 – Movimento vertical das parcelas de ar correspondentes às três trajectórias apresentadas na Figura 6.12: a) trajectória 1 (50 m); b) trajectória 2 (500 m); c) trajectória 3 (1000 m).

No caso da amostragem efectuada entre 18 e 25 de Junho de 2001 (o terceiro pico a destacar-se no gráfico da Figura 6.11), o aumento do índice de carga radioactiva deve-se, contrariamente ao observado para os outros dois picos, ao aumento da concentração em ^7Be ($15,7 \text{ mBq m}^{-3}$, em comparação com um valor médio de $6,4 \text{ mBq m}^{-3}$). Também contrariamente aos casos anteriores, o valor da razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb} = 27$ é mais elevado, sugerindo fraca influência continental, o que é confirmado pelas trajectórias apresentadas na Figura 6.15, onde se pode observar que todo o percurso das massas de ar é efectuado sobre o Atlântico.

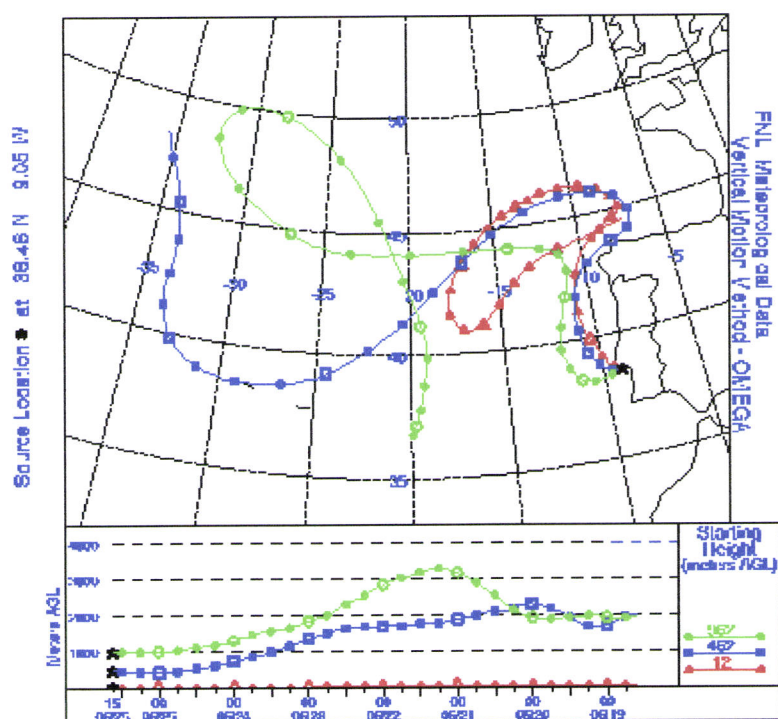


Figura 6.15 – Trajectórias percorridas pelas massa de ar que alcançaram a estação de amostragem em 25/06/2001, mostrando o percurso efectuado sobre o oceano Atlântico.

O aumento da concentração em ^7Be pode ser explicado pelo movimento descendente das massas de ar correspondentes às trajectórias representadas a azul e a verde, provenientes de camadas mais altas da atmosfera e, consequentemente, enriquecidas em ^7Be .

Nos meses de Abril e Maio de 2001, registou-se uma maior abundância relativa em ^7Be , com a razão da actividade $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ a variar entre 29 e 43. Estas situações ocorreram associadas a movimentos verticais marcadamente descendentes durante todo o percurso das massas de ar, possibilitando o transferência, para as camadas mais baixas da atmosfera, de ar enriquecido em ^7Be (Figura 6.16).

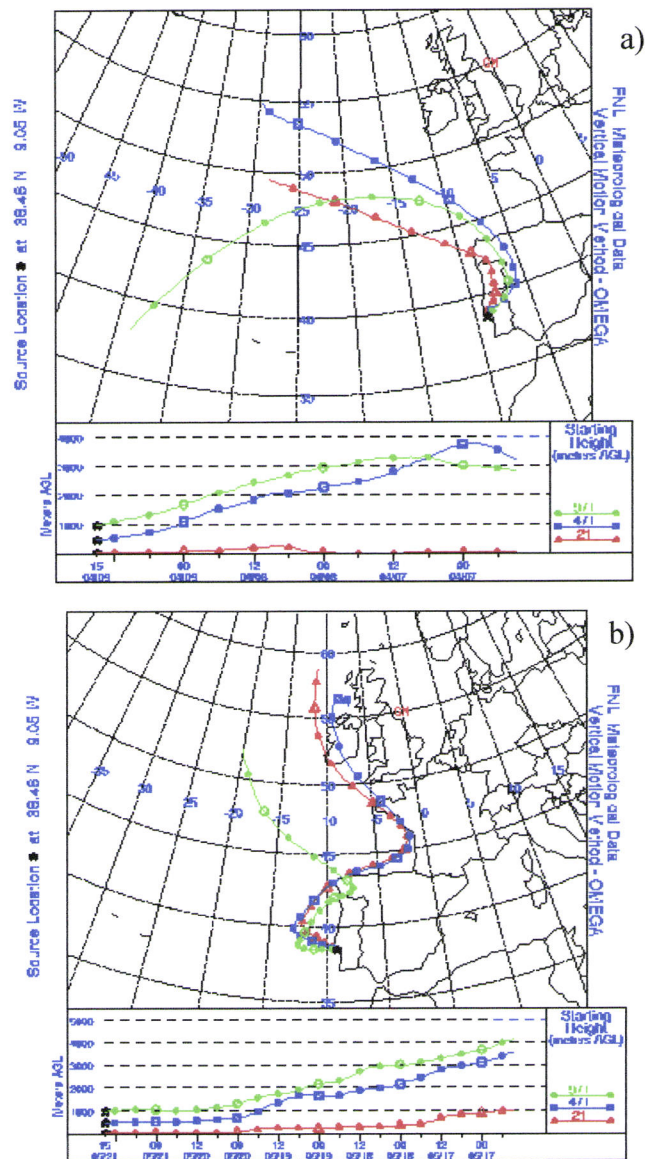


Figura 6.16 – Exemplo de duas situações com ocorrência de movimentos predominantemente descendentes das massas de ar durante o seu percurso: a) Abril de 2001; b) Maio de 2001.

Na Figura 6.17 encontra-se representado o movimento vertical das massas de ar ao longo do seu percurso até ao local de amostragem, sendo particularmente visível o movimento marcadamente descendente a que foram submetidas as massas de ar durante os períodos referidos.

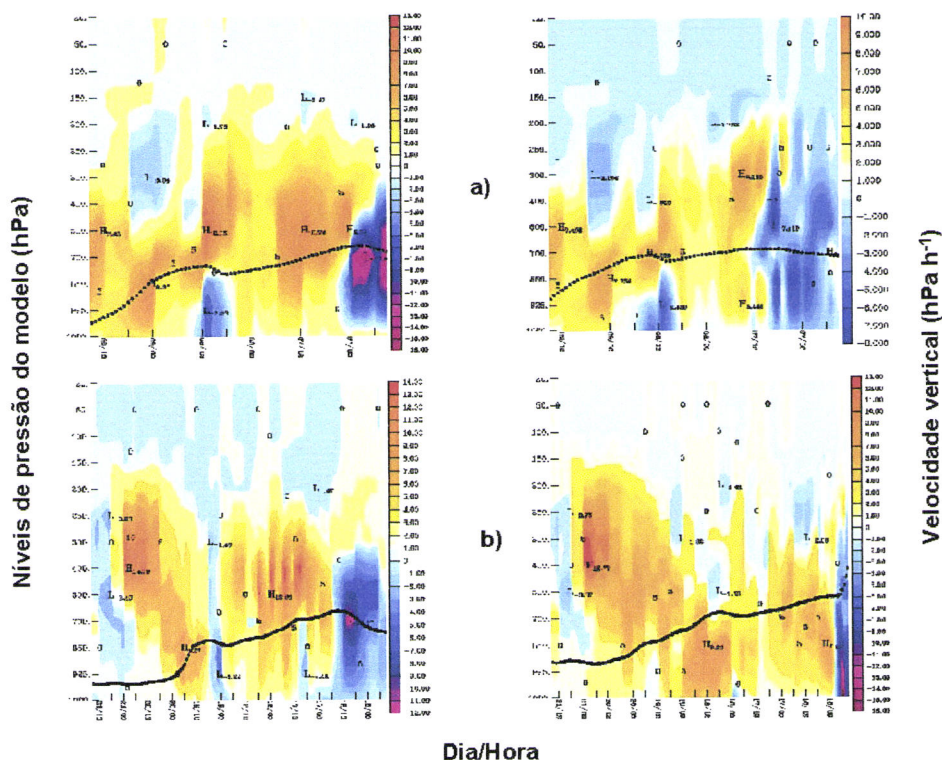


Figura 6.17 – Movimento vertical das parcelas de ar correspondentes às trajectórias dos 500 m e 1000 m e relativas a dois períodos de amostragem onde foi detectada uma maior abundância relativa em ^7Be : a) Abril de 2001; b) Maio de 2001.

Os resultados apresentados mostram que as actividades de ^7Be e ^{210}Pb em amostras de aerossol podem ser de grande utilidade para o conhecimento da origem e movimento das massas de ar que transportam esses mesmos aerossóis, nomeadamente a importância das influências continentais ao longo do transporte e a eventual contribuição de camadas mais elevadas da atmosfera. A utilização conjunta da razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$, como indicadora das influências continentais, e da

actividade combinada destes dois radionuclídeos, através de um índice de carga sensível à remoção por via húmida, facilita a interpretação dos resultados.

6.3.2. Fluxos de deposição seca

O fluxo de deposição seca, para um determinado constituinte do aerossol, pode ser calculado através do produto da sua concentração atmosférica pela velocidade de deposição seca das partículas a que se encontra associado:

$$F = C_a V_d \quad \text{Eq. [6.6]}$$

sendo:

F o fluxo de deposição seca ($\text{mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$);

C_a a concentração no ar (mBq m^{-3});

V_d a velocidade de deposição seca (m s^{-1}).

A velocidade de deposição seca é dependente da distribuição das partículas por diâmetro aerodinâmico. Desta forma, os fluxos de deposição seca foram estimados utilizando as velocidades de deposição calculadas em 6.2.1. e as concentrações de ^7Be e ^{210}Pb apresentadas na Figura 6.10 (calculadas com base em amostragens integradas ao longo de períodos de uma semana).

Considerando que o ^{210}Pb se encontra associado, em média, a partículas com diâmetros aerodinâmicos ligeiramente superiores (de acordo com os resultados obtidos em 6.1.2.), foram utilizadas velocidades de deposição diferentes. No caso do ^{210}Pb , foi usado o valor médio de V_d ($0,92 \text{ cm s}^{-1}$) calculado através da utilização de ^{214}Pb como traçador, enquanto que no caso do ^7Be foi utilizado o valor médio de V_d ($0,23 \text{ cm s}^{-1}$) obtido para o ^{212}Pb .

Os fluxos de deposição seca variaram entre $0,007$ e $0,036 \text{ mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (com uma média de $0,015 \text{ mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$) para o ^7Be e entre $0,001$ e $0,009 \text{ mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (com um valor médio de $0,003 \text{ mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$) no caso do ^{210}Pb .

Verifica-se a ocorrência de variação sazonal no caso do ^7Be , com médias mais elevadas na Primavera ($0,019 \text{ mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$) e no Inverno ($0,015 \text{ mBq m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

relativamente aos valores médios para o Verão ($0,012 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e para o Outono ($0,010 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Os fluxos de ^{210}Pb não apresentam variação sazonal, tendo-se obtido um valor médio de $0,003 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a Primavera, Outono e Inverno e um fluxo médio de $0,004 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o período de Verão.

Os valores apresentados traduzem uma importante contribuição da deposição por via seca para a remoção de ^7Be e ^{210}Pb da atmosfera. Se considerarmos velocidades de deposição constantes ao longo do dia, podem ser estimados fluxos de deposição diários (para a Primavera, por exemplo) da ordem dos 1642 mBq m^{-2} , no caso do ^7Be , e da ordem dos 259 mBq m^{-2} , para o ^{210}Pb .

7. CONCLUSÕES

Todas as amostragens foram efectuadas nas instalações do Instituto Tecnológico e Nuclear, em Sacavém, entre 1999 e 2001. O principal equipamento de amostragem consistiu num amostrador de partículas de alto volume, com um impactor em cascata associado (para recolha fraccionada de aerossol), e numa estação fixa de amostragem em contínuo (onde se procedeu à mudança semanal dos filtros) com um caudal de cerca de $800 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (correspondendo a um volume de ar aspirado superior a 100000 m^3 por semana). A actividade das amostras foi medida por espectrometria γ , recorrendo a detectores de Germânio hiperpuro.

Os radionuclidos seleccionados para este estudo (^7Be , ^{210}Pb , ^{214}Pb e ^{212}Pb), todos eles emissores γ , revelaram-se bons traçadores naturais dos diversos processos atmosféricos, por um lado devido ao facto de apresentarem origens distintas (o ^7Be é cosmogénico, enquanto que os outros radionuclidos referidos têm origem terrestre) e, por outro, devido à diversidade dos seus períodos de semi-desintegração, o que permitiu uma utilização distinta consoante o objectivo pretendido.

A distribuição da actividade em função do diâmetro aerodinâmico revelou que todos os radionuclidos estudados se encontram associados a partículas submicrométricas na região do modo de acumulação, apresentando distribuições unimodais. No entanto, algumas diferenças podem ser evidenciadas. O ^{214}Pb e o ^{212}Pb (descendentes de vida curta do ^{222}Rn e do ^{220}Rn , respectivamente) são os que apresentam diâmetros aerodinâmicos médios mais baixos, $0,37 \mu\text{m}$ no caso do ^{214}Pb e $0,20 \mu\text{m}$ no caso do ^{212}Pb . Em média, 88% da actividade em ^{212}Pb e 79% da actividade em ^{214}Pb encontra-se associada a partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a $0,95 \mu\text{m}$. O ligeiro desvio do ^{214}Pb para diâmetros mais elevados foi atribuído ao movimento de recuo provocado pela desintegração α do ^{218}Po , progenitor directo do ^{214}Pb , aquando da sua formação. O ^{218}Po (com um período de semi-desintegração de 3,05 minutos), após ser formado na atmosfera, tem tempo suficiente para interagir com as partículas de aerossol antes de se

desintegrar para formar ^{214}Pb . Se, na altura da sua desintegração, o ^{218}Po se encontrar adsorvido na superfície de uma partícula de aerossol, o átomo de ^{214}Pb formado sofre um movimento de recuo, devido à energia associada à emissão de uma partícula α , movimento esse que é suficiente para o libertar da partícula de aerossol. A probabilidade de ocorrência deste efeito será tanto maior quanto menor for o diâmetro da partícula em causa, provocando a depleção de ^{214}Pb das partículas de menores dimensões. O referido efeito não se verifica no caso do ^{212}Pb , uma vez que o seu progenitor directo, o ^{216}Po (com um período de semi-desintegração de 0,15 segundos), tem uma existência demasiado efémera para se associar às partículas de aerossol antes de se desintegrar para formar ^{212}Pb .

O ^7Be e o ^{210}Pb , com períodos de semi-desintegração mais longos (53,6 dias e 22,3 anos, respectivamente) apresentam diâmetros geométricos médios mais elevados, $0,50\ \mu\text{m}$ para o ^7Be e $0,72\ \mu\text{m}$ para o ^{210}Pb , o que se deve a uma interacção mais prolongada com as partículas de aerossol, participando nos processos de transformação a que estas se encontram sujeitas durante a sua permanência na atmosfera. Apesar das diferentes origens (o ^7Be tem origem cósmica enquanto que o ^{210}Pb tem origem terrestre), ambos os radionuclidos apresentam distribuições por diâmetro aerodinâmico semelhantes. De acordo com os resultados obtidos, a ocorrência de fenómenos de resuspensão e a influência de massas de ar com origem continental provocam alterações nas distribuições da actividade do ^{210}Pb , podendo estas passar a exibir um carácter bimodal, com um máximo na região das partículas submicrométricas ($0,49\ \mu\text{m} \leq d_{ae} \leq 0,95\ \mu\text{m}$) e outro na região das partículas grandes ($1,5\ \mu\text{m} \leq d_{ae} \leq 3,0\ \mu\text{m}$).

No caso do ^7Be , os diâmetros geométricos médios apresentam uma variação sazonal, registando-se os valores mais elevados durante a Primavera (com uma média de $0,61\ \mu\text{m}$), comparativamente aos valores médios de $0,48\ \mu\text{m}$, $0,49\ \mu\text{m}$ e $0,41\ \mu\text{m}$ obtidos, respectivamente, para os períodos de Verão, Outono e Inverno. O significativo aumento do diâmetro geométrico médio do ^7Be durante a Primavera poderá estar relacionado com a injeção temporária, na troposfera, de aerossol estratosférico enriquecido em ^7Be , ou simplesmente, com a ocorrência de

um movimento vertical das massas de ar, preferencialmente descendente, durante este período do ano.

As estimativas do tempo médio de residência do aerossol na baixa atmosfera, para o local em estudo, foram efectuadas com base nas distribuições da actividade de ^7Be por diâmetro aerodinâmico. Os tempos médios de residência obtidos, 4,5 dias e 16,1 dias, consoante a taxa de crescimento considerada, encontram-se dentro da gama de valores referidos por outros autores recorrendo a diferentes métodos.

A determinação de velocidades de deposição seca foi efectuada recorrendo aos descendentes de vida curta do ^{222}Rn e ^{220}Rn . A presença de ^{214}Pb e ^{212}Pb na vegetação é originada pela deposição atmosférica das partículas a que estes radionuclidos estão associados. Desta forma, a sua transferência para superfícies vegetativas, por deposição seca, pode ser avaliada relacionando a actividade desses radionuclidos na vegetação com a sua actividade no ar. Os curtos períodos de semi-desintegração do ^{214}Pb e do ^{212}Pb (26,8 minutos e 10,6 horas, respectivamente), e o facto de se associarem à fracção fina do aerossol, torna-os particularmente adequados como traçadores naturais para fenómenos de deposição seca na gama das partículas submicrométricas. Através deste método foi possível estimar velocidades de deposição médias de $0,92 \text{ cm s}^{-1}$ para o ^{214}Pb e de $0,23 \text{ cm s}^{-1}$ para o ^{212}Pb . Estes valores são representativos das velocidades de deposição local, em superfícies com coberto vegetal rasteiro.

Utilizando as velocidades de deposição médias determinadas para o local, foram calculados os fluxos de deposição seca para o ^7Be e o ^{210}Pb com base nas concentrações médias mensais destes dois radionuclidos. Os resultados obtidos revelam a existência de variação sazonal no caso do ^7Be , registando-se os fluxos de deposição mais elevados durante a Primavera (valor médio de $0,019 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e os mais baixos durante o Outono (valor médio de $0,010 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). No caso do ^{210}Pb , os fluxos de deposição seca não apresentam variações sazonais, tendo-se obtido um valor médio de $0,003 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nos

meses de Primavera, Outono e Inverno e um valor médio de $0,004 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o período de Verão.

Os fluxos de deposição húmida estimados a partir da concentração de ^7Be e ^{210}Pb em amostras de água da chuva, resultaram em valores médios de 82 Bq m^{-2} para o ^7Be e 4 Bq m^{-2} para o ^{210}Pb (calculados com base nos diferentes episódios de precipitação amostrados e não em valores mensais). O elevado coeficiente de correlação ($r=0,92$) obtido entre os fluxos de deposição de ^7Be e os fluxos de deposição de ^{210}Pb , sugere que, apesar das diferentes origens, a deposição de ambos os radionuclidos é controlada pelos mesmos processos e que estes apresentam sensibilidades idênticas relativamente à deposição por via húmida. O facto de ambos os radionuclidos apresentarem distribuições de actividade por diâmetro aerodinâmico semelhantes reforça estas conclusões.

Com o objectivo de avaliar a importância das influências exteriores na variação dos níveis locais de radioactividade atmosférica, foram efectuadas medidas da actividade de ^7Be e ^{210}Pb em amostras de aerossol. Para uma correcta interpretação dos resultados, foi utilizada a razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ (como indicadora da importância das influências continentais) em conjugação com a actividade combinada de ambos os radionuclidos, na forma de um índice de carga radioactiva (construído com base nas actividades normalizadas de ^7Be e ^{210}Pb), sensível ao efeito da deposição por via húmida. Os resultados demonstram uma clara influência dos processos de transporte e origem das massas de ar nos níveis da radioactividade atmosférica no local em estudo.

Assim, verificou-se que os mais baixos valores do índice de carga radioactiva ocorreram associados às mais elevadas quantidades de precipitação, indicando que os processos de deposição por via húmida são eficazes na remoção de partículas atmosféricas na gama de diâmetros associadas ao modo de acumulação (onde se encontra a maior percentagem da actividade em ^7Be e ^{210}Pb).

Durante os períodos de maior abundância relativa em ^{210}Pb (ou seja, para valores da razão da actividade no ar $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ baixos), as massas de ar deslocaram-se preferencialmente ao longo do continente Europeu até atingirem a

estação de amostragem (o que foi comprovado através do cálculo das respectivas trajectórias), sendo enriquecidas em ^{210}Pb , em resultado da exalação de ^{222}Rn através da superfície do solo e da sua dispersão na atmosfera. Num dos casos, em que ocorreu um elevado índice de carga radioactiva associado a uma maior abundância relativa em ^{210}Pb , foi possível verificar que, durante o período de amostragem, a estação esteve sob a influência conjunta de massas de ar provenientes do norte de África e da Europa.

Os valores mais elevados da razão $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$, indicando uma maior abundância relativa em ^7Be , ocorreram associados a movimentos verticais descendentes durante todo o percurso das massas de ar até à estação de amostragem, o que permitiu a transferência, para as camadas mais baixas da troposfera, de aerossol enriquecido em ^7Be .

Todas as determinações de velocidades de deposição seca foram efectuadas durante os meses de Verão e no período diurno. Futuramente, seria interessante que estas medidas fossem alargadas ao período nocturno e efectuadas ao longo do ano (uma vez que a altura do coberto vegetal também varia ao longo do ano e, conseqüentemente a rugosidade do terreno), abrangendo uma gama variada de condições atmosféricas. A principal explicação apresentada para as maiores velocidades de deposição seca obtidas para o ^{214}Pb , para além do maior diâmetro geométrico médio das partículas a que este radionuclido se encontra associado, comparativamente às obtidas para o ^{212}Pb , foi a possível influência da fracção não associada a partículas, com coeficientes de difusão mais elevados. Esta teoria deveria ser futuramente testada, através da determinação exacta da actividade correspondente à fracção livre e da sua importância para o aumento das velocidades de deposição seca estimadas através do método utilizado.

Relativamente à deposição húmida, uma diferente estratégia de amostragem, mais virada para o estudo de episódios individuais de precipitação, deveria ser experimentada futuramente. A vantagem deste tipo de abordagem seria uma melhor apreensão da importância relativa dos diferentes mecanismos envolvidos na remoção dos constituintes do aerossol por via húmida, nomeadamente a

remoção no interior das nuvens e a remoção por arrastamento abaixo do nível das nuvens.

O conhecimento da distribuição vertical das concentrações dos constituintes radioactivos do aerossol e a variação, em altitude, das suas distribuições por diâmetro aerodinâmico é, ainda, muito limitado. A possibilidade de efectuar este tipo de medidas em diferentes camadas da atmosfera seria de todo o interesse para a identificação da origem de massas de ar e para a melhor compreensão dos complexos mecanismos envolvidos na deposição húmida do aerossol radioactivo, quer ao nível das transformações que ocorrem no interior das nuvens, quer ao nível dos processos de arrastamento durante a ocorrência de precipitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aarkrog, A., 1988: The radiological impact of the Chernobyl debris compared with that from nuclear weapons fallout, *J. Environ. Radioactivity*, **6**, 151-162.
- Aldahan, A., Possnert, G., Vintersved, I., 2001: Atmospheric interactions at northern high latitudes from weekly Be-isotopes in surface air, *Applied Radiation and Isotopes*, **54**, 345-353.
- Allen, A.G., Harrison, R.M., Nicholson, K.W., 1991: Dry deposition of fine aerosol to a short grass surface, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, **12**, 2671-2676.
- Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 1999: The organic composition of air particulate matter from rural and urban portuguese areas, *Phys. Chem. Earth (B)*, Vol. 24, **6**, 705-709.
- Alves, L.C., Reis, M.A., Freitas, M.C., 1998: Air particulate matter characterisation of a rural area in Portugal, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **136-138**, 941-947.
- Arimoto, R., Ray, B.J., Lewis, N.F., Tomza, U., Duce, R.A., 1997: Mass-particle size distribution of atmospheric dust and the dry deposition of dust to the remote ocean, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D13**, 15867-14874.
- Arimoto, R., Snow, J.A., Graustein, W.C., Moody, J.L., Ray, B.J., Duce, R.A., Turekian, K.K. and Maring, H.B., 1999: Influences of atmospheric transport pathways on radionuclide activities in aerosol particles from over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, **D17**, 21301-21316.
- Asadov, A., Knofcheck, D., 1999: Surface effect of cosmogenic ^7Be concentration on macroscopic basalt, *J. Environ. Radioactivity*, **46**, 319-326.
- Barrett, J.C., 2000: Timescales for nucleation and growth in supersaturated vapour-gas mixtures, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31, **1**, 51-64.
- Baskaran, M., 1995: A search for the seasonal variability on the depositional fluxes of ^7Be and ^{210}Pb , *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, **D2**, 2833-2840.
- Baskaran, M., Coleman, C.H., Santschi, P.H., 1993: Atmospheric depositional fluxes of ^7Be and ^{210}Pb at Galveston and College Station, Texas, *J. Geophys. Res.*, Vol. 98, **D11**, 20555-20571.
- Baxter, M.S., 1996: Technologically enhanced radioactivity: na overview, *J. Environ. Radioactivity*, **32**, 3-17.

- Beer, J., Joos, Ch., F., Lukasczyk, Ch., Mende, W., Siegenthaler, U., Stellmacher, R., 1994: ^{10}Be as an indicator of solar variability and climate, in *The Solar Engine and its Influence on Terrestrial Atmosphere and Climate*, ed. E. Nesme-Ribes, NATO ASI Series, Vol. 25, 221-233.
- Beier, C., Gundersen, P., Rasmussen, L., 1992: A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in a forest edge, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, 9, 1553-1559.
- Bettoli, M.G., Cantelli, L., Degetto, S., Tositti, L., Tubertini, O., Valcher, S., 1995: Preliminary investigations on ^7Be as a tracer in the study of environmental processes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 190, 1, 137-147.
- Blake, W.H., Walling, D.E., He, Q., 1999: Fallout beryllium-7 as a tracer in soil erosions investigations, *Applied Radiation and Isotopes*, 51, 599-605.
- Blando, J.D., Turpin, B.J., 2000: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, 10, 1623-1632.
- Bondietti, E.A., Brantley, J.N. and Rangarajan, C., 1988: Size distribution and growth of natural and Chernobyl-derived submicron aerosols in Tennessee, *J. Environ. Radioactivity*, 6, 99-120.
- Bondietti, E.A.; Hoffman, F.O. and Larsen, I.L, 1984: Air-to-Vegetation Transfer Rates of Natural Submicron Aerosols, *J. Environ. Radioactivity*, 1, 5-27.
- Borbély-Kiss, I., Koltay, E., Szabó, G.Y., Bozó, L., Tar, K., 1999: Composition and sources of urban and rural atmospheric aerosol in the eastern Hungary, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 30, 3, 369-391.
- Boulyga, S.F., Lomonosova, E.M., Zhuk, I.V., Yaroshevich, O.I., Kudrjashov, V.P., Mironov, V.P., 1999: Experimental study of radioactive aerosols in the vicinity of the Chernobyl nuclear power plant, *Radiation Measurements*, 30, 703-707.
- Branford, D., Mourne, R.W., Fowler, D., 1998: Spatial variations of wet deposition rates in an extended region of complex topography deduced from measurements of ^{210}Pb soil inventories, *J. Environ. Radioactivity*, 41, 111-125.
- Browne, E., Firestone, R.B., 1986: Table of radioactive isotopes, ed. Virginia S. Shirley, 262 pp.
- Burnett, W.C., Elzerman, A.W., 2001: Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 27-51.

- Burnett, W.C., Schultz, M.K., Hull, C.D., 1996: Radionuclide flow during the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate, *J. Environ. Radioactivity*, **32**, 33-51.
- Butler, T.J., Likens, G.E., 1995: A direct comparison of throughfall plus stemflow to estimates of dry and total deposition for sulfur and nitrogen, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, 1253-1265.
- Butterweck, G., Porstendörfer, J., Reineking, A., Kesten, J., 1992: Unattached fraction and the aerosol size distribution of the radon progeny in a natural cave and mine atmospheres, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 45, 1/4, 167-170.
- Bytnerowicz, A., Dawson, P.J., Morrison, C.L., Poe, M.P., 1992: Atmospheric dry deposition on pines in the Eastern Brook Lake watershed, Sierra Nevada, California, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, 17, 3195-3201.
- Caillet, S., Arpagaus, P., Monna, F., Dominik, J., 2001: Factors controlling ^7Be and ^{210}Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland, *J. Environ. Radioactivity*, **53**, 241-256.
- Carvalho, F.P., 1990: Contribution à l'étude du cycle du Polonium-210 et du Plomb-210 dans l'environnement, Ph.D. thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 395 pp.
- Carvalho, F.P., 1995: Origins and concentrations of ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic edge of the European continental landmass, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, **15**, 1809-1819.
- Cavallo, A.J., 2000: Understanding mine aerosols for radon risk assessment, *J. Environ. Radioactivity*, **51**, 99-119.
- Chalupnik, S., Michalik, B., Wysocka, M., Skubacz, K., Mielnikow, A., 2001: Contamination of settling ponds and rivers as a result of discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines, *J. Environ. Radioactivity*, **54**, 85-98.
- Chan, Y.C.; Vowles, P.D.; McTainsh, G.H.; Simpson, R.W.; Cohen, D.D.; Bailey, G.M. and McOrist, G.D., 2000: Simultaneous Collection of Airborne Particulate Matter on Several Collection Substrates with a High-Volume Cascade Impactor, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, **16**, 2645-2651.
- Choularton, T.W., Fullarton, G., Gay, M.J., 1982: Some observations of the influence of meteorological variables on the size distribution of natural aerosol particles, *Atmospheric Environment*, Vol. 16, **2**, 315-323.

- Claes, M., Gysels, K., Van Grieken, R., Harrison, R., 1998: Inorganic composition of atmospheric aerosols, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 95-145.
- Crececius, E., 1981: Prediction of marine atmospheric deposition rates using total ^7Be deposition velocities, *Atmospheric Environment*, Vol. 15, 4, 579-582.
- Creer, K.M., 2001: Natural climate variability inferred from cosmogenic isotopes and other geophysical data and its impact on human activity, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 247, 3, 705-722.
- d'Almeida, G., Koepke, P., Shettle, E. P., 1991: Atmospheric Aerosols – Global Climatology and Radiative Characteristics, Part I, ed. A. Deepak, 232 pp.
- Davison, B., Hewitt, C., 1998: Formation of aerosol particles from biogenic precursors, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 369-383.
- Delany, A.C., Davies, T.D., 1983: Dry deposition of NO_x to grass in rural east Anglia, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, 7, 1391-1394.
- Dibb, J., Clausen, H.B., 1997: A 200-year ^{210}Pb record from Greenland, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, D4, 4325-4332.
- Dibb, J., Talbot, R., Lefer, B., Scheuer, E., Gregory, G., Browell, E., Bradshaw, J., Sandholm, S., Singh, H., 1997: Distributions of beryllium 7 and lead 210, and soluble aerosol-associated ionic species over the western Pacific: PEM West B, February – March 1994, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, D23, 28287-28302.
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1997: Description of the HYSPLIT_4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, 24 pp.
- Dueñas, C., Fernández, M., Liger, E., Carretero, J., 1999: Gross alpha, gross beta activities and ^7Be concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, 3705-3715.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2001: Air quality criteria for particulate matter, second external review draft, Vol. I, 632 pp.
- Erlandsson, B., Mattsson, S., 1988: Uptake of dry-deposited radionuclides in *Fucus* – a field study after the Chernobyl accident, *J. Environ. Radioactivity*, 6, 271-281.

- Faisca, M.C., Reis, M., Alberto, G., Teixeira, M.M.R., 1999: Radon exhalation from uranium tailings – comparison of experimental and theoretical data, *II Nuovo Cimento*, Vol. 22C, 3-4, 545-550.
- Feely, H., Larsen, R., Sanderson, C., 1989: Factors that cause seasonal variations in beryllium-7 concentration in surface air, *J. Environ. Radioactivity*, 9, 223-249.
- Feliciano, M.S., Pio, C.A., 1999: Deposição seca de ozono sobre vegetação rasteira na região do Alentejo, in: Proceedings da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. 2, 71-82.
- Fernandes, M.H., Franklin, M.R., 2001: Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Poço de Caldas – Brazil, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 5-25.
- Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2000: Na approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation, *Chemosphere – Global Change Science*, 2, 123-136.
- Ferry, C., Richon, P., Beneito, A., Robé, M.C., 2001: Radon exhalation from uranium mill tailings: experimental validation of a 1-D model, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 99-108.
- Fitzgerald, J.W., 1991: Marine aerosols: a review, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, 3-4, 533-545.
- Freitas, M.C., Reis, M.A., Alves, L.C., Wolterbeek, H.Th., Verburg, T., Gouveia, M.A., 1997: Bio-monitoring of trace-element air pollution in Portugal: qualitative survey, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 217, 1, 21-30.
- Gäfvvert, T., Holm, E., Roos, P., 2001: Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 61-73.
- Gaspar, M.J., Martins, M.A., Santos, J.F., Rodrigues, J., Gonçalves, J., 1999: Inventariação de equipamentos com PCB no Grupo EDP, in: Proceedings da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. 1, 651-655.
- Gesell, T.F., 1983: Background atmospheric ^{222}Rn concentrations outdoors and indoors: a review, *Health Physics*, Vol. 45, 2, 289-302.
- Giannakopoulos, C., Chipperfield, M.P., Law, S.K., Pyle, J.A., 1999: Validation and intercomparison of wet and dry deposition schemes using ^{210}Pb in a global three-dimensional off-line chemical transport model, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, D19, 23761-23784.

- Hallberg, A., Noone, K.J., Ogren, J.A., 1998: Aerosol particles and clouds: which particles form cloud droplets?, *Tellus*, Vol. 50B, 1, 59-75.
- Haninger, T., Winkler, R., Roth, P., Trautmannsheimer, M., Wahl, W., 2000: Indoor air as an important source for ^{210}Pb accumulation in man, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 87, 3, 187-191.
- Harley, N.H.; Chittaporn, P.; Fisanne, I.M. and Perry, P., 2000: ^{222}Rn Decay Products as Tracers of Indoor and Outdoor Aerosol Particle Size, *J. Environ. Radioactivity*, 51, 27-35.
- Harrad, S.J., 1998: Dioxins, dibenzofurans and PCBs in atmospheric aerosols, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 233-251.
- Harrison, R., Sturges, W., 1983: The measurement and interpretation of Br/Pb ratios in airborne particles, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, 2, 311-328.
- Harrison, R.M., MacKenzie, A.R., 1990: A numerical simulation of kinetic constraints upon achievement of the ammonium nitrate dissociation equilibrium in the troposphere, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, 1, 91-102.
- Harrison, R.M., Msibi, I.M., 1994: Validation of techniques for fast response measurement of HNO_3 and NH_3 and determination of the $[\text{NH}_3][\text{HNO}_3]$ concentration product, *Atmospheric Environment*, Vol. 28, 2, 247-255.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1983: Size-fractionated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, 9, 1733-1738.
- Hassanien, M.A., Rieuwerts, J., Shakour, A.A., Bittó, A., 2001: Seasonal and annual variations in air concentrations of Pb, Cd, and PAHs in Cairo, Egypt, *International Journal of Environmental Health Research*, 11, 13-27.
- Hedvall, R., Erlandsson, B., 1996: Radioactivity concentrations in non-nuclear industries, *J. Environ. Radioactivity*, 32, 19-31.
- Hegg, D.A., Kaufman, Y.J., 1998: Measurements of the relationship between submicron aerosol number and volume concentration, *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, D5, 5671-5678.
- Heil, A., 1998: Air pollution caused by large scale forest fires in Indonesia 1997, in *Proceedings of the South-East Asian Land/Forest Fires: Science and Policy Workshop*, Singapore.
- Hewitt, C.N., Davison, B.M., 1998: Formation of aerosol particles from biogenic precursors, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and

- Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 369-383.
- Hietel, B., Tschiersch, J., 1988: Multielement analysis by PIXE of size fractionated aerosol samples at various atmospheric transport conditions, *J. Aerosol Sci.*, **19**, 1247-1250.
- Higuchi, H., Fukatsu, H., Hashimoto, T., Nonaka, N., Yoshimitzu, K., Omine, M., Takano, N., Abe, T., 1988: Radioactivity in surface air and precipitation in Japan after the Chernobyl accident, *J. Environ. Radioactivity*, **6**, 131-144.
- Hofmann, W.; Bergmann, R. and Balásházy, I., 2000: Variability and Inhomogeneity of Radon Progeny Deposition Patterns in Human Bronchial Airways, *J. Environ. Radioactivity*, **51**, 121-136,.
- Hofschreuder, P., Römer, F.G., van Leeuwen, N.F., Arends, B.G., 1997: Deposition of aerosol on speulder forest: accumulation experiments, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, **3**, 351-357.
- Hoppel, W.A., Frick, G.M., Fitzgerald, J.W., Larson, R.E., 1994: Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects of non precipitating clouds on aerosol size distribution, *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, 14443-14459.
- Horvath, H., 1998: Influence of atmospheric aerosols upon the global radiation balance, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 543-596.
- Horvath, H., 2000: Aerosols - An Introduction, *J. Environ. Radioactivity*, **51**, 5-25.
- HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model, 1997. Web address: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Injuk, J., Otten, Ph., Laane, R., Maenhaut, W., Van Grieken, R., 1992: Atmospheric concentrations and size distributions of aircraft-sampled Cd, Cu, Pb and Zn over the southern bight of the north sea, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, **14**, 2499-2508.
- Ipatyev, V., Bulavik, I., Baginsky, V., Goncharenko, G., Dvornik, A., 1999: Forest and Chernobyl: forest ecosystems after the Chernobyl nuclear power plant accident: 1986-1994, *J. Environ. Radioactivity*, **42**, 9-38.
- Ishikawa, Y., Murakami, H., Sekine, T., Yoshihara, K., 1995: Precipitation scavenging studies of radionuclides in air using cosmogenic ⁷Be, *J. Environ. Radioactivity*, **26**, 19-36.

- Jaeger-Voirol, A., Mirabel, P., 1989: Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system, *Atmospheric Environment*, Vol. 23, 9, 2053-2057.
- Jaenicke, R., 1998: Atmospheric aerosol size distribution, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 1-28.
- Jaffrezo, J., Colin, J., Gros, J., 1990: Some physical factors influencing scavenging ratios, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, 12, 3073-3083.
- Jamil, K., Ali, S., Iqbal, M., Qureshi, A.A., Khan, H.A., 1998: Measurements of radionuclides in coal samples from two provinces of Pakistan and computation of external γ -ray dose rate in coal mines, *J. Environ. Radioactivity*, 41, 207-216.
- Jaworowski, Z., Kownacka, L., 1988: Tropospheric and stratospheric distributions of radioactive iodine and cesium after the Chernobyl accident, *J. Environ. Radioactivity*, 6, 145-150.
- Jennings, S.G., 1998: Wet processes affecting atmospheric aerosols, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 475-507.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., Winklmayr, W., 1990: Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, 9, 2349-2359.
- Johnson, W., Viezee, W., 1981: Stratospheric ozone in the lower troposphere – 1. Presentation and interpretation of aircraft measurements, *Atmospheric Environment*, Vol. 15, 7, 1309-1323.
- Joshi, S.R., 1988: The fallout of Chernobyl radioactivity in Central Ontario, Canada, *J. Environ. Radioactivity*, 6, 203-211.
- Kadko, D., 2000: Modeling the evolution of the Arctic mixed layer during the fall 1997 Surface Heat Budget of the Arctic Ocean (SHEBA) Project using measurements of ^7Be , *J. Geophys. Res.*, Vol. 105, C2, 3369-3378.
- Kashparov, V.A., Lundin, S.M., Kadygrib, A.M., Protsak, V.P., Levtschuk, S.E., Yoschenko, V.I., Kashpur, V.A., Talerko, N.M., 2000: Forest fires in the territory contaminated as a result of the Chernobyl accident: radioactive aerosol resuspension and exposure of fire-fighters, *J. Environ. Radioactivity*, 51, 281-298.
- Kaupp, H., McLachlan, M.S., 1999: Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, 85-95.

- Kaupp, H., McLachlan, M.S., 2000: Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, 1, 73-83.
- Keating, G.E., McCartney, M., Davidson, C.M., 1996: Investigation of the technological enhancement of natural decay series radionuclides by the manufacture of phosphates on the Cumbrian coast, *J. Environ. Radioactivity*, 32, 53-66.
- Keller, G., Schütz, M., 1988: Radon exhalation from the soil, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 24, 1-4, 43-46.
- Knies, D.L., 1994: Cosmogenic radionuclides in precipitation, Ph.D. thesis, Purdue University, 114 pp.
- Knies, D.L., Elmore, D., Sharma, P., Vogt, S., Li, R., Lipschutz, M.E., Petty, G., Farrell, J., Monaghan, M.C., Fritz, S., Agee, E., 1994: ^7Be , ^{10}Be and ^{36}Cl in precipitation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 92, 340-344.
- Koch, D.M., Jacob, D.J., Graustein, W.C., 1996: Vertical transport of tropospheric aerosols as indicated by ^7Be and ^{210}Pb in a chemical tracer model, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, D13, 18651-18666.
- Lannefors, H., Hansson, H.C., Granat, L., 1983: Background aerosol composition in southern Sweden – fourteen micro and macro constituents measured in seven particle size intervals at one site during one year, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, 1, 87-101.
- Leaitch, W.R., Isaac, G.A., 1991: Tropospheric aerosol size distribution from 1982 to 1988 over eastern north america, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, 3-4, 601-619.
- Lee, H.N., Feichter, J., 1995: An intercomparison of wet precipitation scavenging schemes and the emission rates of ^{222}Rn for the simulation of global transport and deposition of ^{210}Pb , *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, D11, 23253-23270.
- Lee, M.H., Lee, C.H., Moon, D.S., Kim, K.H., Boo, B.H., 1998: Distribution and inventory of fallout Pu and Cs in the sediment of the East Sea of Korea, *J. Environ. Radioactivity*, 41, 99-110.
- Lipsztein, J.L., Dias da Cunha, K.M., Azeredo, A.M.G., Julião, L., Santos, M., Melo, D.R., Simões Filho, F.F.L., 2001: Exposure of workers in mineral processing industries in Brazil, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 189-199.

- Liu, P.S.K., Leaitch, W.R., Banic, C.M., Li, S.M., Ngo, D., Megaw, W.J., 1996: Aerosol observations at Chebogue Point during the 1993 North Atlantic Regional Experiment: relationships among cloud condensation nuclei, size distribution and chemistry, *J. Geophys. Res.*, Vol 101, **D22**, 22971-28990.
- Lockhart, L.B., Patterson, R.I. and Saunders, A.W., 1965: The size distribution of radioactive atmospheric aerosols, *J. Geophys. Res.*, **7**, 6033-6041.
- López-Gutiérrez, J.M., García-León, M., Schnabel, Ch., Suter, M., Synal, H., Szidat, S., 2001: Wet and dry deposition of ^{129}I in Seville (Spain) measured by accelerator mass spectrometry, *J. Environ. Radioactivity*, **55**, 269-282.
- Lujanienė, G., Lujanas, V., Mastauskas, A., Ladygienė, R., Ogorodnikov, B.I., Stelingis, K., 1998: Influence of physico-chemical forms of radionuclides on their migration in the environment, *Radiochim. Acta*, **82**, 305-310.
- Madruga, M.J., Brogueira, A., Alberto, G., Cardoso, F., 2001: ^{226}Ra bioavailability to plants at the Urgeiriça uranium mill tailings site, *J. Environ. Radioactivity*, **54**, 175-188.
- Mark, D., 1998: Atmospheric aerosol sampling, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 29-94.
- Mathews, K.M., Potipin, K., 1985: Extraction of fallout ^{210}Pb from soils and its distribution in soil profiles, *J. Environ. Radioactivity*, **2**, 319-331.
- Matos, J.S., Pio, C.A., 1999: Variação diária e sazonal dos compostos orgânicos voláteis $\text{C}_2\text{-C}_8$ na atmosfera de Lisboa, in: Proceedings da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. 2, 225-239.
- Matthias-Maser, S., 1998: Primary biological aerosol particles: their significance, sources, sampling methods and size distribution in the atmosphere, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 349-368.
- McMurry, P.H. and Wilson, J.C., 1982: Growth laws for the formation of secondary ambient aerosols: implications for chemical conversion mechanisms, *Atmospheric Environment*, Vol. 16, **1**, 121-134.
- McMurry, P.H. and Wilson, J.C., 1983: Droplet-phase (heterogeneous) and gas-phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as function of relative humidity, *J. Geophys. Res.*, **88**, 5101-5108.
- Mercer, T.T., 1976: The effect of particle size on escape of recoiling RaB atoms from particulate surfaces, *Health Phys.*, **31**, 173-175.

- Mohammed, A., El-Hussein, A., Ali, A.E., 2000: Measurement of thorium-B (^{212}Pb) in the outdoor environment and evaluation of equivalent dose, *J. Environ. Radioactivity*, **49**, 181-193.
- Morawska, L., Thomas, S., Jamriska, M., Johnson, G., 1999: The modality of particle size distributions of environmental aerosols, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, 4401-4411.
- Nevissi, A., Beck, J., Kuroda, P., 1974: Long-lived radon daughters as atmospheric radioactive tracers, *Health Physics*, Vol. 27, 181-188.
- Nho, E.Y., Ardouin, B., Le Cloarec, M.F., Ramonet, M., 1996: Origins of ^{210}Po in the atmosphere at Lamto, Ivory coast: biomass burning and Saharan dusts, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, **22**, 3705-3714.
- Nicholson, K.W., 1988: The dry deposition of small particles: a review of experimental measurements, *Atmospheric Environment*, Vol. 22, **12**, 2653-2666.
- Nicholson, K.W., Branson, J.R., Giess, P., 1991: Field measurements of the below-cloud scavenging of particulate material, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, **3/4**, 771-777.
- Nunes, T., Pio, C., 1993: Carbonaceous aerosols in the industrial and coastal atmospheres, *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, **8**, 1339-1346.
- O'Dowd, C.D., Smith, M.H., Consterdine, I.E., Lowe, J.A., 1997: Marine aerosol, sea-salt and the marine sulphur cycle: a short review, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, **1**, 73-80.
- Olsen, C., Larsen, I., Lowry, P., Cutshall, N., Todd, J., Wong, G., Casey, W., 1985: Atmospheric fluxes and marsh-soil inventories of ^7Be and ^{210}Pb , *J. Geophys. Res.*, Vol. 90, **D6**, 10487-10495.
- Ooe, H., Seki, R., Ikeda, N., 1988: Particle-size distribution of fission products in airborne dust collected at Tsukuba from April to June 1986, *J. Environ. Radioactivity*, **6**, 219-223.
- Osburn, W.S., 1965: Primordial radionuclides: their distribution, movement and possible effect within terrestrial ecosystems, *Health Physics*, Vol. 11, 1275-1295.
- Ottley, C., Harrison, R., 1992: The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the north sea, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, **9**, 1689-1699.
- Ottley, C., Harrison, R., 1993: Atmospheric dry deposition flux of metallic species to the north sea, *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, **5**, 685-695.

- Paatero, J., 2000: Wet deposition of radon-222 progeny in northern Finland measured with an automatic precipitation gamma analyser, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 87, 4, 273-280.
- Pacyna, J., 1998: Source inventories for atmospheric trace metals, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 385-423.
- Pacyna, J.M., Ottar, B., 1989: Origin of natural constituents in the Arctic aerosol, *Atmospheric Environment*, Vol. 23, 4, 809-815.
- Pakkanen, T. Hillamo, E., Keronen, P., Maenhaut, W., Ducastel, G., Pacyna, J., 1996: Sources and physico-chemical characteristics of the atmospheric aerosol in southern Norway, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, 9, 1391-1405.
- Papastefanou, C. and Bondietti, E.A., 1987: Aerodynamic size associations of ^{212}Pb and ^{214}Pb in ambient aerosols, *Health Phys.*, Vol. 53, 5, 461-472.
- Papastefanou, C. and Ioannidou, A., 1991: Depositional Fluxes and Other Physical Characteristics of Atmospheric Beryllium-7 in the Temperate Zones (40° N) with a Dry (Precipitation-Free) Climate, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, 10, 2335-2343.
- Papastefanou, C. and Ioannidou, A., 1995: Aerodynamic size association of ^7Be in ambient aerosols, *J. Environ. Radioactivity*, 26, 273-282.
- Papastefanou, C., 1996: Radiological impact from atmospheric releases of ^{226}Ra from coal-fired power plants, *J. Environ. Radioactivity*, 32, 105-114.
- Papastefanou, C., 2001: Radiological impact from atmospheric releases of ^{238}U and ^{226}Ra from phosphate rock processing plants, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 75-83.
- Paridaens, J., Vanmarcke, H., 2001: Radium contamination of the banks of the river Laak as a consequence of the phosphate industry in Belgium, *J. Environ. Radioactivity*, 54, 53-60.
- Perkins, R.W., Nielsen, J.M., 1965: Cosmic-ray produced radionuclides in the environment, *Health Physics*, Vol. 11, 1297-1304.
- Perkins, R.W., Thomas, C.W., Young, J.A., 1970: Application of short-lived cosmogenic radionuclides as tracers of in-cloud scavenging processes, *J. Geophys. Res.*, Vol. 75, 15, 3076-3087.
- Peters, A.J., Gregor, D.J., Wilkinson, P., Spencer, C., 1997: Deposition of ^{210}Pb to the Agassiz Ice Cape, Canada, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, D5, 5971-5978.

- Pilat, M.J., Steig, T.W., 1983: Size distribution of particulate emissions from a pressurized fluidized bed coal combustion facility, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, **12**, 2429-2433.
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., 1985: Development and evaluation of a Eulerian photochemical gas-aerosol model, *Atmospheric Environment*, Vol. 22, **9**, 1985-2001.
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., 1987: Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, Vol. 21, **11**, 2453-2466.
- Pio, C.A., Castro, L.M., Cerqueira, M.A., Santos, I.A., Belchior, F., Salgueiro, M.L., 1996: Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest European coast, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, **19**, 3309-3320.
- Pio, C.A., Harrison, R.M., 1987: Vapor pressure of ammonium chloride aerosol: effect of temperature and humidity, *Atmospheric Environment*, Vol. 21, **12**, 2711-2715.
- Pio, C.A., Santos, I.M., Anacleto, T.D., Nunes, T.V., 1991: Particulate and gaseous air pollutant levels at the Portuguese west coast, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, **3-4**, 669-680.
- Porstendörfer, J.; Zock, Ch. and Reineking, A., 2000: Aerosol Size Distribution of Radon Progeny in Outdoor Air, *J. Environ. Radioactivity*, **51**, 37-48.
- Porter, J., Clarke, A., 1997: Aerosol size distribution models based on in situ measurements, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D5**, 6035-6045.
- Pourchet, M., Richon, P., Sabroux, J.C., 2000: Lead-210 and radon-222 anomalies in Mont Blanc snow, French Alps, *J. Environ. Radioactivity*, **48**, 349-357.
- Prado-Fiedler, R., 1990: On the relationship between precipitation amount and wet deposition of nitrate and ammonium, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, **12**, 3061-3065.
- Prado-Fiedler, R., Fuenzalida, H.A., 1996: Wet and dry deposition of nitrogen compounds in the southeast Pacific coast: Montemar, central Chile, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, **D17**, 22845-22853.
- Pranisha, T.S., Kamra, A.K., 1996: Scavenging of aerosol particles by large water drops: 1. Neutral case, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, **D18**, 23373-23380.
- Pranisha, T.S., Kamra, A.K., 1997: Scavenging of aerosol particles by large water drops: 2. The effect of electrical forces, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D20**, 23937-23946.

- Pranisha, T.S., Kamra, A.K., 1997: Scavenging of aerosol particles by large water drops: 3. Washout coefficients, half-lives and rainfall depths, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D20**, 23947-23953.
- Preiss, N., Genthon, C., 1997: Use of a new database of lead 210 for global aerosol model validation, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D21**, 25347-25357.
- Preparatory Commission for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization (CTBTO), 2001: Radionuclides monitoring, in *Spring technical training programme*, International Monitoring System Division, Vienna, Austria, 1-54.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Cuevas, E., Van Velthoven, P.F.J., Prospero, J.M., 1997: Observations of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical northeast Atlantic: discussion of processes determining their size distribution, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D17**, 21315-21328.
- Rangarajan, C., 1992: A study of the mean residence time of the natural radioactive aerosols in the planetary boundary layer, *J. Environ. Radioactivity*, **15**, 193-206.
- Rea, A.W., Lindberg, S.E., Keeler, G.J., 2001: Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall, *Atmospheric Environment*, Vol. 35, **20**, 3453-3462.
- Rehfeld, S., Heimann, M., 1995: Three dimensional atmospheric transport simulation of the radioactive tracers ^{210}Pb , ^7Be , ^{10}Be and ^{90}Sr , *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, **D12**, 26141-26161.
- Reineking, A., Becker, K.H., Porstendörfer, J., 1988: Measurements of activity size distributions of the short-lived radon daughters in the indoor and outdoor environment, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 24, **1/4**, 245-250.
- Reis, M., Faísca, C., Brogueira, A., Teixeira, M., 1999: Variação do fluxo de ^{222}Rn em escombros de minério de urânio na região da Urgeiriça, in: *Proceedings da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Vol. 2, 409-415.
- Reis, M., Faísca, C., Brogueira, A., Teixeira, M., 2000: Avaliação da exalação de ^{222}Rn para a atmosfera em barragens de estêreis das minas da Urgeiriça, *Relatório DPRSN, Série A, nº 2/2000*, 13 pp.
- Reis, M.A., Alves, L.C., Wolterbeek, H.Th., Verburg, T., Freitas, M.C., Gouveia, A., 1996: Main atmospheric heavy metal sources in Portugal by biomonitor

- analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **109-110**, 493-497.
- Reist, P.C., 1993: Aerosol Science and Technology, ed. McGraw-Hill, Inc., 363 pp.
- Reitz, G., 1993: Radiation environment in the stratosphere, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 48, **1**, 5-20.
- Roger, V.C., Overmyer, R.F., 1980: Characterization of uranium tailings cover material for radon flux reduction, U.S. Nuclear Regulatory Commission, NUREG/CR-1081.
- Roy, J.C., Côté, J.E., Mahfoud, A., Villeneuve, S., Turcotte, J., 1988: On the transport of Chernobyl radioactivity to eastern Canada, *J. Environ. Radioactivity*, **6**, 121-130.
- Ruijgrok, W., Tieben, H., Eisinga, P., 1997: The dry deposition of particles to a forest canopy: a comparison of model and experimental results, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, **3**, 399-415.
- Rulík, P.; Malátová, I. and Bucina, I., 2000: Long Term Observation of Radioactive Aerosol Particle Size Distribution in the Air Effluents from Nuclear Power Plant with the Use of a Cascade Impactor, in: Proceedings of the IRPA-10 Conference, Hiroshima, Japan.
- Russel, L.M., Huebert, B.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1996: Characterization of submicron aerosol size distribution from time-resolved measurements in the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, **D2**, 4469-4478.
- Salbu, B., 2000: Source-related characteristics of radioactive particles: a review, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 92, **1-3**, 49-54.
- Sam, A.K., Ahamed, M.M.O., El Khangi, F.A., El Nigumi, Y.O., Holm, E., 1999: Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphates, *J. Environ. Radioactivity*, **42**, 67-75.
- Schönbuchner, H., Guggenberger, G., Peters, K., Bergmann, H., Zech, W., 2001: Particle-size distribution of PAH in the air of a remote Norway spruce forest in northern Bavaria, *Water, Air and Soil Pollution*, **128**, 355-367.
- Seames, W.S., Wendt, J.O.L., 2000: The partitioning of radionuclides during coal combustion, *Advances in Environmental Research*, **4**, 45-58.
- Sehmel, G.A., 1980: Particle and gas dry deposition: a review, *Atmospheric Environment*, Vol. 14, **9**, 983-1011.

- Seki, R., Endo, K., Ikeda, N., 1988: Determination of radioiodine species in rain water collected at Tsukuba near Tokyo, *J. Environ. Radioactivity*, **6**, 213-217.
- Shanley, J.B., 1989: Field measurements of dry deposition to spruce foliage and petri dishes in the Black Forest, F.R.G., *Atmospheric Environment*, Vol. 23, **2**, 403-414.
- Sharma, V.K., Patil, R.S., 1992: Size distribution of atmospheric aerosols and their source identification using factor analyses in Bombay, India, *Atmospheric Environment*, Vol. 26B, **1**, 135-140.
- Shimo, M. and Saito, H., 2000: Size Distribution of Radon Progeny Aerosols in Indoor and Outdoor Air, *J. Environ. Radioactivity*, **51**, 49-57.
- Sievering, H., 1982: Profile measurements of particle dry deposition velocity at an air-land interface, *Atmospheric Environment*, Vol. 16, **2**, 301-306.
- Sievering, H., 1987: Small-particle dry deposition under high wind speed conditions: eddy flux measurements at the Boulder Atmospheric Observatory, *Atmospheric Environment*, Vol. 21, **10**, 2179-2185.
- Silva, P., Nunes, T., Campos, C., Mariz, M., Pio, C., 1999: Emissões de compostos orgânicos voláteis pela floresta de sobreiro em Portugal, in: Proceedings da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. 2, 627-637.
- Smith, D., Harrison, R., 1998: Polycyclic Aromatic hydrocarbons in atmospheric particles, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 253-294.
- Stockwell, W.R., Calvert, J.G., 1983: The mechanism of the HO-SO₂ reaction, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, **11**, 2231-2235.
- Strong, K.P., Levins, D.M., 1982: Effect of moisture content on radon emanation from uranium ore and tailings, *Health Physics*, Vol. 42, 27-32.
- Stunder, B.J.B., 1997: NCEP model output - FNL archive data. Web address: <http://www.arl.noaa.gov/ss/transport/archives.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Sugihara, S.; Momoshima, N.; Maeda, Y. and Osaki, S., 2000: Variation of Atmospheric ⁷Be and ²¹⁰Pb Deposition at Fukuoka, Japan, in: Proceedings of the IRPA-10 Conference, Hiroshima, Japan.
- Tadmor, J., 1986: Radioactivity from coal-fired power plants: a review, *J. Environ. Radioactivity*, **4**, 177-204.

- Talpos, S., Cuculeanu, V., 1997: A study of the vertical diffusion of ^7Be in the atmosphere, *J. Environ. Radioactivity*, **36**, 93-106.
- Tanaka, S., Darzi, M., Winchester, J., 1980: Short term effect of rainfall on elemental composition and size distribution of aerosols in north Florida, *Atmospheric Environment*, Vol. 14, **12**, 1421-1426.
- Tanner, R., 1998: Speciation techniques for fine atmospheric aerosols, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 147-171.
- Tegen, I., Lacis, A.A., 1996: Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, **D14**, 19237-19244.
- Timmermans, C.W., van der Steen, J., 1996: Environmental and occupational impacts of natural radioactivity from some non-nuclear industries in the Netherlands, *J. Environ. Radioactivity*, **32**, 97-104.
- Tobler, L., Bajo, S., Wyttenbach, A., 1988: Deposition of 134 , ^{137}Cs from Chernobyl fallout on Norway spruce and forest soil and its incorporation into spruce twigs, *J. Environ. Radioactivity*, **6**, 225-245.
- Todd, J.F.; Wong, G.T.; Olsen, C.R. and Larsen, I.L., 1989: Atmospheric Depositional Characteristics of Beryllium 7 and Lead 210 Along the Southeastern Virginia Coast, *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, **D8**, 11106-11116.
- Tokuyama, H., Igarashi, S., 1998: Seasonal variation in the environmental background level of cosmic-ray-produced ^{22}Na at Fukui city, Japan, *J. Environ. Radioactivity*, **38**, 147-161.
- Trautner, F., Pohlmann, G., Reis, M., Repsold, U., Hietel, B., Schulz, F., Tschiersch, J., Hollander, W., 1992: Determination of the size segregated chemical composition and on-line size distribution measurement of aerosol during cloud formation, *J. Aerosol Sci.*, **23**, Suppl. 1, S937-S940.
- Tschiersch, J., Georgi, B., 1987: Chernobyl fallout size distribution in urban areas, *J. Aerosol Sci.*, **18**, 689-692.
- Tschiersch, J., Hietel, B., Schramel, P., 1989: Wet deposition of aerosol: test of the method, *J. Aerosol Sci.*, **20**, 1181-1184.
- Tschiersch, J., Hietel, B., Schramel, P., Trautner, F., 1991: Saharan dust at Jungfraujoch, *J. Aerosol Sci.*, **21**,
- Tuch, Th., Mirme, A., Tamm, E., Heinrich, J., Heyder, J., Brand, P., Roth, Ch., Wichmann, H.E., Pekkanen, J., Kreyling, W.G., 2000: Comparison of two

- particle-size spectrometers for ambient aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, 139-149.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), 1988: Sources, effects and risks of ionizing radiation, UN, New York, 647 pp.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), 1993: Sources and effects of ionizing radiation, UN, New York, 922 pp.
- Vasconcelos, M.T.S.D., Tavares, H.M.F., 1998: Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator, *The Science of the Total Environment*, **212**, 11-20.
- Weber, R.J., Marti, J.J., McMurry, P.H., Eisele, F.L., Tanner, D.J., Jefferson, A., 1997: Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D4**, 4375-4385.
- Wesely, M.L., Cook, D.R., Hart, R.L., Speer, R.E., 1985: Measurements and parameterization of particulate sulfur dry deposition over grass, *J. Geophys. Res.*, Vol. 90, **D1**, 2131-2143.
- Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1990: The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, **5**, 1231-1246.
- Whitby, K.T., 1978: The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmospheric Environment*, Vol. 12, **1-3**, 135-159.
- Wyers, G.P., Veltkamp, A.C., 1997: Dry deposition of ²¹⁴Pb to conifers, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, **3**, 345-350.
- Yi, S., Holsen, T.M., Zhu, X., Noll, K.E., 1997: Sulfate dry deposition measured with a water surface sampler: a comparison to modeled results, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, **D16**, 19695-19705.
- Zufall, M.J., Davidson, C.I., 1998: Dry deposition of particles, in *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, ed. Harrison R.M. and van Grieken R., 425-473.