



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

José Augusto Boccaletti Erbolato Filho

**A RADIOATIVIDADE NATURAL EM MATERIAIS  
GEOLÓGICOS AFETADOS PELA COMBUSTÃO DE  
CARVÃO E SEUS EFEITOS NO AMBIENTE**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Geociências, orientada pela Professora Doutora Joana Paula Machado Ribeiro e pelo Professor Doutor Alcides José Sousa Castilho Pereira e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra.

Setembro de 2022



A RADIOATIVIDADE NATURAL EM MATERIAIS  
GEOLÓGICOS AFETADOS PELA COMBUSTÃO DE  
CARVÃO E SEUS EFEITOS NO AMBIENTE

JOSÉ AUGUSTO BOCCALETTI ERBOLATO FILHO

Dissertação no âmbito do Mestrado em Geociências, orientada pela  
Professora Doutora Joana Paula Machado Ribeiro e pelo Professor  
Doutor Alcides José Sousa Castilho Pereira e apresentada ao  
Departamento da Ciências da Terra.

Setembro de 2022



# Agradecimentos

Dizem que “Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas quem vai acompanhado, vai mais longe”. Durante a realização desta dissertação, tive o prazer e o privilégio de poder contar e estar acompanhado de muitas pessoas, elas me apoiaram e estiveram sempre ao meu lado, estes são os meus mais sinceros agradecimentos a estas pessoas tão importantes para mim.

Em primeiro lugar à minha orientadora, Professora Doutora Joana Ribeiro. Obrigado por ter acreditado no meu potencial, ter confiado em mim e me incentivado a sempre melhorar. Obrigado pela paciência e atenção, por ter estado presente sempre comigo em cada passo desta caminhada. Obrigado por ter-me ensinado não só valiosos conhecimentos em geologia, mas também conhecimentos sobre a vida, valores, responsabilidades, compromissos e outros conhecimentos que não se aprende em sala de aula. Obrigado por ser este ser humano e professora incrível, sempre impulsionando as pessoas e seus alunos a atingirem seus objetivos e sonhos.

Ao meu orientador, Professor Doutor Alcides Pereira. Quero agradecer a imensa oportunidade e a tremenda confiança depositada em mim durante o meu estágio no Laboratório de Radioatividade Natural da Universidade de Coimbra, cujas competências adquiridas vou levar para sempre comigo. Sou extremamente grato por todo o conhecimento que o professor conseguiu transmitir-me, desta área extremamente complexa que o professor domina tanto e até faz parecer fácil.

Agradeço ao Laboratório de Radioatividade da Universidade de Coimbra pelo apoio, fornecimento das instalações, equipamentos e toda a estrutura que um investigador possa almejar. Gostaria de aproveitar a oportunidade para agradecer aos meus colegas de laboratório, Filipa Domingos, Inês Baptista, José Carvalho e Sérgio Sêco pelo companheirismo, apoio e conhecimentos. Os dias com vocês foram mais felizes e gratificantes.

Sou grato ao departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra por todo o corpo académico e recursos que me tornaram o geólogo que sou hoje.

Um agradecimento ao projeto “SHS - Soil health surrounding former mining areas: characterization, risk analysis, and intervention, Ref: NORTE-01-0145-FEDER-000056 Horizonte Europa”, por ter cedido as amostras da escombreira do Fojo estudadas neste trabalho.

Aos meus amigos/irmãos, Gustavo Santiago, Rafael Correia e Ricardo Marques. Muito obrigado por me ajudarem e estarem sempre ao meu lado, nos momentos bons e não tão bons. A um oceano atlântico de distancia do Brasil, vocês foram minha família e meu porto seguro durante estes anos, saber que podia contar com o apoio de vocês me deu forças para continuar em frente e vencer qualquer obstáculo.

Agradeço a minha amiga Bárbara Nascimento pela parceria durante estes anos, agradeço a Hestia Delibas por todo o incentivo, agradeço ao Fernando Michels pelas dicas, agradeço ao meu outro irmão Renan Racy pelas conversas e companheirismo, e agradeço ao meu pai José Erbolato pelo encorajamento.

Deixo o mais importante para o fim, quero agradecer a minha família. Ao meu avô Arnold, minha avó Nildia, meu tio Arnold e minha “pãe” Irene. Jantares, almoços, natais, anos novos, aniversários e despedidas, momentos que eu não pude estar fisicamente com vocês, porem sempre metafisicamente presente, hoje se materializam em um objetivo cumprido. Nada teria sido possível sem vocês, se hoje sou o primeiro mestre da família é porque vocês estavam sempre comigo.

Aos meus avós, Arnold e Nildia.

# Resumo

O carvão é uma das maiores fontes de energia do planeta e ainda é fundamental em alguns setores industriais, como a metalurgia e produção de cimento. Nestes casos a combustão de carvão ocorre em instalações industriais, mas há também situações em que a combustão de carvão ocorre em minas e em escombreliras de resíduos mineiros. Quando esta combustão não controlada ocorre, uma complexa mistura de partículas e gases são emitidos e dispersos na atmosfera e nos meios envolventes, gerando impactes no ambiente e na saúde humana. A investigação do passivo ambiental deixado pela exploração e pela utilização de carvão no passado é importante para uma melhor compreensão das possíveis consequências no ambiente e na saúde humana, especialmente em um momento de crise climática, e de transições e incertezas energéticas relacionadas aos combustíveis fósseis. Neste trabalho foram estudados dois cenários influenciados pela combustão de carvão: escombreliras resultantes da exploração de carvão na Bacia Carbonífera do Douro sujeitas a autocombustão, e solos da área envolvente à central termoelétrica de Sines. Os materiais coletados foram analisados através de diferentes técnicas que permitiram a determinação da concentração de atividade de radioisótopos, e de taxas de exalação e coeficientes de emanação dos gases radão e torão. Esses dados permitiram fazer uma análise do risco radiológico, através do cálculo de vários parâmetros de risco, e compreender o efeito do processo da combustão na radioatividade natural de materiais geológicos. No caso das escombreliras sujeitas a autocombustão, o processo de combustão faz aumentar a concentração de atividade de  $^{40}\text{K}$  e  $^{232}\text{Th}$ , enquanto o  $^{238}\text{U}$  não revela diferenças significativas. A maior concentração de atividade de radionuclídeos pode estar relacionada com a concentração de matéria mineral por perda do carbono. O U nos carvões está normalmente associado à matéria orgânica, podendo, por isso, ser parcialmente mobilizado durante a combustão. Os materiais queimados apresentam valores de risco mais elevados, indicando que a combustão dos resíduos mineiros de carvão potencia o risco radiológico nas áreas envolventes das escombreliras. No caso de Sines, os solos apresentam valores concentração de atividade de radionuclídeos, e de taxas de exalação e coeficientes de exalação bastante heterogêneos, sendo que os solos colhidos na área a sul da central apresentam valores mais altos. Esses valores mais altos podem dever-se à proximidade aos locais de armazenamento de carvão e de subprodutos da combustão, e à direção predominante do vento. Os resultados não apontam para um risco radiológico significativo, apesar de este ser mais alto na área a sul. As diferenças entre as áreas a norte e a sul materializam parte do impacte ambiental associado as atividades que ocorriam na central termoelétrica de Sines.

**Palavras-chave:** combustíveis fósseis, combustão, escombreliras, solos, impactes ambientais, risco radiológico.





# Abstract

Coal is one of the largest sources of energy on the planet and is still fundamental in some industrial sectors, such as metallurgy and cement production. In these cases, the combustion of coal takes place in industrial facilities, but there are also situations where the combustion takes place in coal mines or in coal waste piles. When this uncontrolled combustion occurs, a complex mixture of particles and gases are emitted and dispersed in the atmosphere and surroundings, generating impacts on the environment and in human health. The investigation of the environmental legacy left by the exploitation and use of coal in the past is important for a better understanding of the possible consequences on the environment and human health, especially in a time of climate crisis, and energy transitions and other uncertainties related to fossil fuels. In this work, two scenarios influenced by coal combustion were studied: coal waste piles resulting from coal mining in the Douro Coalfield subjected to self-combustion, and soils in the area surrounding the Sines thermoelectric power plant. The collected materials were analyzed through different techniques that allowed the determination of the concentration of radioisotopes activity, exhalation rates and emanation coefficients of radon and thoron gases. These results allowed the radiological risk analysis, through the calculation of several risk parameters, and to understand the effect of the combustion process on the natural radioactivity of geological materials. In the case of coal waste piles subjected to self-combustion, the combustion process increases the concentration of  $^{40}\text{K}$  and  $^{232}\text{Th}$  activity, while  $^{238}\text{U}$  does not reveal significant differences. The higher concentration of radionuclides activity may be related to the concentration of mineral matter due to carbon loss. The U in coals is normally associated with organic matter and can therefore be partially mobilized during combustion. Burnt materials present higher radiological risk, indicating that the combustion of coal mining waste increases these risk in the coal waste piles surrounding areas. In the case of Sines, the soils present values of radionuclide activity concentration, exhalation rates and exhalation coefficients quite heterogeneous, with the soils in the south area of the power plant showing higher values. These values may be due to the proximity to storage sites of coal and coal combustion by-products, and the prevailing wind direction. The results do not point to a significant radiological risk, although it is higher in the southern area. The differences between the north and south areas materialize part of the environmental impact associated with the activities that took place at the Sines thermoelectric power plant.

**Keywords:** fossil fuels, combustion, waste piles, soils, environmental impacts, radiological risk



# Índice

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução e objetivos	1
1.2	Enquadramento do tema	2
1.2.1	O carvão e seus impactes no ambiente	2
1.2.2	Radioatividade natural	7
1.2.3	Radioatividade natural em carvões	10
<b>2</b>	<b>Enquadramento das áreas de estudo</b>	<b>12</b>
2.1	Escombreyras de carvão na Bacia Carbonífera do Douro	12
2.2	Central termoelétrica de Sines	17
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>20</b>
3.1	Plano de amostragem	20
3.1.1	Amostragem em escombreyras de carvão	20
3.1.2	Amostragem em solos da envolvente da Central Termoelétrica de Sines	23
3.2	Preparação de amostras	26
3.3	Medições in situ	28
3.4	Medições em laboratório	29
3.4.1	Determinação das concentrações de atividade de radioisótopos	29
3.4.2	Determinação da taxa de exalação e o coeficiente de emanação do gás radão e torão	31
3.4.3	Avaliação do risco radiológico	34
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>36</b>
4.1	Escombreyras de carvão da BCD	36
4.1.1	Parâmetros de campo	36
4.1.2	Concentração de atividade de radioisótopos	37
4.1.3	Taxa de exalação e coeficiente de emanação	43
4.1.4	Avaliação do risco radiológico	48
4.2	Envolvente da central térmica de Sines	49
4.2.1	Parâmetros de campo	49
4.2.2	Concentração de atividade de radioisótopos	50
4.2.3	Taxa de exalação e coeficiente de emanação	57
4.2.4	Avaliação do risco radiológico	61
<b>5</b>	<b>Conclusão e trabalhos futuros</b>	<b>63</b>
	Referências Bibliográficas	

# Índice de figuras

Figura 1 – Esquema ilustrando o processo de incarbonização de matéria orgânica, variação de alguns parâmetros físicos e químicos e tipos de carvão. _____	3
Figura 2 – Cadeias de decaimento do $^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}$ (Dados retirados de: IAEA- International Atomic Energy Agency). _____	8
Figura 3– Enquadramento geográfico e geológico da BCD, em destaque a localização das escombrelas de São Pedro da Cova (SPC) e do Fojo (adaptado de Ribeiro et al., 2010). _	12
Figura 4 – Imagem área da escombrela de SPC, com identificação aproximada da área queimada a amarelo, da área atualmente em autocombustão a vermelho e da área não queimada a verde (Google Earth, acessido em maio de 2022). _____	15
Figura 5– A) Área da escombrela do Fojo coberta com materiais xistentos. B) Escavação do material de cobertura para recolha de escombros da exploração de carvão. _____	16
Figura 6 – Localização da CT de Sines (adaptado de EDP, 2019a) e uma vista geral da CT de Sines. _____	17
Figura 7 – Vista geral da área do talude SW da escombrela de SPC (coordenadas: 41°09'25.6" N; 8°30'09.6"O), com identificação dos locais de recolha de amostras (C1 a C5) (Google Earth, acessido em maio de 2022). _____	21
Figura 8 – Imagem aérea da escombrela do Fojo (coordenadas: 41°02'28,06" N; 8°23'02,72"O). A) Área da escombrela durante os trabalhos de reabilitação em 2019. B) Área da escombrela em 2021, com identificação dos locais de amostragem (Google Earth, acessido em maio de 2022). _____	21
Figura 9 – Locais de recolha de amostras na área queimada da escombrela de SPC: amostras C1, C2 (C2.1, C2.2, C2.3) e C3. _____	22
Figura 10 – Local de recolha e aparência in situ da amostra SRI. _____	23
Figura 11 – Imagem aérea da CT de Sines com identificação dos locais de amostragem e áreas de interesse. (Google Earth, acessido em maio de 2022). _____	24
Figura 12 – Esquema de amostragem de solos na área da CT de Sines. _____	25
Figura 13 – A) Local de recolha da amostra SS23. B) Local de recolha das amostras SS10-A e SS10-B. _____	25
Figura 14 – Fluxograma de preparação de amostras. _____	26

Figura 15 – Esquema de moagem e crivagem de amostras de escombrelras, rochas e cinza de fundo. _____	27
Figura 16 – Espectr3metro port3til RS-230, com indica33o dos par3metros medidos no visor (RGT, DR, K, U e Th). _____	28
Figura 17 – Espectr3metro HPGe do LRN-UC. _____	30
Figura 18 – Espectr3metro NaI do LRN-UC. _____	30
Figura 19 – Esquema do processo de medi33o da taxa de exala33o do $^{222}\text{Rn}$ e $^{220}\text{Rn}$ . A) AlphaGuard em funcionamento realizando a medi33o da taxa de exala33o; B) Adapta33o do visor do equipamento com as contagens de $^{222}\text{Rn}$ e $^{220}\text{Rn}$ durante os ciclos de medi33o. C) Sequ3ncia das etapas para a aquisi33o de dados de exala33o. _____	32
Figura 20 – Concentra33es de atividades de $^{40}\text{K}$ em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectr3metro HPGe nas amostras de escombrelras. _____	38
Figura 21 – Concentra33es de atividades de $^{226}\text{Ra}$ (U) e $^{232}\text{Th}$ (Th) em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectr3metro HPGe nas amostras de escombrelras. _____	38
Figura 22 – Atividades de $^{40}\text{K}$ em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectr3metro NaI nas amostras de escombrelras. _____	40
Figura 23 – Atividades de $^{214}\text{Bi}$ (U) e $^{208}\text{Tl}$ (Th) em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectr3metro NaI nas amostras de escombrelras. _____	40
Figura 24 – Taxa de exala33o de $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{Bq.kg.h}^{-1}$ ) nas amostras de escombrelras. _____	45
Figura 25 – Taxa de exala33o de $^{220}\text{Rn}$ ( $\text{Bq.kg.h}^{-1}$ ) nas amostras de escombrelras. _____	45
Figura 26 – Coeficiente de emana33o de $^{222}\text{Rn}$ em amostras de escombrelras de carv3o da BCD, utilizando os valores de concentra33es de atividades obtidas pelo espectr3metro HPGe. _____	46
Figura 27 – Coeficiente de emana33o de $^{222}\text{Rn}$ em amostras de escombrelras de carv3o da BCD, utilizando os valores de concentra33es de atividades obtidas pelo espectr3metro NaI. _____	46
Figura 28 – Coeficiente de emana33o de $^{220}\text{Rn}$ em amostras de escombrelras de carv3o da BCD, utilizando os valores de concentra33es de atividades obtidas pelo espectr3metro HPGe. _____	47
Figura 29 – Coeficiente de emana33o de $^{220}\text{Rn}$ em amostras de escombrelras de carv3o da BCD, utilizando os valores de concentra33es de atividades obtidas pelo espectr3metro NaI. _____	47

Figura 30 – Concentrações de atividades de $^{40}\text{K}$ ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ ) obtidas pelo espectrómetro HPGe nas amostras de Sines. _____	51
Figura 31 – Concentrações de atividades de $^{226}\text{Ra}$ (U) e $^{232}\text{Th}$ (Th) em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectrómetro HPGe nas amostras de Sines. _____	51
Figura 32 – Concentração de atividade do $^{40}\text{K}$ em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectrómetro NaI nas amostras de Sines. _____	53
Figura 33 – Concentrações de atividades de $^{214}\text{Bi}$ (U) e $^{208}\text{Tl}$ (Th) em $\text{Bq.kg}^{-1}$ obtidas pelo espectrómetro NaI nas amostras de Sines. _____	53
Figura 34 – Distribuição espacial das concentrações de atividade de $^{40}\text{K}$ , $^{214}\text{Bi}$ e $^{208}\text{Tl}$ acima da média (a vermelho) e abaixo da média (a verde) das amostras de solos de Sines (Google Earth, acedido em maio de 2022). _____	55
Figura 35 – Diferenças de colorações de solos envolventes da CT de Sines. _____	56
Figura 36 – Taxa de exalação de $^{222}\text{Rn}$ e $^{220}\text{Rn}$ ( $\text{Bq.kg.h}^{-1}$ ) nas amostras de Sines. _____	58
Figura 37 – Distribuição espacial das taxas de exalação de $^{222}\text{Rn}$ e $^{220}\text{Rn}$ (Google Earth, acedido em maio de 2022). _____	58
Figura 38 – Coeficientes de emanação de $^{222}\text{Rn}$ e $^{220}\text{Rn}$ em amostras de Sines, utilizando os valores de concentrações de atividade obtidas pelo espectrómetro NaI. _____	59
Figura 39 – Distribuição espacial dos coeficientes de emanação de $^{222}\text{Rn}$ (Google Earth, acedido em maio de 2022). _____	59
Figura 40 – Distribuição espacial dos coeficientes de emanação de $^{220}\text{Rn}$ (Google Earth, acedido em maio de 2022). _____	60
Figura 41 – A) Imagem petrográfica da cinza volante onde se observa uma partícula de char e esferas de vidro e de ferro. B) Imagem petrográfica de cinza de fundo onde se observa um aglomerado de vidro. _____	60

# Índice de tabelas

Tabela 1 – Médias das doses anuais naturais e não naturais de exposição humana à radiação (adaptado de UNSCEAR, 2008). _____	9
Tabela 2 – Síntese dos pontos de amostragem das escombreliras de carvão estudadas. ____	20
Tabela 3 – Síntese das amostras recolhidas na área envolvente à CT de Sines e de cinzas. 24	
Tabela 4 – Valores dos parâmetros obtidos em campo com espectrómetro portátil RS230.36	
Tabela 5 - Valores das concentrações de atividades (Bq.kg-1) considerando picos de energia em diferentes linhas isotópicas para determinar o <sup>226</sup> Ra, <sup>232</sup> Th e <sup>40</sup> K utilizando o espectrómetro HPGe. _____	37
Tabela 6 - Valores das concentrações de atividades (em Bq.kg-1) de <sup>40</sup> K, <sup>238</sup> U (através do <sup>214</sup> Bi) e <sup>232</sup> Th (através do <sup>208</sup> Tl) medidas em escombreliras. _____	39
Tabela 7 – Fatores de conversão de concentrações de atividade para concentrações elementares (adaptado de IAEA, 1989). _____	41
Tabela 8 – Concentrações elementares de K, U e Th estimados para as amostras das escombreliras de SPC e do Fojo e dados de outros trabalhos para comparação (Espinha Marques et al., 2021; Ribeiro et al., 2022). _____	42
Tabela 9 - Taxa de exalação e coeficiente de emanação das amostras de escombreliras, utilizando os valores medidos no espectrómetro HPGe e NaI para as concentrações atividades. _____	43
Tabela 10 - Parâmetros de avaliação do risco radiológico de escombreliras, e valores médios e recomendados desses parâmetros. _____	48
Tabela 11 – Valores dos parâmetros obtidos em campo com espectrómetro portátil RS230. _____	49
Tabela 12 – Valores das concentrações de atividades (Bq.kg-1) considerando picos de energia em diferentes linhas isotópicas para determinar o <sup>226</sup> Ra, <sup>232</sup> Th e <sup>40</sup> K utilizando o espectrómetro HPGe. _____	50
Tabela 13 – Valores das concentrações de atividades (em Bq.kg-1) de <sup>40</sup> K, <sup>238</sup> U (através do <sup>214</sup> Bi) e <sup>232</sup> Th (através do <sup>208</sup> Tl) medidas em amostras de Sines. _____	52
Tabela 14 – Taxa de exalação e coeficiente de emanação das amostras de Sines, utilizando os valores medidos no espectrómetro NaI para as concentrações atividades. _____	57
Tabela 15 – Parâmetros de avaliação do risco radiológico das amostras de Sines, e valores médios e recomendados desses parâmetros. A verde estão indicadas amostras situadas a norte da central e laranja a sul da mesma estrutura. _____	62

# Lista de equações

Equação 1) Estimativa da taxa de exalação do gás radão.

Equação 2) Estimativa da taxa de exalação do gás torão.

Equação 3) Cálculo do coeficiente de emanação.

Equação 4) Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior (D).

Equação 5) Dose equivalente efetiva de exposição anual exterior (DEAE).

Equação 6) Atividade equivalente de Ra ( $Ra_{eq}$ ).

Equação 7) Índice de perigo à radiação externa ( $H_{ext}$ ).

Equação 8) Índice de atividade de utilização (IAU).



# Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos

APA – Agência Portuguesa do Ambiente.

BCD – Bacia Carbonífera do Douro.

CT – Central Termoelétrica.

D – Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior.

DEAE – Dose equivalente efetiva de exposição anual exterior.

DR – Dose Relativa

EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro.

EDP – Energias De Portugal.

$H_{\text{ext}}$  – Índice de perigo à radiação externa.

HPGe – High Purity Germanium.

IAU – Índice de atividade de utilização (IAU).

LRN-UC – Laboratório de Radioatividade Natural da Universidade de Coimbra.

MO – Matéria Orgânica.

Nal – Iodeto de sódio.

RADNET – Rede Nacional de Alerta de Radioatividade no Ambiente.

$R_{\text{eq}}$  – Atividade equivalente de Ra.

RGT – Radiação Gama Total.

SPC – São Pedro da Cova.



# I Introdução

---

## I.1 Introdução e objetivos

O presente trabalho foi realizado no âmbito de um estágio no Laboratório de Radioatividade Natural da Universidade de Coimbra (LRN-UC), com a duração de 18 meses. Ao longo do estágio colaborou-se em várias atividades desenvolvidas no LRN-UC, incluindo trabalhos de campo e trabalhos de laboratório visando: recolha de amostras, monitorização e avaliação de áreas com potencial radioativo, e determinação e quantificação de radioisótopos em diversos tipos de materiais (águas, solos, rochas e ar). Colaborou-se ainda na implementação de métodos para determinar o radioisótopo  $^{14}\text{C}$  em diferentes tipos de materiais, tendo como objetivos principais a deteção e datação.

Entre os trabalhos realizados durante o estágio, aqueles a que se dedicou mais tempo e que foram desenvolvidos exclusivamente no âmbito desta dissertação foram os seguintes:

- Estudo da radioatividade de resíduos mineiros resultantes da exploração de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (Portugal) e os efeitos da autocombustão.
- Estudo da radioatividade natural de solos na área envolvente a uma central termoelétrica de combustão de carvão.

Assim, este trabalho tem como objetivo geral identificar e caracterizar a radioatividade natural de materiais geológicos afetados pelo processo de combustão de carvão, incluindo em contexto natural e industrial.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- i) Determinar a concentração de atividade de radioisótopos em materiais afetados pela combustão de carvão, nomeadamente em resíduos mineiros resultantes da exploração de carvão, queimados e não queimados pelo processo de autocombustão de escombreliras, e em solos na área envolvente a uma central termoelétrica;
- ii) Determinar a taxa de exalação e o coeficiente de emanação dos gases radão e torão dos mesmos materiais;
- iii) Avaliar o risco radiológico associado aos materiais estudados com base nos parâmetros radiológicos determinados.

Desta forma, pretende-se contribuir para a investigação do passivo ambiental deixado pela exploração mineira e pelo uso do carvão no passado, e que pode ser útil na compreensão dos impactes relacionados com a utilização de combustíveis fósseis e com as alterações no ciclo do carbono. Espera-se ainda que a informação obtida possa ser útil na mitigação de impactes ambientais e na gestão sustentável das áreas afetadas, por parte de decisores e entidades responsáveis. Estas questões são particularmente relevantes numa altura em que as mudanças globais e transição energética, ambas relacionadas com a utilização de combustíveis de fósseis e com a respetiva pegada ambiental, são temas fundamentais na atualidade e no desenvolvimento sustentável.

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo são descritos os objetivos da dissertação e são abordados alguns conceitos teóricos sobre os temas em estudo. No segundo capítulo é apresentado um enquadramento geral e contextualização das áreas em estudo e no terceiro capítulo é feita uma descrição dos procedimentos de amostragem e das metodologias utilizadas no trabalho. O quarto capítulo refere-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos, que dão resposta aos objetivos definidos. No quinto e último capítulo apresentam-se as conclusões deste trabalho.

## 1.2 Enquadramento do tema

### 1.2.1 O carvão e seus impactes no ambiente

O carvão é a segunda maior fonte de energia no mundo, sendo responsável por 37% da produção de energia que o ser humano consome (World Coal Association, 2022). Além do uso de carvão para a produção de energia este material também é utilizado na indústria do ferro e aço (70% do aço no planeta é feito utilizando carvão segundo a *World Coal Association*, 2022), fabrico de cimento, combustível líquido, produção de produtos químicos e hidrogénio, assim como em diversos outros setores. O carvão pode também representar uma fonte de elementos críticos, terras raras e nanopartículas de carbono que podem ser utilizadas em novas tecnologias (Dai & Finkelman, 2018).

Em muitos países, grande parte da produção de energia é dependente de centrais termoelétricas que utilizam carvão como combustível. Considerando a dependência de reservas e do mercado mundial, este tipo de produção de energia tem elevada importância económica (World Coal Association, 2022). O carvão é um material relativamente abundante e barato, em comparação com outros tipos de combustíveis utilizados em centrais termoelétricas (World Coal Association, 2022), o que o torna um recurso óbvio para o seu uso

neste contexto. Porém, relacionado ao uso de carvão, existe a produção de gases e partículas que podem gerar impactos ao meio ambiente e a saúde humana.

A formação de carvão, esquematizada na figura 1, e de forma muito genérica, ocorre quando biopolímeros de organismos vivos (principalmente de origem vegetal) são transformados por ações enzimáticas (biodegradantes) em turfa (matéria orgânica parcialmente decomposta encontrada em camadas, muito comum em ambientes pantanosos e de transição), que ao ser soterrada e com aumento pressão e temperatura, com o passar do tempo se transformam em carvão (Orem & Finkelman, 2003; O'Keefe et al., 2013). Cada carvão é um produto único da conjugação de processos químicos, físicos, biológicos e geológicos agindo sob materiais maioritariamente de origem vegetal (Orem & Finkelman, 2003).

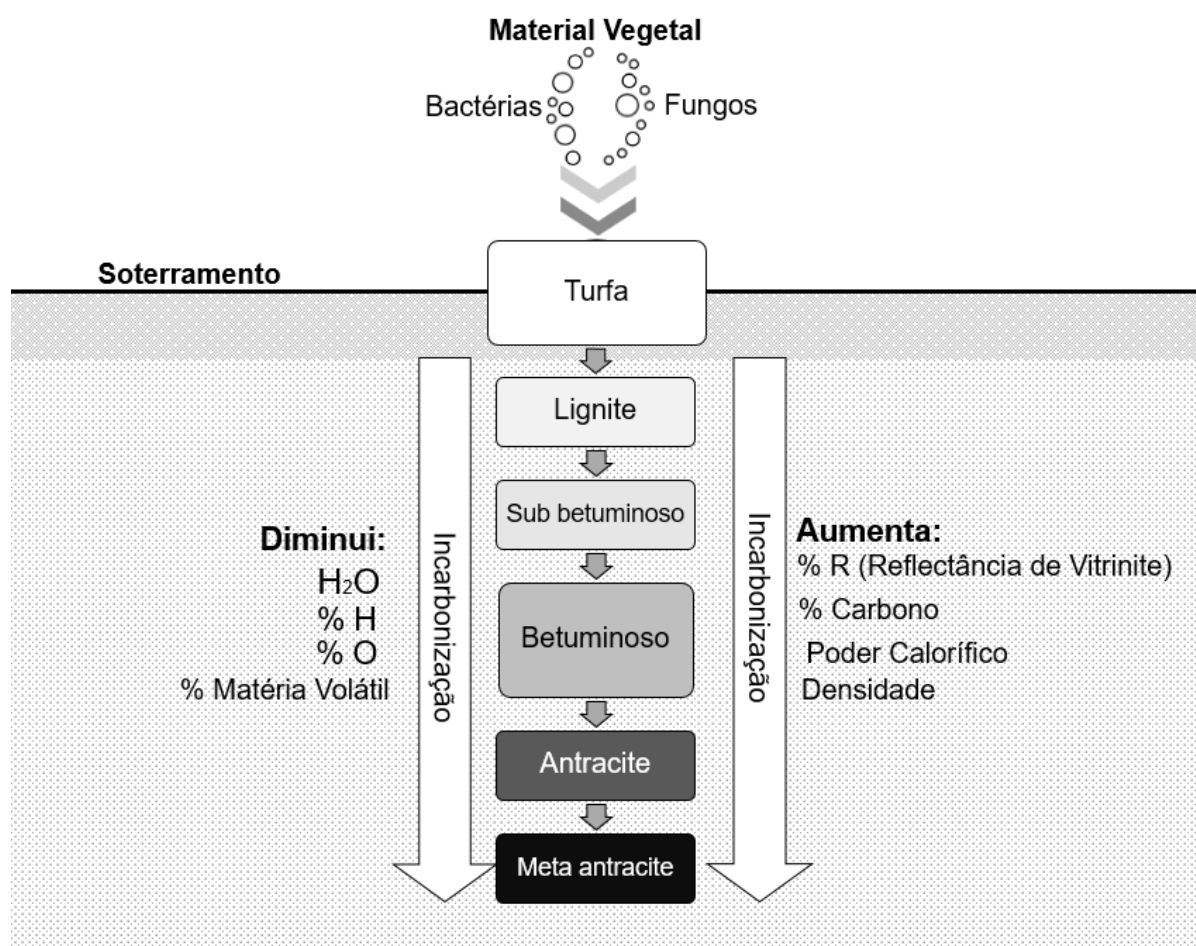


Figura 1 – Esquema ilustrando o processo de incarbonização de matéria orgânica, variação de alguns parâmetros físicos e químicos e tipos de carvão.

## Introdução

Esta transformação progressiva da matéria orgânica (MO) denomina-se incarbonização, que é sensivelmente uma maturação térmica, um processo lento, durante o qual acontece um enriquecimento em carbono, por perda de matérias voláteis e diminuição de hidrogénio, oxigénio e o nitrogénio. Estas alterações acontecem em função das condições de pressão e temperatura que a MO da camada soterrada é sujeita durante todo o processo. A incarbonização geológica é definida como uma diminuição de 75% da humidade em relação à massa total do material *in situ* (ISO 11760, 2018). O processo é dividido em 3 partes principais que ocorrem sucessivamente: diagénese (alteração e degradação da MO por processos físico-químicos), catagénese (o progressivo soterramento faz a MO atingir condições de pressão e temperatura suficientes para quebrar as ligações químicas carbono-carbono, sendo nesta fase que irá se produzir a maior quantidade de hidrocarbonetos) e metagénese (grandes profundidades iniciam um metamorfismo na fase inorgânica, e transformações termoquímicas sob a MO favorecem a produção de hidrocarbonetos gasosos) (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017).

A MO no carvão apresenta-se principalmente sob a forma de macerais, que estão para os carvões assim como os minerais estão para as rochas inorgânicas. Os grupos principais de classificação dos macerais são vitrinite, inertinite e liptinite, podendo também se classificar a MO como zooclastos e outros produtos secundários. A vitrinite é o grupo mais abundante entre os macerais, sendo a refletância aleatória das partículas de vitrinite um parâmetro muito útil na classificação do grau de incarbonização da MO (Taylor, 1998). Os carvões são classificados de acordo com a refletância aleatória da vitrinite e teor em cinzas (ISO 11760, 2018). Na figura 1 apresentam-se os diferentes tipos de carvões e as características gerais relativas de cada classe conforme a incarbonização decorre.

Apesar do constituinte principal dos carvões ser o carbono, estes também incluem na sua composição uma fração mineral, que constitui o teor em cinzas quando os carvões são queimados. A composição mineralógica e respetivos elementos químicos associados na fração mineral dos carvões dependem das características e condições naturais do local de sua génese, como da matéria orgânica existente (Swaine, 1990).

O processo de mineração de carvão expõe sulfuretos (como por exemplo a pirite), presente no carvão e em rochas associadas, ao oxigénio, o que promove a oxidação destes sulfuretos, o que dá lugar à formação de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e drenagens ácidas com potencial para afetar solos e recursos hídricos (Orem & Finkelman, 2003). A oxidação dos sulfuretos pode ainda promover a dissolução, libertação e mobilização de elementos como, por exemplo, As, Bi, Cu, Ga, Ge, Hg, Se, Tl e Zn, que são metais insolúveis e que podem se depositar e se concentrar em sedimentos das linhas de água a jusante das explorações de carvão (Orem &

Finkelman, 2003). Para além da exploração, transporte e deposição de resíduos mineiros associados ao carvão, a queima é também um fator de mobilização e dispersão de materiais, gerando emissões gasosas de enxofre, nitrogénio, elementos traço (As, Cs, F, Se, Hg, U e Th) e de compostos orgânicos voláteis (Finkelman, 1999; Orem & Finkelman, 2003).

A combustão de carvão pode acontecer em instalações industriais, nomeadamente em centrais de produção de energia e em fornos de alta temperatura. Contudo, pode também ocorrer em condições naturais, como em camadas de carvão, durante o transporte ou em pilhas de armazenamento de carvão, assim como em escombreliras de resíduos mineiros (Suárez-Ruiz & Crelling, 2008). A ignição destes materiais pode ocorrer de maneira espontânea devido às propriedades intrínsecas dos materiais, ou, e principalmente em escombreliras, pode ter origem em fontes externas (como por exemplo fogos florestais).

A autocombustão de escombreliras de carvão é responsável pelo agravamento do impacte ambiental associado à deposição de resíduos mineiros, devido à mobilização de elementos ou compostos potencialmente tóxicos para as áreas envolventes, através da emissão de compostos voláteis e partículas sólidas para a atmosfera, como também à lixiviação de elementos para os solos e corpos de águas, cujo modo de ocorrência se altera devido à combustão. A combustão conduz ao consumo do carbono e, conseqüentemente, à volatilização de alguns elementos e à concentração e alteração do modo de ocorrência de outros (Ribeiro et al., 2010; Ribeiro et al., 2022).

Em centrais termoelétricas que usam carvão como combustível, existe a emissão de gases como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO e NO<sub>2</sub>, que podem causar problemas de saúde nos seres humanos e afetar a biodiversidade (Orem & Finkelman, 2003; Munawer, 2018). Na operação de centrais termoelétricas tenta-se minimizar a produção e emissão destes poluentes para a atmosfera através da instalação de vários sistemas de filtragem, seleção de tipos específicos de carvão, e/ou controlando a dinâmica do processo de combustão. Contudo, o controle destes parâmetros não se aplica, nem é possível, em escombreliras de carvão em autocombustão, que libertam para a atmosfera e áreas envolventes diversos tipos de compostos e elementos (Finkelman, 2004). Em Finkelman, (2004) estão listadas uma série de problemas relacionados com a queima de carvão, incluindo combustão natural e antropogénica, à superfície ou em minas subterrâneas, são algumas: destruições de ecossistemas, fogos florestais, fonte de poeiras e contaminação de rios e águas subterrâneas, deslocação de pessoas e perda de propriedades, impactos na saúde humana, perda de recursos energéticos, e uma fonte significativa de CO<sub>2</sub>. Especificamente a emissão de CO<sub>2</sub>, que é um dos principais gases de efeito de estufa, causa impactes negativos no meio ambiente (associados ao aumento da temperatura, elevação do nível do mar, perda de

## Introdução

biodiversidade) e na saúde humana, causando principalmente doenças respiratórias. A contribuição de CO<sub>2</sub> originado pela queima de carvão é igual a 33% de toda a emissão de CO<sub>2</sub> no planeta (Rauner et al., 2020).

O uso de carvão em processos industriais é responsável pela produção de grandes quantidades de resíduos sólidos (cinzas). Uma parte destes resíduos acaba depositada em aterros, aos quais podem também estar associados problemas de lixiviação e mobilização de elementos potencialmente tóxicos afetando solos, águas subterrâneas e superficiais (Orem & Finkelman, 2003). Porém, dependendo das suas características, as cinzas resultantes da combustão de carvão são utilizadas na produção de cimento para a construção civil (Orem & Finkelman, 2003). Uma parte destes resíduos sólidos, principalmente as cinzas volantes, podem ainda ser mobilizados por ação de ventos, enquanto estão armazenados ou durante o transporte para locais de deposição ou tratamento.

O produto da combustão de carvão é uma complexa mistura de gases e partículas sólidas. Algumas partículas sólidas podem ser transportadas e ficarem em suspensão no ar, sendo classificadas de acordo com o seu tamanho (Yao, 2009): partículas ultrafinas (0,1 µm), partículas finas (2,5 µm) e partículas grosseiras (2,5-10 µm). A queima de carvão possui a potencialidade de gerar partículas de todas as frações, contudo, quanto menor a partícula, maior a probabilidade de penetrar profundamente no sistema respiratório (Yao, 2009). Quanto menor for a partícula, maior o tempo que esta ficará em suspensão na atmosfera junto aos gases emitidos pela queima do carvão, e também maior será a distância em que esta pode se disseminar no ambiente. Estima-se que na China, o maior consumidor de carvão no planeta, cerca de 700 mil a 2,2 milhões de pessoas morrem prematuramente pela inalação e outras consequências relacionadas com as partículas com dimensão inferior a 2,5 µm, cujas fontes são maioritariamente centrais termoelétricas de carvão (Hausfather, 2016). Segundo o relatório da *World Health Organization* (WHO, 2020), 99% da população mundial está em contato com níveis não saudáveis de dióxido de nitrogénio e partículas finas, sendo a população de países subdesenvolvidos e mais pobres as mais expostas.

Os impactos no ambiente e na saúde humana relacionados com exploração e utilização de carvões podem também variar de acordo com as composições químicas específicas de cada carvão (Rauner et al., 2020). Devido à grande heterogeneidade dos tipos de carvão é muito difícil estabelecer ligações precisas entre os efeitos no organismo e a fonte que a originou, sendo imprevisível a maneira que o corpo humano reage à inalação das partículas emitidas pela queima, transporte ou exploração de carvão (Gasparotto & Martinello, 2021). A interação das partículas e elementos provenientes do carvão podem gerar inúmeras doenças pulmonares e no sistema respiratório, diversos tipos de cancro, alteração do sistema imune,



problemas de coração e cérebro, impactar o sistema reprodutor, danos no DNA e comorbidades (Gasparotto & Martinello, 2021).

Previamente, diversas investigações sobre escombreliras de carvão em autocombustão e os respetivos impactes ambientais foram desenvolvidos em todo o mundo (Stracher et al., 2011, 2015), incluindo também em Portugal foram realizadas (e.g. Espinha Marques et al., 2021; Ribeiro et al., 2010; Ribeiro et al., 2017; Ribeiro, et al., 2022). Estes estudos são importantes por questões de proteção ambiental, mas também de saúde pública uma vez que parte das escombreliras estão perto de centros populacionais. A saúde das pessoas que vivem perto de escombreliras de carvão em autocombustão pode estar em risco pelas emissões de elementos traço, compostos orgânicos e partículas sólidas (Finkelman, 2004). Em publicações anteriores sobre escombreliras de resíduos mineiros associadas a processos de autocombustão, quer em Portugal, quer em outras partes do mundo, não se encontraram estudos sobre a radioatividade e os efeitos da autocombustão no potencial radioativo destes materiais.

## 1.2.2 Radioatividade natural

A radioatividade é um fenómeno que ocorre de maneira natural, foi descoberta por Henri Becquerel e ocorre sob a forma da desintegração espontânea do núcleo de um átomo, produzindo radiações. Esta desintegração acontece sob a forma de partículas em movimento, como também sob a forma de onda eletromagnética que possui energia suficiente para ionizar um átomo, ou seja, retirar um eletrão de sua constituição criando um íão que é quimicamente mais ativo do que o átomo inicial.

Os tipos de radiação são:

- Radiação  $\alpha$ : consiste na emissão de núcleos de hélio (He; sendo que este núcleo contém 2 prótons e 2 neutrões) do átomo.
- Radiação  $\beta$ : se materializa na emissão de um eletrão (partícula  $\beta^-$ ) quando existe um excesso de energia no núcleo do átomo; ou a emissão de um antieletrão (partícula  $\beta^+$ ) no caso de existir excesso de neutrões em relação aos prótons no núcleo do átomo.
- Radiação  $\gamma$ : estado de excitação do núcleo do átomo que emite uma onda eletromagnética (sem carga ou massa), que devido ao seu curto comprimento é altamente penetrativa.

## Introdução

O termo radiação pode ser entendida como propagação de energia, ocorrendo seja sob formato de partícula ou onda eletromagnética. Esta energia em movimento é propagada através de um meio e descarregada em algum local, existindo fontes que emitem esta energia naturalmente. Rochas possuem elementos como urânio (U), tório (Th) e potássio (K), que são naturalmente emissores de radiação ionizante. Ser ionizante indica ter energia suficiente para retirar um elétron da estrutura de um átomo

Átomos naturalmente instáveis como o de U e Th e seus isótopos estão constantemente emitindo de seus núcleos partículas  $\alpha$  e  $\beta$ , e raios  $\gamma$ , procurando, através deste processo tentar alcançar uma maior estabilidade atômica, e tem como consequência a formação de isótopos filhos (figura 2). O elemento U integra 3 isótopos,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , sendo que os dois primeiros dão origem a cadeias complexas de decaimento. A abundância natural relativa de todo o U existente é >99% de  $^{238}\text{U}$ , 0,72% de  $^{235}\text{U}$ , enquanto no caso do  $^{234}\text{U}$  a sua abundância é de apenas 0,0055% de todo o U existente. A tentativa do átomo do  $^{238}\text{U}$  de alcançar a estabilidade atômica o levará a decair, gerando os isótopos filhos de sua cadeia de decaimento que por sua vez vão decair, gerando o isótopo seguinte na cadeia, até atingirem uma configuração estável, que no caso do  $^{238}\text{U}$  e seus isótopos filhos, é o  $^{206}\text{Pb}$ .

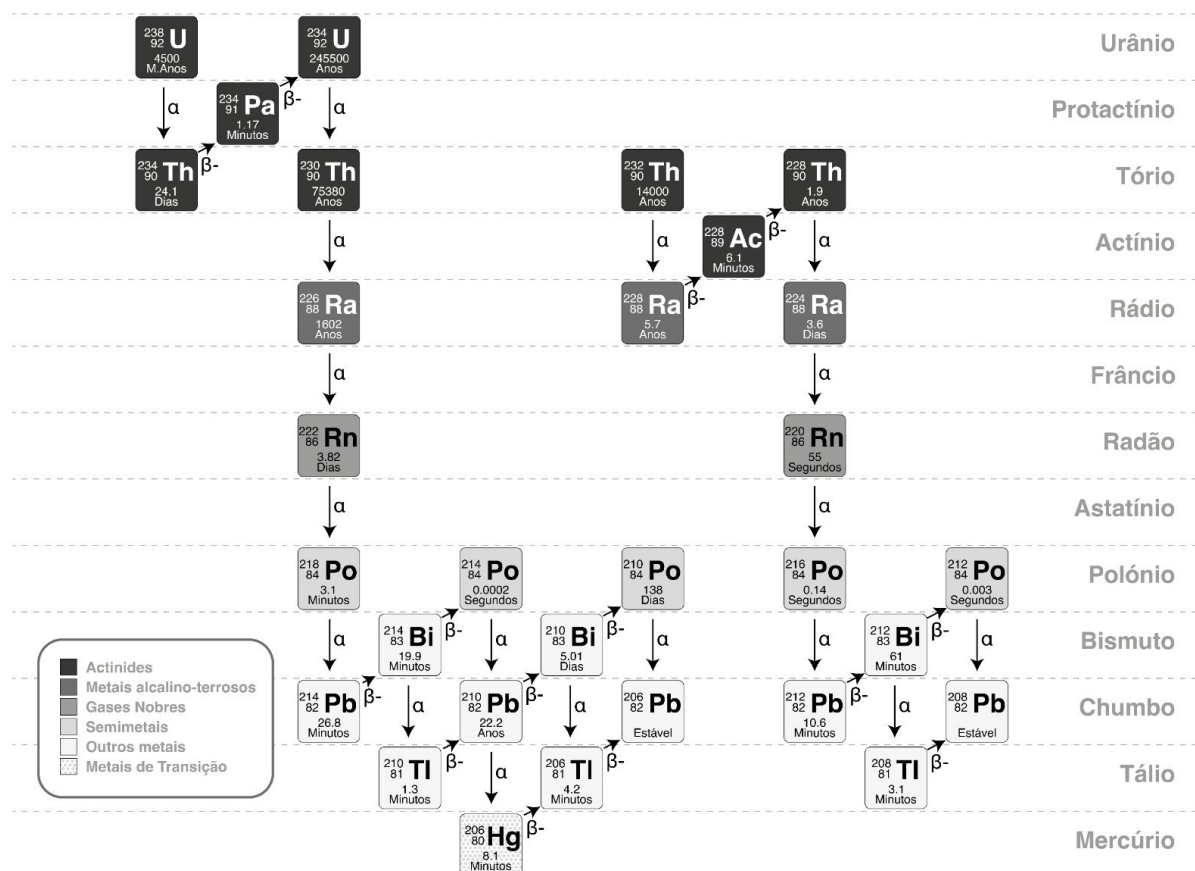


Figura 2 – Cadeias de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  (Dados retirados de: IAEA- International Atomic Energy Agency).

O ser humano está constantemente exposto a fontes naturais e não naturais de radiação (tabela 1), estando sujeito a uma exposição média de 2,42 mSv/ano (UNSCEAR, 2008). A radiação proveniente de fontes naturais, como a que tem origem nos materiais da crosta terrestre e a radiação cósmica, são as maiores contribuintes para a exposição humana à radiação ionizante (cerca de 80%), tal como apresentado na tabela 1 (UNSCEAR, 2008). A restante exposição às radiações ionizantes que o ser humano está sujeito é de origem artificial, como por exemplo através de procedimentos médicos, acidentes com materiais radioativos, etc.

Tabela 1 – Médias das doses anuais naturais e não naturais de exposição humana à radiação (adaptado de UNSCEAR, 2008).

Fontes de exposição	Média anual da dose		Variabilidade	Observações
	mSv/ano	%	mSv/ano	
<b>Fontes de exposição naturais</b>				
Inalação de gás radão	1,26	41,5	0,2 – 10	Variabilidade relacionada ao contexto geológico e à arquitetura da habitação.
Exposição a radiação terrestre	0,48	15,8	0,3 – 1	Variabilidade dependente do contexto geológico.
Ingestão de produtos	0,29	9,6	0,2 – 1	Variabilidade conforme a ingestão de produtos.
Radiação cósmica	0,39	12,86	0,3 – 1	Variabilidade de dose conforme a altitude.
<b>Total</b>	<b>2,4</b>	<b>79,8</b>		
<b>Fontes de exposição artificiais</b>				
Procedimentos médicos	0,60	19,8	0 - ?	
Testes de armamentos nucleares	0,005	0,16		
Exposição ocupacional	0,005	0,16	0 – 20	
Acidente de Chernobyl	0,002	0,07		A dose média em 1986 no hemisfério norte foi de 0,7 mSv/ano.
Centrais Nucleares	0,0002	0,01		As doses podem chegar em alguns casos específicos até 0,02 mSv/ano
<b>Total</b>	<b>0,61</b>	<b>20,2</b>		

Muito é conhecido sobre fontes radioativas naturais em materiais geológicos específicos, como granitos, que podem possuir uma abundância significativa de elementos químicos radioativos (UNESCEAR, 2000; Alves et al., 2016). Contudo, rochas com matéria orgânica estão também associadas a elementos radioativos, especialmente o U (Lüning & Kolonic, 2003; Correia et al., 2012, 2013; Cumberland et al., 2016; Sêco et al., 2018, 2019, 2020).

É de grande interesse do ponto de vista científico compreender e correlacionar os elementos radioativos com os materiais geológicos ricos em matéria orgânica, como por exemplo os carvões e os resíduos resultantes da sua exploração e uso. Registra-se que não foram encontrados na bibliografia trabalhos e estudos sobre radioatividade em escombreliras de carvão sujeitas a processos de autocombustão, ao contrário do que acontece para os resíduos gerados pelo processo de combustão industrial de carvão em centrais termoelétricas.

### 1.2.3 Radioatividade natural em carvões

A ocorrência de U nos carvões é complexa, sendo que este elemento se apresenta mais comumente ligado quimicamente à matéria orgânica dos carvões (Swaine, 1990; Finkelman et al., 2018); porém, uma parte está também associada a minerais acessórios como zircões (Finkelman, 1981; Finkelman et al., 2018). Outro modo de ocorrência é sob a forma de minerais de U formados por mineralizações secundárias (Finkelman, 1981; Dai et al., 2015; Finkelman et al., 2018). O U é um elemento bastante móvel quando comparado com o K e o Th, e pode ser incorporado na constituição do carvão antes, durante ou após a incarbonização (Seredin & Finkelman, 2008). Este elemento pode formar sais solúveis que podem ser transportados pelas águas dos ambientes deposicionais de formação de carvão, ou para os depósitos já formados de carvão, bem como fazer parte de materiais geológicos com U em sua constituição no momento da deposição de sedimentos.

A concentração média de U em carvões do tipo betuminoso, que é a principal tipologia de carvões utilizadas em centrais termoelétricas, é de 2,9 ppm, e em carvões com um grau mais elevado, como a antracite é de 1,9 ppm (Ketris & Yudovich, 2009). A obtenção de U a partir de carvões representa o primeiro exemplo de sucesso da obtenção de subprodutos a partir de carvões (Dai & Finkelman, 2018). Carvões com altos teores de U foram explorados após a segunda guerra mundial pela União Soviética e os Estados Unidos da América, tendo sido uma das principais fontes de U para reatores nucleares (Seredin & Finkelman, 2008; Dai & Finkelman, 2018)

A ocorrência de Th em carvões geralmente está relacionada com minerais detríticos, como zircão e a monazite (Finkelman et al., 2018; Swaine, 1990). Muitas vezes o Th está associado ao U devido às suas propriedades químicas e físicas, ocorrendo geralmente sob a forma de  $\text{Th}^{4+}$ , o seu isótopo mais comum é o  $^{232}\text{Th}$  (figura 2). É menos móvel que o U e é um elemento traço associado também a argilas, areias, minerais pesados, fosfatos e feldspatos (Swaine, 1990).

Dentre os elementos naturais com maior potencialidade de produção de radiação ionizante, o  $^{40}\text{K}$  é a maior fonte natural a nível quantitativo. Suas percentagens na crosta terrestre e abundância em grande quantidade das rochas na litosfera, são os principais fatores que contribuem para o K ser o maior contribuinte de radioatividade natural em materiais geológicos. A maior parcela de K que está presente nos carvões, geralmente está associada com a fração inorgânica do material (Swaine, 1990; Finkelman et al., 2018).

Sob determinadas condições geológicas, alguns elementos como terras raras, prata, ouro, elementos do grupo da platina e U podem aparecer enriquecidos em carvões (Seredin & Finkelman, 2008). Apesar destes depósitos não serem comuns e ainda não serem comercialmente viáveis para a exploração, ao pensarmos sob uma nova perspectiva, é possível utilizar os resíduos da combustão do carvão como fonte destes recursos, por exemplo, cinzas resultantes de combustão de carvão em centrais termoelétricas. As cinzas de carvão possuem uma grande potencial para a extração de elementos terras raras, outros elementos críticos e U (Seredin & Finkelman, 2008).

## 2 Enquadramento das áreas de estudo

As áreas de estudo deste trabalho estão associadas a atividades de exploração e utilização de carvão, especificamente áreas condicionadas por processos de combustão de carvão. No primeiro caso é abordada a autocombustão de escombrelas resultantes da exploração de carvão da Bacia Carbonífera do Douro (BCD), e no segundo caso aborda-se os solos da área envolvente à Central Termoelétrica de Sines (CT de Sines), na qual a combustão de carvão importado serviu para produção de energia entre 1985 e 2021.

### 2.1 Escombrelas de carvão na Bacia Carbonífera do Douro

A área de estudo localiza-se na BCD, que é a maior ocorrência de carvão de Portugal, com aproximadamente 53 km de comprimento e uma variabilidade de espessura de até 250 m (Pinto de Jesus, 2003). Com uma direção NO/SE, geograficamente está inserida entre São Pedro Fins (a Este do Porto) até Janarde (a Este de Arouca) (figura 3). Esta estrutura localizada na Zona Centro-Ibérica, tem uma idade referente ao Estefaniano C inferior (Pinto de Jesus, 2003).

Na figura 3 apresenta-se o enquadramento geográfico e geológico da BCD, assim como em destaque a localização das escombrelas de SPC e do Fojo, que são alvo de estudo neste trabalho.

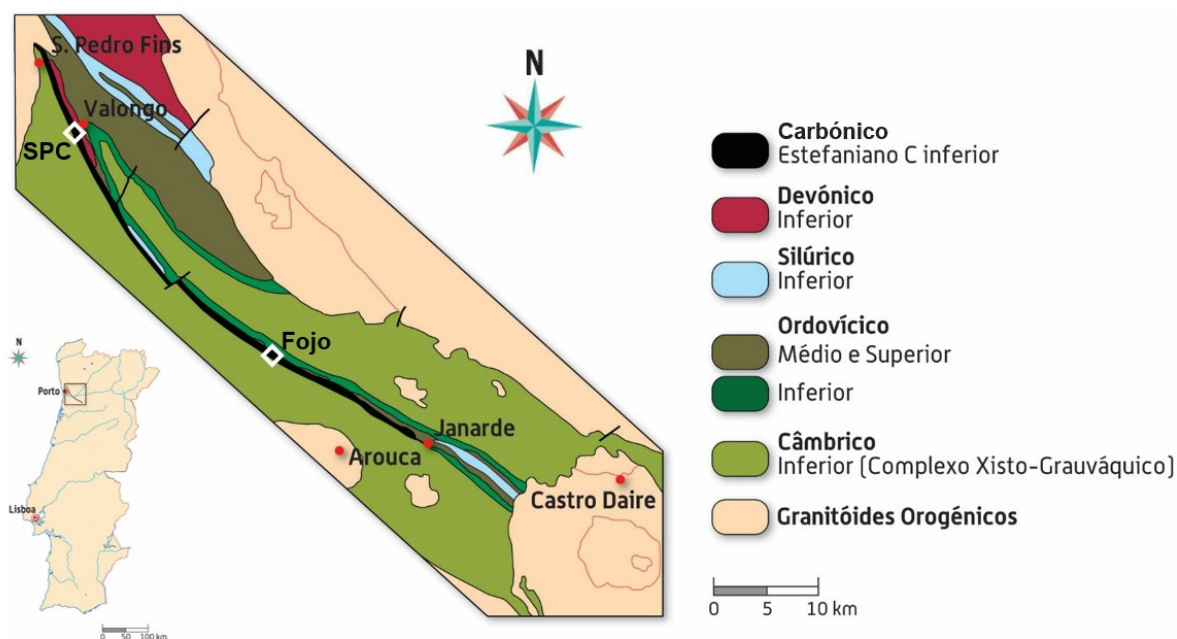


Figura 3– Enquadramento geográfico e geológico da BCD, em destaque a localização das escombrelas de São Pedro da Cova (SPC) e do Fojo (adaptado de Ribeiro et al., 2010).

O carvão da BCD é classificado como antracite A (ISO 11760, 2018), e foi explorado por quase 200 anos, entre 1795 e 1992. Estas explorações foram localizadas em duas áreas mineiras principais: São Pedro da Cova (SPC) e Pejão; existiram ainda diversas e dispersas pequenas minas ao longo da bacia. O carvão explorado nestas minas era utilizado maioritariamente para a produção de energia na central termoelétrica da Tapada do Outeiro, em Gondomar, pertencente ao distrito do Porto.

As explorações de carvão na região contribuíram muito para o desenvolvimento económico, socioeconómico e cultural, contribuindo também para a evolução económica e energética de Portugal. Contudo, esta atividade mineira inevitavelmente causou impactes ambientais na região, principalmente porque as explorações começaram no final do século XVIII, muito antes de existir qualquer legislação ou instituição que garantissem ou regulassem a integridade ambiental. As escombrelas de carvão provenientes da exploração da BCD são um dos principais focos de preocupações ambientais, principalmente pelo seu potencial de contaminação de recursos hídricos, solos, e ainda a mobilização de partículas pelo vento (Ribeiro et al., 2011; 2017; Ribeiro & Flores, 2021; Espinha Marques et al., 2021).

As escombrelas estão geralmente localizadas perto das áreas de exploração, e são constituídas por rejeitos da exploração mineira que incluem as litologias do encaixante com quantidades variáveis de carvão. Por esse motivo, as mais de 20 escombrelas que existem na BCD apresentam uma variabilidade composicional significativa. Identificam-se nas escombrelas materiais com teores significativos de matéria orgânica (ex: carvão e xistos carbonosos), assim como materiais sem ou com pouca matéria orgânica (ex: arenitos líticos) (Ribeiro et al., 2011).

Um dos problemas relacionados com as escombrelas de carvão é que estas podem entrar em autocombustão, já que a porção de carvão que nelas existe serve como combustível, fazendo com que a escombrela arda lenta e continuamente, se houver alguma fonte de ignição.

Em 2005 e 2017 intensos fogos florestais causaram a ignição de algumas escombrelas da BCD, entre elas a de SPC e do Fojo, respetivamente. Os incêndios de 2005 que devastaram aproximadamente 325 000 hectares ao longo de Portugal (ICNF, 2013), causaram a ignição de três escombrelas, incluindo a de SPC, estando esta escombrela em autocombustão até aos dias de hoje, 17 anos depois. No caso da escombrela do Fojo, esta entrou em combustão em 2017; neste caso, foi implementado um plano de recuperação ambiental para extinguir a autocombustão da escombrela. Este plano foi realizado pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) entre 2018 e 2019.

## Enquadramento das áreas de estudo

Estima-se que as escombrelras da BCD possuem um teor de cinzas que varia entre aproximadamente 60% e 99% (à exceção de uma escombrelra muito pequena que tem menos de 30% de teor em cinzas) (Ribeiro et al., 2011, 2022). Isto significa que estas escombrelras podem conter até cerca de 40% de carvão, isto é, de material combustível. Os materiais de escombrelras com teor em cinzas muito elevado (>95%) e por isso muito pouca matéria orgânica foram registados nos materiais intensamente afetados pela autocombustão de algumas destas escombrelras (Ribeiro et al., 2011, 2022).

Uma vez que os materiais das escombrelras são muito heterogêneos, o processo de combustão afeta de maneira muito variável cada escombrelra, como também não afeta de maneira regular e nem por completo (Ribeiro et al., 2010). A combustão do material das escombrelras causa a alteração do modo de ocorrência e a concentração de elementos, por perda da fração orgânica que é queimada. Consequentemente, o potencial de contaminação associado às escombrelras é alterado, intensificando as emissões gasosas e de partículas sólidas que agravam o impacto ambiental e na saúde humana nas áreas envolventes a estas escombrelras.



## Escombreira de São Pedro da Cova

A escombreira de São Pedro da Cova (SPC), em Gondomar (distrito do Porto) é a maior escombreira da região e da BCD, ocupa uma área de aproximadamente 28 000 m<sup>2</sup>, e está localizada nas redondezas da vila de São Pedro da Cova (Ribeiro et al., 2010). Como já referido, esta escombreira está em autocombustão desde 2005, sendo sua ignição causada por fogos florestais. A quantidade de carvão que existe na escombreira atua como combustível e favorece a continuidade da combustão. Esta escombreira situa-se nas imediações de zonas habitadas e onde existem infraestruturas sociais e desportivas, sendo um foco de preocupação para a saúde humana (Ribeiro et al., 2010). Na figura 4 é possível observar a área ocupada por esta escombreira, assim como os setores que estão em autocombustão, que já foram queimados e a parte ainda não queimada.

No local é possível notar o calor emanado pela escombreira, observar a exalação de vapores no quadrante que está em autocombustão, sentir o cheiro característico de enxofre e observar a sua sublimação na superfície. Além disso, também é notório a coloração avermelhada dos materiais nas áreas já ardidas.

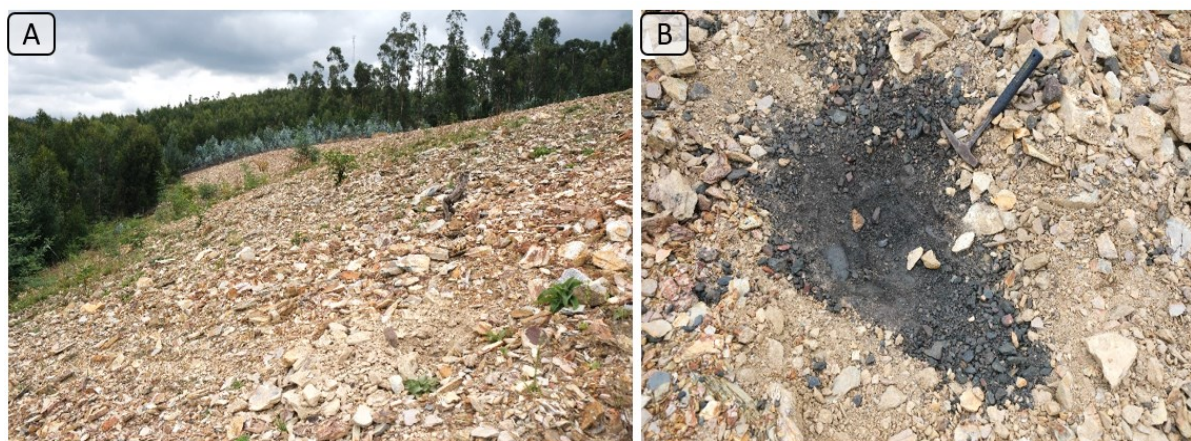


Figura 4 – Imagem área da escombreira de SPC, com identificação aproximada da área queimada a amarelo, da área atualmente em autocombustão a vermelho e da área não queimada a verde (Google Earth, acedido em maio de 2022).

## Escombreira do Fojo

A escombreira do Fojo, em Castelo de Paiva (distrito de Aveiro), entrou em autocombustão em 2017, após a ignição causada por fogos florestais. Nesta escombreira a EDM procedeu à extinção da combustão a requalificação da mesma. Esta requalificação ambiental foi realizada entre 2018 e 2019 e incluiu a extinção da combustão através de remobilização e arrefecimento do material como uma mistura de água com um produto retardador de temperatura. Posteriormente, para modelação paisagística, o material foi espalhado e compactado no local original da escombreira e por fim foi coberto com xistos de origem desconhecida (20 a 30 cm de espessura), como se pode observar na figura 5A. Esta figura mostra um aspeto geral da área coberta e a figura 5B mostra o material da escombreira de carvão abaixo do nível de cobertura.

É observável, nas áreas marginais não cobertas pela camada de xisto, uma heterogeneidade e mistura de materiais queimados e não queimados devido ao processo de remobilização. Diferentemente de SPC onde é possível claramente observar os setores queimados e não queimados, neste caso é difícil identificar estes setores; é apenas possível identificar alguns setores na escombreira com materiais afetados por maior ou menor intensidade de combustão (principalmente devido à cor dos materiais).



*Figura 5– A) Área da escombreira do Fojo coberta com materiais xistentos. B) Escavação do material de cobertura para recolha de escombros da exploração de carvão.*

## 2.2 Central termoelétrica de Sines

A construção da CT de Sines começou em 1979 e foi concluída em 1989; em 1985 o primeiro grupo iniciou os serviços industriais da central, e em janeiro de 2021 encerrou as suas atividades (EDP, 2019a). A CT de Sines está localizada a poucos quilómetros do centro da cidade de Sines, no Alentejo, distrito de Setúbal, concretamente no litoral sudoeste de Portugal (figura 6). Dista poucos metros da praia de São Torpes, e localiza-se no limite do Parque Natural Sudoeste Alentejano e Costa Vicentina. Geograficamente, está localizada a aproximadamente 8 km do porto de Sines, onde era descarregado o carvão importado do tipo betuminoso (EDP, 2019c), que era utilizado para a produção de energia na central.

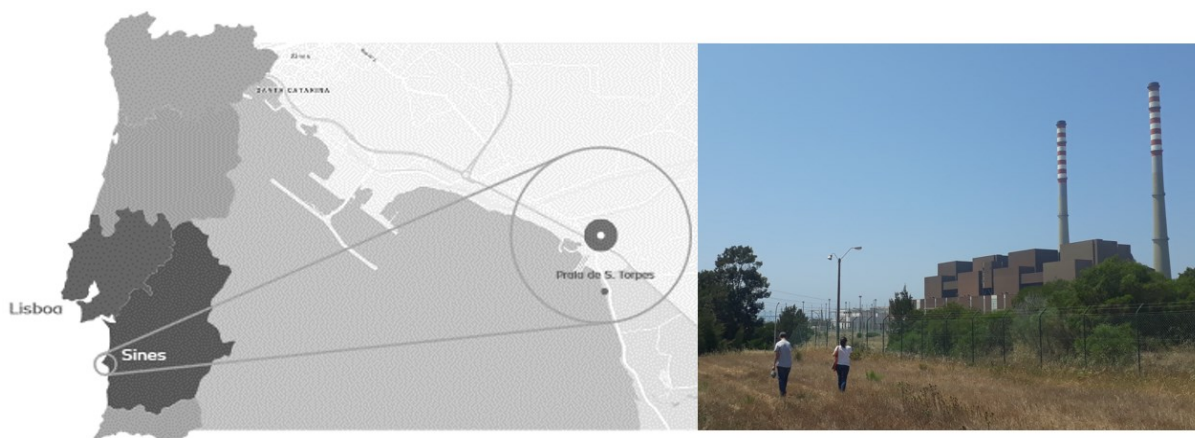


Figura 6 – Localização da CT de Sines (adaptado de EDP, 2019a) e uma vista geral da CT de Sines.

Em 2019 cerca de 40% da produção de energia elétrica produzida por centrais termoelétricas emitida para a rede da EDP (Energias de Portugal) foi produzida em Sines (EDP, 2019a). De maneira muito genérica, a CT de Sines produzia energia elétrica a partir da queima de carvão, originando calor que aquecia a água em caldeiras e transformando-a em vapor, que por sua vez fazia girar uma turbina ligada a um gerador. Desta forma transformava-se energia mecânica em energia elétrica. Após este processo, o vapor é arrefecido e condensado para o estado líquido, sendo este transportado novamente para a caldeira, iniciando um novo ciclo de produção de energia (EDP, 2019f).

Os solos são fruto da sua topografia, formações geológicas, clima e ações humanas que favorecem ou interferem a pedogénese local. No caso dos solos que rodeiam a CT de Sines, são maioritariamente câmbissolos êutricos com origem em rochas sedimentares pos-paleozóica, possuem um horizonte A com cores claras e pouca MO, baixo potencial agrícola,

baixa permeabilidade, baixa capacidade de retenção de microrganismos, baixa potencialidade de troca catiónica, baixa capacidade de retenção e transformação de poluentes inorgânicos e orgânicos, média a elevada erodibilidade (ADSA, 2019). Os usos dos solos que rodeiam a CT de Sines são maioritariamente de uso industrial, agrícola, incultos e florestais (ADSA, 2019).

O clima na região da CT de Sines é classificado como mediterrâneo sob influência do Oceano Atlântico no que diz respeito a temperatura, humidade relativa, incidência solar e ventos. Sendo que as direções dominantes dos ventos norte e noroeste, dependendo da estação do ano (ADSA, 2019). A compreensão deste parâmetro pode nos fornecer indicações das possíveis direções de dispersão de partículas e gases provenientes da CT de Sines, tanto oriundas da combustão de carvão como também do armazenamento e gestão da matéria prima e dos resíduos. Porém, outros fatores podem contribuir para a dispersão de partículas associadas ao uso de carvão numa central termoelétrica, sendo que estas podem se depositar na área envolvente da central, ou serem transportadas para áreas mais afastadas; a natureza e dimensão das partículas são outros exemplos de fatores que condicionam a dispersão.

O transporte do carvão do porto de Sines até as pilhas de armazenamento a céu aberto da CT de Sines, era realizada por meio de uma tela transportadora com cerca 3,5 km (EDP, 2019e). O armazenamento deste carvão nas imediações da CT de Sines era feito em pilhas com recurso a pás carregadoras e caminhões de transporte; mesmo com todas as medidas de redução de emissões difusas, reconhecesse que a emissão de partículas é variável consoante as condições meteorológicas (EDP, 2019b). A CT de Sines possuía quatro pilhas ativas de 150 000 toneladas, e outra passiva de 700 000 toneladas de carvão (EDP, 2019e)

Após a combustão do carvão para a produção de energia, as cinzas volantes coletadas pelo sistema de filtragem e as cinzas de fundo coletadas na parte inferior da caldeira, eram armazenadas nas imediações da central a céu aberto (pelo menos parcialmente ou temporariamente), potenciando a mobilização por ação dos ventos; ou em aterros e locais de armazenamento temporário. Os locais de armazenamento de resíduos não perigosos provenientes da queima de carvão, eram feitos sob a forma de pilhas ou aterro, considerados resíduos não perigosos. Este aterro possui um volume total de armazenamento de 1 250 000 toneladas, ocupando uma área aproximada de 11 hectares (EDP, 2019e).

Parte das cinzas volantes eram vendidas para as indústrias de cimento e de betão, em 2017 as cinzas de fundo passaram a ser valorizadas como subproduto e também começaram a ser parcialmente comercializadas, diminuindo a quantidade de material a ser depositada em aterro (EDP, 2019e). A CT de Sines ainda contava com um aterro de gesso e uma unidade de armazenamento de subprodutos de gesso; este aterro possui dimensão de 5,5 hectares (EDP, 2019e). De acordo com a declaração ambiental de 2018 realizada pela EDP (EDP, 2019a), não existem registos de lixiviados provenientes dos aterros da CT de Sines, que

possam ser mobilizados para a ribeira da Junqueira, que é linha de água mais próxima e a jusante da CT de Sines que desemboca na praia de São Torpes.

Somado a estes focos de emissão difusas de partículas, uma parcela destas, que são extremamente finas (poucos  $\mu\text{m}$ ), e gases, não seriam completamente capturadas pelos sistemas de filtragem da CT de Sines. A dispersão a partir das chaminés pode conduzir estes gases e partículas que escapam destes processos de queima para camadas mais altas da atmosfera, promovendo uma dispersão de material por áreas maiores. Atualmente, as centrais termoelétricas possuem tecnologia para a filtração e captação destes materiais produzidos no processo de obtenção de energia, o que diminui consideravelmente os impactes relacionados. No entanto, a quantidade de material produzido neste processo é dependente do tipo de combustível utilizado, da eficiência e tipo de processo produtivo de cada central.

### 3.1 Plano de amostragem

#### 3.1.1 Amostragem em escombrelras de carvão

Foram colhidas amostras de resíduos mineiros na escombrelra de SPC e na escombrelra do Fojo. Considerando o processo de autocombustão a que estas escombrelras estiveram sujeitas, e de acordo com os objetivos delineados para este trabalho, a amostragem incluiu a recolha de materiais queimados e não queimados. No planeamento da amostragem considerou-se uma distribuição espacial das amostras que garantissem a melhor representatividade dos materiais amostrados.

Na tabela 2 consta uma síntese da amostragem nas escombrelras, com indicação das amostras recolhidas em áreas não queimadas e áreas queimadas e respetiva codificação.

*Tabela 2 – Síntese dos pontos de amostragem das escombrelras de carvão estudadas.*

São Pedro da Cova		Fojo	
	C1		F1
	C3		EA3
Escombrelra Queimada	C2.1	Escombrelra Queimada	EA6
	C2.2		EA10
	C2.3		EE2
Escombrelra Não Queimada	C4	Escombrelra Não Queimada	ENA2
	C5		F2

As figuras seguintes (figuras 7 e 8) mostram imagens aéreas das escombrelras com indicação dos locais onde foram recolhidas as amostras.



Figura 7 – Vista geral da área do talude SW da escobreira de SPC (coordenadas: 41°09'25.6" N; 8°30'09.6"O), com identificação dos locais de recolha de amostras (C1 a C5) (Google Earth, acedido em maio de 2022).



Figura 8 – Imagem aérea da escobreira do Fojo (coordenadas: 41°02'28,06" N; 8°23'02,72"O). A) Área da escobreira durante os trabalhos de reabilitação em 2019. B) Área da escobreira em 2021, com identificação dos locais de amostragem (Google Earth, acedido em maio de 2022).

No caso da escombreira de SPC, as amostras foram recolhidas na superfície, à exceção de um dos locais de amostragem, no qual foram colhidas três amostras a diferentes profundidades, uma vez que se observou nesta área queimada níveis com características visualmente muito distintas, conforme se pode observar na figura 9 (C2). Observa-se um nível mais avermelhado a maior profundidade (amostra C2.3), sobre o qual se observa um nível intermédio cinzento claro e com uma aparência argilosa (amostra C2.2), e no topo um nível mais superficial que se assemelha ao material não queimado do resto da escombreira (amostra C2.1). As amostras C1 e C3 (figura 9), também de áreas queimadas, foram colhidas depois da remoção da camada mais superficial e meteorizada; a cor avermelhada destas amostras é indicadora da intensidade da combustão a que estes materiais foram sujeitos (Ribeiro et al., 2010). Estas amostras são semelhantes e visivelmente mais similares à amostra C2.3.

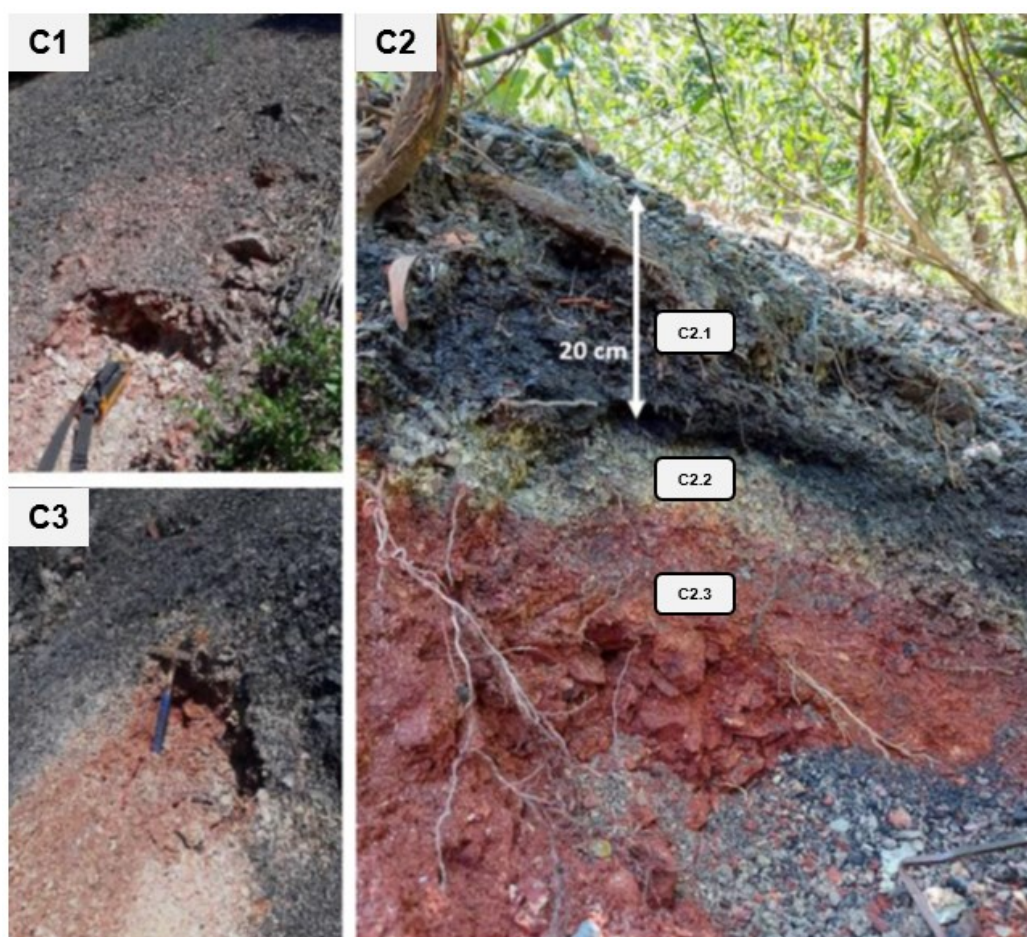


Figura 9 – Locais de recolha de amostras na área queimada da escombreira de SPC: amostras C1, C2 (C2.1, C2.2, C2.3) e C3.

Estudos anteriores sobre esta escombreira indicam que as amostras mais avermelhadas caracterizam-se por serem as mais intensamente afetadas pela combustão e apresentam alterações petrográficas, geoquímicas e mineralógicas mais significativas (Ribeiro et al., 2010; Ribeiro et al., 2015; Espinha Marques et al., 2021). As amostras C4 e C5 foram colhidas nas áreas não queimadas, depois de removida camada superficial mais alterada pela



meteorização, sendo que o material se apresenta cinzento-escuro a preto, indicador da quantidade de matéria carbonosa.

Para recolha de algumas amostras na escombreira do Fojo, o material de cobertura foi escavado de forma a ser possível a recolha do escombro original. A figura 5A mostra um aspeto geral da área da escombreira, e a figura 5B o tipo de escavação superficial necessária para a recolha das amostras. Das amostras recolhidas na escombreira do Fojo as amostras F1 e EA10 são as que parecem mais afetadas termicamente uma vez que apresentam uma coloração mais avermelhada que as restantes.

### 3.1.2 Amostragem em solos da envolvente da Central Termoelétrica de Sines

Os solos na área envolvente à CT de Sines foram recolhidos à superfície, num raio ao redor dos terrenos da CT de até 1 km, conforme se pode observar na figura 11. Esta amostragem superficial e proximal da área da CT foi a opção definida devido à ausência de estudos anteriores neste local. Dessa forma pretende-se identificar as características dos solos imediatamente junto à CT.

A figura 11 mostra a área da central, e área envolvente onde as amostras de solos foram recolhidas. Foi também recolhida uma amostra do substrato rochoso ocorrente sob os solos recolhidos (figura 10), representada pela amostra SR1, esta rocha é um xisto da Formação de Mira. Neste trabalho foram ainda analisadas duas amostras de cinzas da CT, que existem no LRN-UC, no âmbito de outros trabalhos. A tabela 3 fornece uma sistematização das amostras colhidas.



*Figura 10 – Local de recolha e aparência in situ da amostra SR1.*

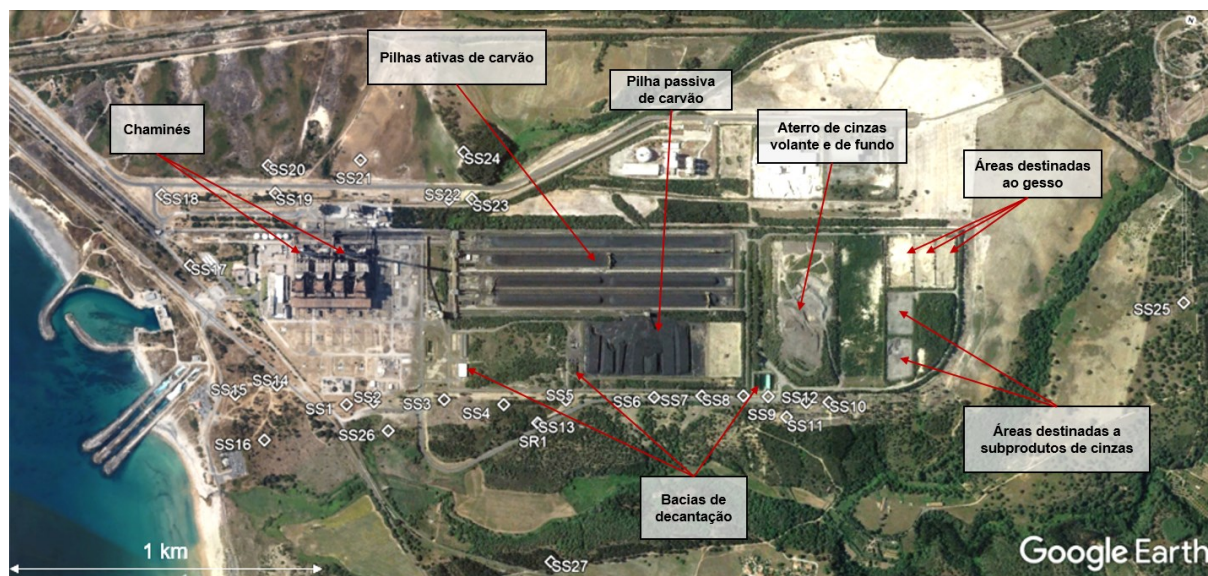


Figura 11 – Imagem aérea da CT de Sines com identificação dos locais de amostragem e áreas de interesse. (Google Earth, acessado em maio de 2022).

A recolha do substrato rochoso da região tem como objetivo observar e quantificar o fundo regional, como também ter uma base comparativa entre a geologia mais abundante ao redor da CT e as amostras de cinzas e solos. O objetivo de analisar as cinzas da CT de Sines é identificar o potencial de contaminação que estes materiais resultantes da combustão de carvão, e que podem ter sido parcialmente emitidos para a atmosfera, têm nos solos desta região. Foram analisadas cinzas volantes e de fundo (SC1 e SC2, respetivamente).

Tabela 3 – Síntese das amostras recolhidas na área envolvente à CT de Sines e de cinzas.

Solos	SS1, SS2, SS3, SS4, SS5, SS6, SS7, SS8, SS9, SS10-A, SS10-B, SS11, SS12, SS13, SS14, SS15, SS16, SS17, SS18, SS19, SS20, SS21, SS22, SS23, SS24, SS25, SS26, SS27
Rocha	SR1
Cinzas	SC1 (cinza volante), SC2 (cinza de fundo)

Para recolha dos solos a área a amostrar foi limpa de vegetação, seixo grosseiros e outros materiais, e com uma pá é feita a recolha da amostra superficial, dentro de um raio de cerca de 50 cm, a uma profundidade máxima de 10 cm, conforme exemplificado na figura 12.

O trabalho de amostragem permitiu verificar que as amostras colhidas a norte e a oeste da CT de Sines são aparentemente mais arenosas, enquanto as amostras colhidas a sul da central são mais heterogéneas e parecem incluir, em alguns casos, materiais de aterro e vestígios de cinzas. A figura 13A mostra o aspeto de uma amostra mais arenosa e a figura

13B mostra um local de recolha de amostra onde parece existir cinzas. A amostra SS25 foi colhida numa área mais afastada da CT de Sines, numa direção diferente da direção preferencial dos ventos, esperando-se que esta amostra represente um solo menos afetado pela dispersão de partículas ao redor da central.



Figura 12 – Esquema de amostragem de solos na área da CT de Sines.

A amostra de solo SS10 foi dividida em duas, pois no local existia uma camada de material mais escuro à superfície e que aparenta ser solo natural, abaixo da qual surgiu material cinzento claro mais fino, que se assemelha a cinza (Figura 13B). Assim, a amostra SS10-A correspondente à camada mais superficial (até 5 cm) e a SS10-B à amostra mais profunda.

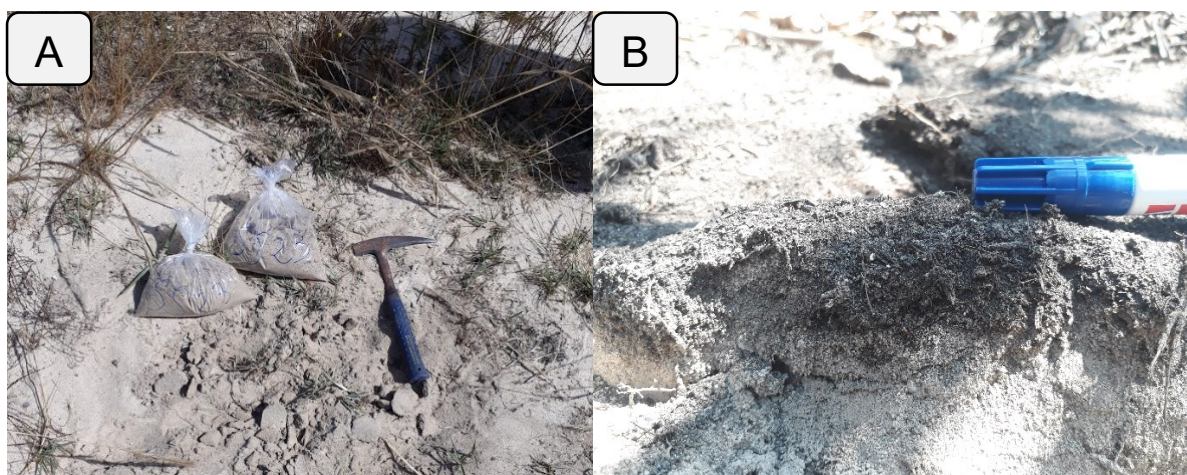


Figura 13 – A) Local de recolha da amostra SS23. B) Local de recolha das amostras SS10-A e SS10-B.

### 3.2 Preparação de amostras

Para cada amostra, quer de escombrelras, quer de solos e rocha, foram recolhidos cerca de 1,5 kg de material, utilizando uma pá, devidamente limpa entre cada recolha para evitar contaminações. As amostras recolhidas foram colocadas em sacos de plástico, devidamente selados e identificados. No laboratório todas as amostras recolhidas no campo foram preparadas de acordo com os procedimentos representados no fluxograma da figura 14.

Genericamente, as amostras foram colocadas em tabuleiros, devidamente identificados e higienizados e depois foram, desagregadas e limpas de vestígios de vegetação, insetos ou outros materiais.

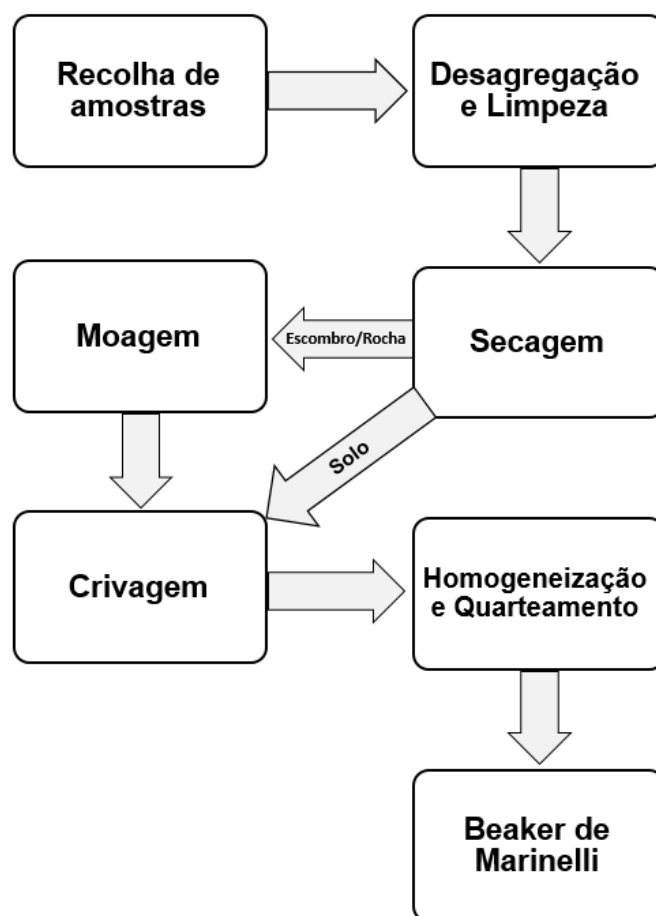


Figura 14 – Fluxograma de preparação de amostras.

Após este processo, as amostras foram colocadas numa estufa para secar, a uma temperatura de até 40°C. Depois de secas, as amostras de solos foram crivadas a 2 mm e o material de escombrelras, rocha e cinza de fundo foram moídos para obtenção de partículas com dimensão também inferior a 2 mm. A moagem foi feita num moinho de maxilas e o controlo da moagem foi efetuado através da crivagem a 2 mm, conforme esquematizado na figura 15.



Figura 15 – Esquema de moagem e crivagem de amostras de escombrelas, rochas e cinza de fundo.

Depois de homogeneização e quarteamento, cada amostra foi colocada num amostrador próprio, designado de *Beaker de Marinelli*, que é específico para análise em espectrómetros de radiação gama ao permitir obter uma geometria padrão para cada amostra. O enchimento dos *beakers* é realizado de forma a minimizar o espaço de vazios nas amostras, compactando ao máximo a amostra em seu interior. Este passo é realizado para minimizar a interferência e acumulação do gás radão e torão (isótopos gasosos da série de decaimento de U e Th) nos espaços vazios dentro da amostra e do *beaker*.

Com o *Beaker de Marinelli* completamente cheio e as amostras em seu interior bem compactadas, as amostras são pesadas e o *beaker* é identificado e selado. Estas amostras ficaram em repouso para a obtenção do equilíbrio secular nas cadeias de decaimento dos isótopos emissores de radiação natural, sendo esse equilíbrio alcançado após no mínimo 21 dias.

### 3.3 Medições *in situ*

O trabalho de campo, para além da recolha de amostras, incluiu medições *in situ* de parâmetros radiológicos com recurso a um espectrómetro portátil do tipo RS-230 super-SPEC, que possui um detetor de óxido de germanato de bismuto. Foram realizadas, através de espectrometria de raios gama, medições da radiação gama total, dose relativa e concentração de K, U e Th, associadas aos materiais *in situ*. Ao mesmo tempo, a análise *in situ* permitiu reconhecer a variabilidade espacial nas áreas amostradas e otimizar a seleção dos locais de amostragem.

Previamente às medições *in situ*, e para garantir o bom funcionamento e a qualidade da aquisição de dados, o equipamento foi calibrado com uma fonte de atividade conhecida, no caso uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Na operação do equipamento, pertencente ao LRN-UC, o varrimento espacial foi feito seguindo o protocolo definido no LRN. Este espectrómetro portátil permite a determinação dos seguintes parâmetros: RGT (radiação gama total, em choques por segundo), DR (dose relativa, em nGy/h), concentração de K (em %), U e Th (em ppm), tal como ilustrado na figura 16.



Figura 16 – Espectrómetro portátil RS-230, com indicação dos parâmetros medidos no visor (RGT, DR, K, U e Th).

O intervalo de medição da RGT foi definido em 10 segundos, o que quer dizer que a aquisição de dados pelo equipamento RS-230 é feita naquele período. O valor de RGT em choques por segundo (cps) é a quantidade de choques que são contabilizados ao final deste tempo de exposição, sendo o resultado uma média dos choques.

Para medição dos teores dos elementos químicos utilizou-se um intervalo de medição de 60 segundos. Neste trabalho, as medições foram realizadas sob a superfície do terreno (maciço rochoso, solos e escombreliras), onde posteriormente se procedeu à recolha de amostras.

## 3.4 Metodologias

### 3.4.1 Determinação das atividades de radioisótopos através de radiação gama

A espectrometria de raios gama foi utilizada para determinar a concentração de atividade de emissores gama nos materiais estudados, com base a norma ISO 8589-3:2015 seguida pelo LRN-UC, juntamente com os processos analíticos e de controle de qualidade do LRN-UC, que asseguram a consistência e precisão dos resultados obtidos. O princípio desta determinação baseia-se na análise das energias e das áreas dos picos que correspondem às linhas gama de radioisótopos de interesse, o que permite as suas quantificações.

Para tal, é necessária a calibração das energias a serem medidas pelo detetor, levando em conta a sua geometria e a natureza do espectrómetro a ser utilizado. No presente trabalho foram utilizados dois espectrómetros de radiação gama de bancada, ambos da marca Ortec e com castelo de chumbo para a diminuição do fundo radioativo, porém os espectrómetros possuem detetores com características técnicas diferentes. Todas as amostras ficaram um tempo mínimo de 10 horas em cada espectrómetro, levando em consideração a eficiência e resolução de cada um.

O primeiro espectrómetro (Figura 17) utilizado possui um detetor de germânio (HPGe – High purity germanium), faz a determinação das concentrações de atividades dos isótopos alvos de U, Th e K através de medições realizadas automaticamente no *software GammaVision* da Ortec. Seguindo o protocolo de determinação de concentrações de atividades em amostras sólidas do LRN-UC, estas podem ser feitas de forma direta, como no caso do K, ou de forma indireta para o U e Th. A maneira indireta de realizar estas determinações leva em consideração as concentrações de atividade dos isótopos integrados nas cadeias de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  (figura 2 no capítulo 1.2.2), e assume-se o equilíbrio secular entre os respetivos isótopos, sucessivamente é aplicada uma média ponderada entre as concentrações de atividades dos isótopos analisados, obtendo uma estimativa de concentração de atividade do isótopo alvo, que para o U utiliza-se o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{232}\text{Th}$  para o Th. A determinação do  $^{226}\text{Ra}$  em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , leva em consideração as contagens registadas nas áreas dos picos de energia de  $^{214}\text{Pb}$  a 352 keV e o  $^{214}\text{Bi}$  a 609 keV. O  $^{232}\text{Th}$ , também determinado em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , utiliza as contagens nas áreas dos picos de energia dos isótopos  $^{228}\text{Ac}$  a 911 keV e o  $^{228}\text{Ac}$  a 968 keV. De forma direta, o K é definido pelas contagens na área do pico de energia do  $^{40}\text{K}$  (1460 keV) em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ .



Figura 17 – Espectrômetro HPGe do LRN-UC.

O segundo espectrômetro (Figura 18) utiliza um detetor de iodeto de sódio (NaI) com uma pequena quantidade de tálio (Tl) em sua composição. O espectrômetro realiza a determinação das concentrações de maneira similar ao de HPGe, também analisando a área do pico de energia de isótopos de interesse, e o software utilizado neste caso foi o *Scintivision* da Ortec. Assumindo que a amostra esta em equilíbrio secular, para determinar as concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , são analisadas as áreas dos picos de energia do  $^{214}\text{Bi}$  aos 1764.5 keV,  $^{208}\text{Tl}$  aos 2614.5 keV e o  $^{40}\text{K}$  aos 1460.8 keV, respetivamente (Pereira et al., 2013; Domingos et al., 2021; Sêco et al., 2021).



Figura 18 – Espectrômetro NaI do LRN-UC.



### 3.4.2 Determinação da taxa de exalação e o coeficiente de emanação do gás radão e torão

A determinação da taxa de exalação e coeficiente de emanação do gás radão ( $^{222}\text{Rn}$ ) e torão ( $^{220}\text{Rn}$ ), que são isótopos gasosos das cadeias de decaimento natural do U e do Th respetivamente, é feita a partir da estimativa de atividades de radioisótopos gasosos nas amostras, por espectrometria alfa e usando o chamado método da acumulação (Pereira et al., 2017). Os *beakers de Marinelli* contendo a amostra são abertos e colocados em contentores de metal de 5 litros (figura 19C), e em seguida este contentor é selado e fica em repouso para a obtenção do equilíbrio isotópico entre  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{224}\text{Ra}$  e  $^{220}\text{Rn}$ , o que se verifica ao fim de um período mínimo 21 dias. Estes ensaios foram realizados no LRN-UC segundo como descrito no protocolo de medição.

#### Estimativa da taxa de exalação

Utilizando o protocolo designado por Rn/TI 2L já incluído no equipamento AlphaGuard DF2000, é feita a determinação em simultâneo da taxa de exalação do gás radão e torão. Com este protocolo é possível mensurar, em determinados intervalos de medição (ciclos sucessivos de 10 minutos, durante 24 horas no caso deste trabalho), a concentração de atividade de  $^{222}\text{Rn}$  (radão) e  $^{220}\text{Rn}$  (torão) (figura 19A).

Antes de começar a medição com o AlphaGuard é necessário estimar o fundo do equipamento para garantir a qualidade das medições, garantindo-se que não existe interferência do fundo. Esta estimativa de fundo é realizada ligando o aparelho, sem conectá-lo ao contentor, realizando medições constantes com o protocolo Rn/TI 2L, até que o fundo seja menor do que 30 Bq/L (Domingos e Pereira, 2018); geralmente são necessárias cerca de 6 medições para obter o fundo de equipamento desejado. Esta determinação de fundo precisa ser feita sempre antes e depois de realizar as medições para garantir a qualidade dos dados.

O protocolo de medição baseia-se na medição constante das atividades do  $^{222}\text{Rn}$  e o  $^{220}\text{Rn}$  durante períodos de 10 minutos num circuito fechado entre o contentor e o equipamento AlphaGuard. O ar é bombeado do contentor para a câmara de ionização do equipamento, passando por um filtro de partículas, ligado em um tubo especial impermeável, de idealmente menos de 10 cm, para evitar o decaimento do torão dentro do tubo, precavendo a perda de contagens durante a medição (Domingos et al., 2021).

Neste protocolo Rn/TI 2L é amostrado um caudal de 2 L/min durante os 3 primeiros minutos de medição, totalizando a movimentação de 6 L de ar no final da primeira etapa do processo (Domingos et al., 2021), sabendo que o contentor possui um volume de 5 L, é praticamente garantido que todo o ar no contentor é medido.

Passados os 3 minutos de bombeamento de ar do contendor para a câmara de ionização, a bomba do equipamento desliga automaticamente, cessando a circulação de ar e a concentração total de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  é estimada. Nos 4 minutos seguintes após se desligar o fluxo de ar, na câmara de ionização, ocorre o decaimento do  $^{220}\text{Rn}$  (com eficácia de 95% de acordo com o fabricante). Nos últimos 3 minutos do ciclo, a aquisição de dados continua, na ausência de  $^{220}\text{Rn}$  por conta do seu curto período de meia vida, permitindo determinar a concentração apenas do  $^{222}\text{Rn}$  (Domingos et al., 2021). Durante o total de 7 minutos em que o fluxo de ar é desligado é medida a concentração de atividades dentro da câmara de ionização, possibilitando estimar a atividade do  $^{222}\text{Rn}$  e do  $^{220}\text{Rn}$ , totalizando um ciclo de 10 minutos. Esses ciclos de 10 minutos como na figura 19B vão se repetindo durante um período de 24 h.

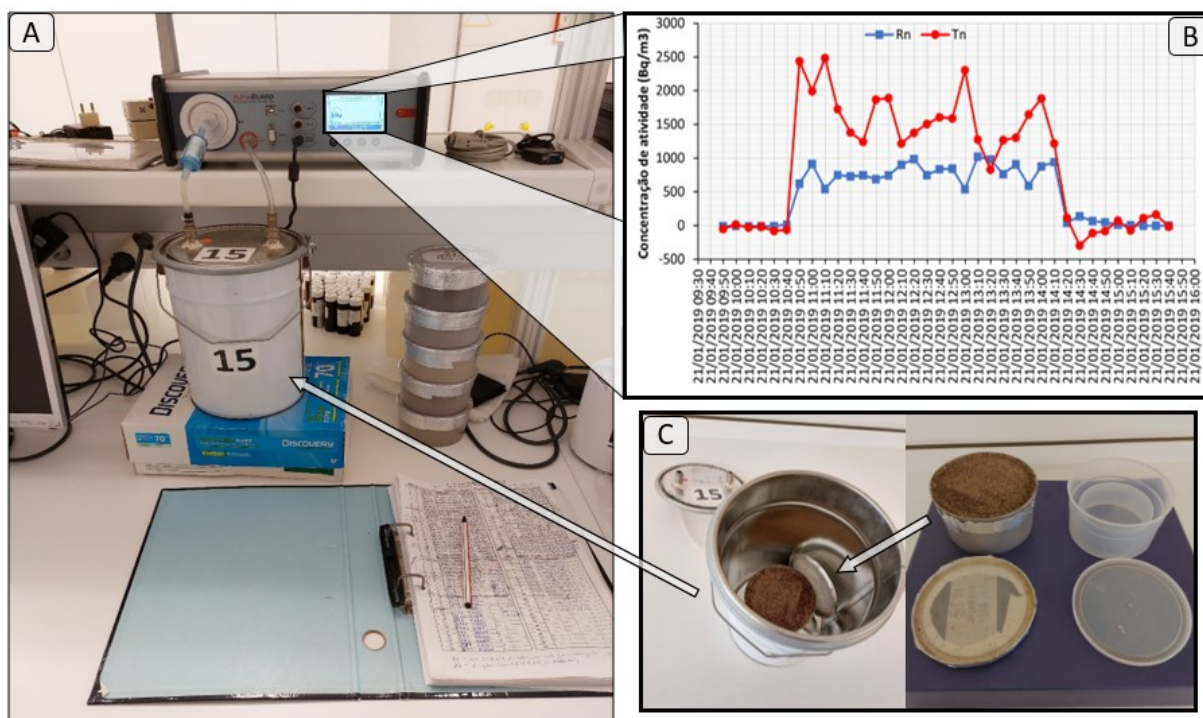


Figura 19 – Esquema do processo de medição da taxa de exalação do  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$ . A) AlphaGuard em funcionamento realizando a medição da taxa de exalação; B) Adaptação do visor do equipamento com as contagens de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  durante os ciclos de medição. C) Sequência das etapas para a aquisição de dados de exalação.

Para obter os valores da taxa de exalação, é levado em consideração a massa da amostra, o tempo que a amostra ficou selada no contendor, a duração dos ciclos de medição, os perfis resultantes das medições, a média das sucessivas contagens de 10 em 10 minutos durante 24 horas para determinar a concentração da atividade medida de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$ , e o fundo do aparelho (somente do  $^{222}\text{Rn}$  já que o tempo de meia vida do  $^{220}\text{Rn}$  é de aproximadamente 50 segundos, e no final de 10 minutos já ocorreram 10 decaimentos de  $^{220}\text{Rn}$  e suas quantidades já são muito diminutas).

Só após levar todos estes fatores em consideração é possível determinar o valor da taxa de exalação do  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$ , de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Equação 1) Radão: } E_x^{222\text{Rn}} = ({}^{222}\text{Rn} \times (V_c - V_a) \times \lambda^{222\text{Rn}}) / M_a$$

$$\text{Equação 2) Torão: } E_x^{220\text{Rn}} = ({}^{220}\text{Rn} \times (V_c - V_a) \times \lambda^{220\text{Rn}}) / M_a$$

Sendo que:  $E_x$  - taxa de exalação (em  $\text{Bq.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );  $\text{Rn}^{222}$  e  $\text{Rn}^{220}$  - concentração de atividade do gás radão e torão ( $\text{Bq.m}^3$ ) acumulado no contentor;  $V_c$  - volume do contentor ( $\text{m}^3$ );  $V_a$  - volume da amostra ( $\text{m}^3$ );  $\lambda$  - constante de decaimento do radão ou torão ( $\text{h}^{-1}$ );  $M_a$  - massa da amostra (kg).

### Cálculo do coeficiente de emanação

O coeficiente de emanação ( $E_M$ ) corresponde à fração do gás radão produzido pelo decaimento do rádio que pode ser libertado do local onde foi gerado e escapar para os poros da rocha. Este parâmetro é calculado através da razão entre a atividade dos gases  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  conjugados com a concentração de atividade do  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$ , respetivamente:

$$\text{Equação 3) } E_M = (\text{Rn} / A_{\text{Ra}}) \times 100$$

Em que  $\text{Rn}$  é a concentração de atividade do gás radão ou torão e  $A_{\text{Ra}}$  é a concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  ou  $^{224}\text{Ra}$ . O coeficiente de emanação é dado em percentagem, então não possui unidades, sendo que quanto maior o coeficiente de emanação, maior é a potencialidade de produção de radão e torão de determinado material.

### 3.4.3 Determinação do risco radiológico

A tabela 1, apresentada no capítulo 1.2.2, mostra a dose média anual a que um ser humano está exposto a radiações naturais e não naturais, onde é possível observar que o gás radão é atualmente considerado o principal contribuinte para a dose de radiação natural a que a população em geral se encontra exposta (UNSCEAR, 2000). Neste contexto revela-se importante avaliar o risco radiológico associado ao radão, como também a materiais geológicos que estão depositados no meio ambiente.

O risco radiológico pode ser avaliado através do cálculo de diversos parâmetros radiológicos, tais como: taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior (D), dose equivalente efetiva de exposição anual exterior (DEAE), atividade equivalente de Ra ( $Ra_{eq}$ ), índice de perigo à radiação externa ( $H_{ext}$ ) e índice de atividade de utilização (IAU). Estes parâmetros de avaliação do risco radiológico são amplamente utilizados em estudo ambientais, incluindo em estudos relacionados com a combustão de carvão em centrais termoelétricas e com solos contaminados (e.g. Durosoy et al., 2017; Walencik-Lata et al., 2020; Abedin et al., 2020). A United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) reconhece e define valores máximos recomendados para alguns destes parâmetros (UNSCEAR 2000, 2008), que são descritos de seguida.

- i) Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior (D, nGy/h): é calculado através da seguinte equação:

$$\text{Equação 4) } D = 0,462 C_{Ra} + 0,604 C_{Th} + 0,0417 C_K$$

Onde  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  e  $C_K$  representam as concentrações do  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  e  $K^{40}$  respetivamente. O valor médio mundial é de 60 nGy/h.

- ii) Dose equivalente efetiva de exposição anual exterior (DEAE, mSv/y) é calculada através da seguinte equação:

$$\text{Equação 5) } DEAE = D \text{ (nGy/h)} \times 0,7 \text{ (Sv/Gy)} \times 8760 \text{ (h/y)} \times 0,2 \times 10^{-6}$$

Este valor representa a dose equivalente de exposição anual de um indivíduo que está exposto a radiação gama terrestre tendo em conta que 20% do seu tempo é ao ar livre, 0,7 Sv/Gy é o quociente de efetividade da dose que ele é exposto e é absorvida pelo ar, 8760 horas são o número total de horas em um ano e  $10^{-6}$  representa a conversão mSv. O valor médio mundial deste parâmetro é 0,46 mSv/y.

- iii) Atividade equivalente de Ra ( $Ra_{Eq}$ ,  $Bq.kg^{-1}$ ) permite estimar a exposição à radiação gama considerando a distribuição não uniforme dos radionuclídeos  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$ , é calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{Equação 6) } Ra_{Eq} = C_{Ra} + 1,43 C_{Th} + 0,077 C_K$$

Onde na equação os valores de  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  e  $C_K$  representam as concentrações do  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$  respetivamente. O valor máximo de segurança recomendado equivale a  $370 Bq.kg^{-1}$ .

- iv) Índice de perigo à radiação externa ( $H_{ext}$ ) é calculada através da equação seguinte:

$$\text{Equação 7) } H_{ext} = C_{Ra}/370 + C_{Th}/259 + C_K/4810$$

Sendo que  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  e  $C_K$  representam as concentrações do  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$ , respetivamente. Esta equação baseia-se na suposição que  $370 Bq.kg^{-1}$  de  $^{226}Ra$ ,  $259 Bq.kg^{-1}$  de  $^{232}Th$  e  $4810 Bq.kg^{-1}$  de  $^{40}K$  produzem a mesma taxa de dose de radiação gama. O valor máximo de segurança recomendado é 1.

- v) Índice de atividade de utilização (IAU,  $\mu Sv/y$ ) permite avaliar a possibilidade de utilização destes materiais, como materiais de construção, por exemplo, é calculado através da seguinte equação:

$$\text{Equação 8) } IAU = (C_{Ra}/50) f_{Ra} + (C_{Th}/50) f_{Th} + (C_K/500) f_K$$

Na equação os valores de  $f_{Ra} = 0,462$ ,  $f_{Th} = 0,604$  e  $f_K = 0,041$  representam a contribuição de cada um dos elementos para a dose total de radiação gama considerando o  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$ , respetivamente. O valor máximo de referência recomendado é  $2 \mu Sv/y$ .

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Escombrelras de carvão da BCD

#### 4.1.1 Parâmetros de campo

Os parâmetros de campo foram obtidos apenas na escombrelra de SPC. Durante a amostragem na escombrelra do Fojo e numa amostra em SPC não foi possível utilizar o espectrómetro portátil. Como é possível observar na tabela 4, o parâmetro RGT varia entre 410 cps na amostra C4 e 550 cps na C2.3; a DR apresenta valores que variam entre 127 nGy na amostra C2.1 a 178 nGy da amostra C1. As amostras que sofreram combustão mais intensa, nomeadamente C2.3 e C1, apresentam valores mais elevados de RGT e DR. Os valores mais baixos foram registados para a amostra não queimada C4.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros obtidos em campo com espectrómetro portátil RS230.

SPC		RGT (cps)	DR (nGy)	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)
Escombrelra Não Queimada	C4	410	134,6	2,8	8,0	20,5
	C5	-	155,0	3,0	9,5	23,8
Escombrelra Queimada	C2.1	423	127,7	3,0	5,2	22,6
	C2.2	470	147,3	3,1	7,6	24,5
	C2.3	550	173,5	3,7	8,7	28,9
	C1	533	178,6	4,0	9,3	28,2
	C3	465	137,5	8,6	2,9	19,8

Nas estimativas da concentração dos elementos K, U e Th, a amostra C3 destaca-se das restantes pelas concentrações mais elevadas de K e menores de U. Nas restantes amostras as concentrações destes elementos são similares e não se observam diferenças muito notórias entre material queimado e material não queimado, apesar do K e Th apresentarem concentrações ligeiramente mais elevadas nas amostras queimadas, principalmente nas mais queimadas (C2.3 e C1). Tal pode estar relacionado com a concentração da fração mineral como consequência do consumo da fração orgânica durante a combustão. O U não apresenta o mesmo padrão, o que pode dever-se ao facto de este estar, muitas vezes, associado a fração orgânica e poder ser mobilizado durante combustão. Contudo, o facto destes materiais das escombrelras serem muito heterogéneos, faz com que as diferenças notadas possam ser, total ou parcialmente, devidas a variabilidade composicional própria das diferentes amostras.

## 4.1.2 Concentração de atividade de radioisótopos

### Espectrômetro HPGe

As concentrações de atividade determinadas para os radioisótopos  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$ , obtidas através do método de linhas isotópicas, nas amostras de escombrelas de carvão são apresentadas na tabela 5. As figuras 20 e 21 ilustram as variações dessas concentrações, como também evidenciam as diferenças entre as duas escombrelas e entre o material queimado e não queimado.

Na escombrela de SPC as amostras não queimadas apresentam para o  $^{40}\text{K}$  atividades de 746,9 e 770,9  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , que são valores inferiores aos registradas nas amostras queimadas, que variam entre os 789,7  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , na amostra C2.1 (que aparenta ser a menos termicamente afetada) e os 955  $\text{Bq.kg}^{-1}$  na amostra C1, que aparenta ser uma das mais termicamente afetadas. As amostras não queimadas da escombrela possuem atividades semelhantes de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$ , na ordem dos 70 a 78  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , enquanto os valores das amostras queimadas apresentam uma variação mais significativa. A amostra C2.3 destaca-se pelo elevado valor de Th, quando comparado com as restantes amostras.

Tabela 5 - Valores das concentrações de atividades ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ ) considerando picos de energia em diferentes linhas isotópicas para determinar o  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  utilizando o espectrômetro HPGe.

			$^{40}\text{K}$	$^{214}\text{Pb}^a$ (352keV)	$^{214}\text{Bi}^a$ (609keV)	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ac}^b$ (911keV)	$^{228}\text{Ac}^b$ (969keV)	$^{232}\text{Th}$
SPC	Escombrela Não Queimada	C4	<b>770,9</b>	70,8	71,2	<b>71,0</b>	71,0	70,2	<b>70,6</b>
		C5	<b>746,9</b>	78,5	78,8	<b>78,7</b>	69,6	83,8	<b>76,7</b>
	Escombrela Queimada	C2.1	<b>789,7</b>	63,2	65,5	<b>64,4</b>	69,6	82,9	<b>76,3</b>
		C2.2	<b>947,7</b>	83,6	84,1	<b>83,9</b>	66,3	74,7	<b>70,5</b>
		C2.3	<b>857,5</b>	71,6	71,6	<b>71,6</b>	96,6	112,2	<b>104,4</b>
		C1	<b>955,0</b>	83,1	84,5	<b>83,8</b>	82,6	86,7	<b>84,7</b>
C3	<b>883,8</b>	85,1	81,9	<b>83,5</b>	71,6	77,2	<b>74,4</b>		
Fojo	Escombrela Não Queimada	ENA2	<b>931,7</b>	78,3	81,9	<b>80,1</b>	64,0	72,3	<b>68,2</b>
		F2	<b>824,9</b>	64,1	63,8	<b>64,0</b>	55,0	56,7	<b>55,9</b>
	Escombrela Queimada	F1	<b>864,1</b>	55,5	56,2	<b>55,9</b>	53,3	56,4	<b>54,9</b>
		EA3	<b>941,4</b>	77,7	77,9	<b>77,8</b>	63,6	64,3	<b>64,0</b>
		EA6	<b>932,7</b>	77,5	78,8	<b>78,2</b>	63,7	67,8	<b>65,8</b>
		EA10	<b>967,8</b>	82,5	82,8	<b>82,7</b>	68,5	76,6	<b>72,6</b>
EE2	<b>961,1</b>	74,0	77,1	<b>75,6</b>	62,3	69,6	<b>66,0</b>		

a - Linhas isotópicas para a obtenção da atividade de  $^{226}\text{Ra}$ ; b - Linhas isotópicas para a obtenção da atividade de  $^{232}\text{Th}$ .

## Resultados e discussão

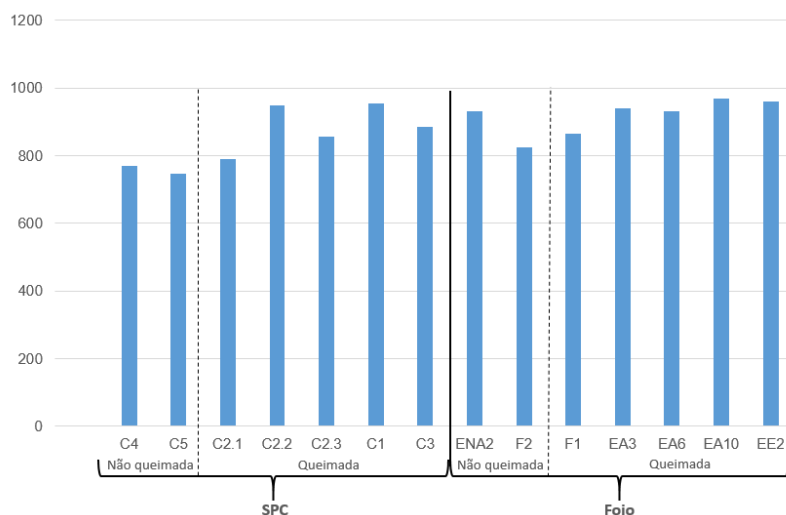


Figura 20 – Concentrações de atividades de  $^{40}\text{K}$  em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  obtidas pelo espectrómetro HPGe nas amostras de escombrelras.

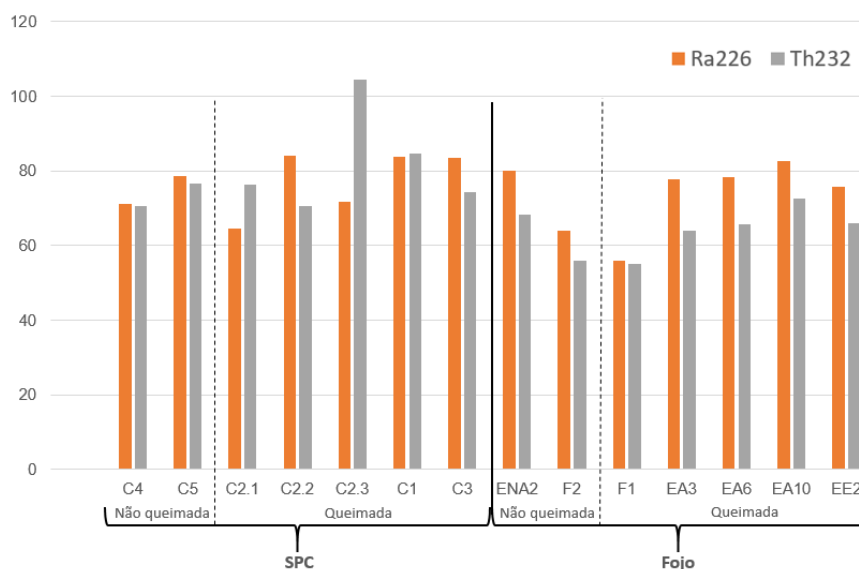


Figura 21 – Concentrações de atividades de  $^{226}\text{Ra}$  (U) e  $^{232}\text{Th}$  (Th) em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  obtidas pelo espectrómetro HPGe nas amostras de escombrelras.

Os valores de concentração de atividade medidos nas amostras da escombrelra do Fojo apresentam maior variabilidade, destacando-se a amostra EA10, que é considerada uma das mais afetadas termicamente, que tem os valores mais elevados de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$ . Não se registam diferenças assinaláveis entre amostras não queimadas e amostras queimadas.

Quando se comparam as duas escombrelras, verifica-se que as concentrações de atividade do  $^{40}\text{K}$  são relativamente similares variando entre 800 e 1000  $\text{Bq.kg}^{-1}$  na maioria das amostras (figura 20). O  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$  são relativamente variáveis em ambas as escombrelras, mas a concentrações de atividade do  $^{232}\text{Th}$  é mais elevada nas amostras de SPC.



## Espectrômetro NaI

Os valores de concentração de atividade medidos com o espectrômetro NaI nas amostras de escombreliras estão apresentados na tabela 6 e representados graficamente nas figuras 22 e 23. As diferenças relativamente às concentrações de atividade das mesmas obtidas com espectrômetro HPGe são devidas à resolução e eficiência distintas dos dois equipamentos. Não é objetivo deste trabalho investigar as diferenças entre os dados obtidos através dos dois equipamentos, mas sim o padrão de comportamento entre amostras queimadas e não queimadas, juntamente com possíveis diferenças de comportamento radiológico entre as duas escombreliras.

Tabela 6 - Valores das concentrações de atividades (em Bq.kg<sup>-1</sup>) de <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U (através do <sup>214</sup>Bi) e <sup>232</sup>Th (através do <sup>208</sup>Tl) medidas em escombreliras.

			<sup>40</sup> K	<sup>238</sup> U ( <sup>214</sup> Bi)	<sup>232</sup> Th ( <sup>208</sup> Tl)
SPC	Escombrelira Não Queimada	C4	700,6	52,0	68,9
		C5	690,8	63,1	60,8
	Escombrelira Queimada	C2.1	701,2	43,7	59,5
		C2.2	919,7	61,7	59,1
		C2.3	789,1	49,7	86,4
		C1	917,0	58,6	72,8
	C3	839,8	63,6	71,7	
Fojo	Escombrelira Não Queimada	ENA2	773,7	54,7	45,2
		F2	794,1	47,5	47,5
	Escombrelira Queimada	F1	830,3	49,0	49,3
		EA3	793,9	53,7	44,6
		EA6	796,1	56,1	46,4
		EA10	822,1	53,4	47,8
	EE2	817,0	47,2	45,0	

A análise dos dados permite verificar que o padrão dos resultados apresenta semelhanças significativas com o observado anteriormente considerando os dados obtidos com espectrômetro HPGe, nomeadamente:

- A concentração de atividade do <sup>40</sup>K é menor nas amostras não queimadas, comparativamente com as amostras queimadas.
- Nas amostras não queimadas, a concentração de atividade do <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>Th são relativamente similares, enquanto as amostras queimadas apresentam maior variabilidade, não se registando diferenças assinaláveis entre as amostras não queimadas e queimadas.

## Resultados e discussão

- Os valores mais elevados de  $^{232}\text{Th}$  foram determinados nas amostras identificadas como as mais termicamente afetadas.
- As concentrações de atividade do  $^{40}\text{K}$  e  $^{238}\text{U}$  apresentam valores de grandeza semelhante entre as amostras de SPC e Fojo, enquanto o  $^{232}\text{Th}$  tem concentrações de atividade mais elevadas na escombreira de SPC.

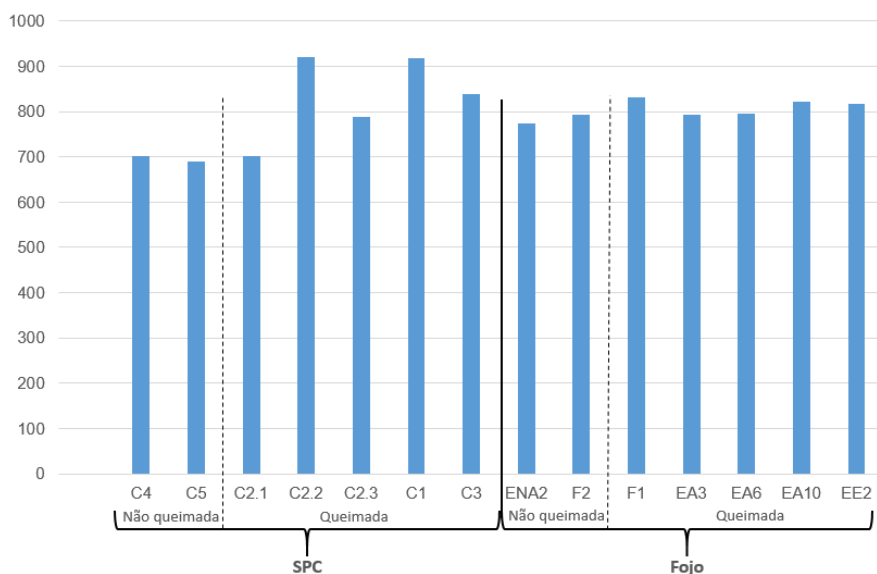


Figura 22 – Atividades de  $^{40}\text{K}$  em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  obtidas pelo espectrómetro Nal nas amostras de escombreyras.

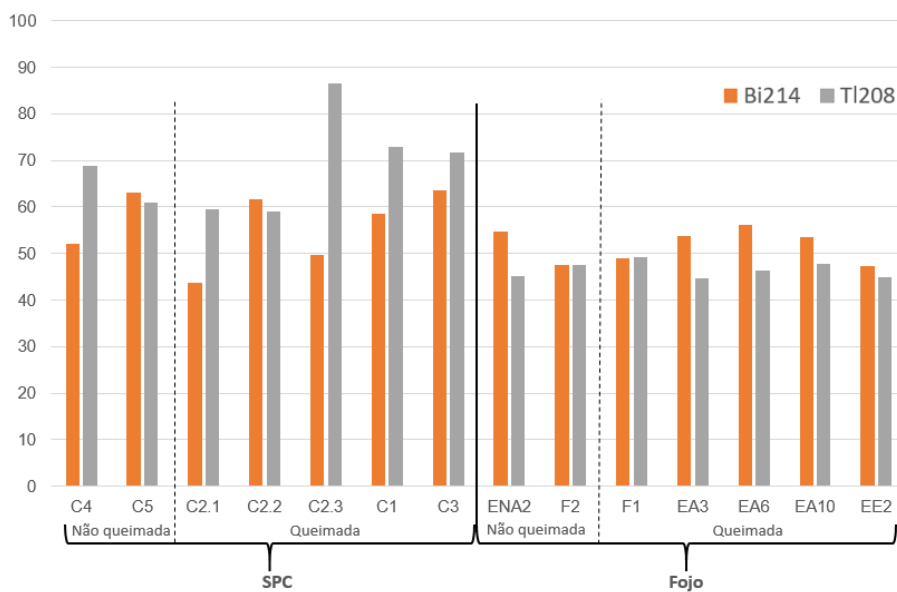


Figura 23 – Atividades de  $^{214}\text{Bi}$  (U) e  $^{208}\text{Tl}$  (Th) em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  obtidas pelo espectrómetro Nal nas amostras de escombreyras.

## Concentração elementar de K, U e Th

Através das atividades medidas em  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  nos espectrômetros de radiação gama, juntamente com fatores de conversão presentes na tabela 9 (IEIA,1989), é possível calcular as concentrações dos elementos radioativos presentes nos materiais geológicos estudados. Neste cálculo considera-se a atividade de isótopos específicos e obtêm-se as concentrações elementares do U e Th em ppm, e do K em %. Assumindo que as amostras estão em equilíbrio isotópico, a atividade de  $^{214}\text{Bi}$  ou  $^{226}\text{Ra}$  é utilizada para o cálculo da concentração do U, e o  $^{208}\text{Tl}$  ou  $^{232}\text{Th}$  para o Th.

Tabela 7 – Fatores de conversão de concentrações de atividade para concentrações elementares (adaptado de IAEA, 1989).

Fatores de conversão
$\text{U (ppm)} = ^{214}\text{Bi} \text{ ou } ^{226}\text{Ra (Bq}\cdot\text{kg}^{-1}) / 12,35$
$\text{Th (ppm)} = ^{208}\text{Tl} \text{ ou } ^{232}\text{Th (Bq}\cdot\text{kg}^{-1}) / 4,06$
$\text{K (\%)} = ^{40}\text{K (Bq}\cdot\text{kg}^{-1}) / 313$

Na tabela 10 apresentam-se as concentrações elementares de K, U e Th estimadas para as amostras em estudo neste trabalho, com base nas concentrações de atividade obtidas através do espectrômetro HPGe. A razão de ter sido escolhido utilizar os valores deste espectrômetro, está relacionada com a maior resolução comparativamente com o espectrômetro NaI.

Na tabela 10, e para comparação, apresentam-se ainda valores obtidos através de outros métodos e que estão publicados em trabalhos relativos às escombreliras de SPC e Fojo, assim como de outras escombreliras da BCD (Espinha Marques et al., 2021; Ribeiro et al., 2022). Sobre os dados utilizados para comparação importa referir que as concentrações foram determinadas através de espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo (Espinha Marques et al., 2021; Ribeiro et al., 2022) e que as amostras identificadas com o símbolo  $\approx$  são equivalentes às amostras C2.1, C2.2 e C2.3 deste estudo, tendo sido coletadas praticamente no mesmo local.

As concentrações elementares obtidas por conversão através da concentração de atividade de radioisótopos são próximas aos dados referidos na bibliografia, apesar de serem valores ligeiramente superiores. As maiores diferenças registam-se para o Th. As similaridades entre as composições químicas elementares obtidas a partir de diferentes métodos de análise validam os resultados obtidos neste trabalho, o que é particularmente importante na análise de risco radiológico.

## Resultados e discussão

Tabela 8 – Concentrações elementares de K, U e Th estimados para as amostras das escombreyras de SPC e do Fojo e dados de outros trabalhos para comparação (Espinha Marques et al., 2021; Ribeiro et al., 2022).

			K (%)	U (ppm)	Th (ppm)
SPC	Não Queimada	C4	2,5	5,7	17,4
		C5	2,4	6,4	18,9
	Queimada	C2.1	2,5	5,2	18,8
		C2.2	3,0	6,8	17,4
		C2.3	2,7	5,8	25,7
		C1	3,1	6,8	20,9
		C3	2,8	6,8	18,3
Fojo	Não Queimada	ENA2	3,0	6,5	16,8
		F2	2,6	5,2	13,8
	Queimada	F1	2,8	4,5	13,5
		EA3	3,0	6,3	15,8
		EA6	3,0	6,3	16,2
		EA10	3,1	6,7	17,9
		EE2	3,1	6,1	16,3
SPC (Espinha Marques et al., 2021)	Não queimada n=2		2,0 - 2,1	5,9	15,8 - 16,9
	Queimada	≈ C2.1	2,3	5,6	17,6
		≈ C2.2	3,1	4,4	13,1
		≈ C2.3	3,0	4,5	24,4
Fojo (Ribeiro et al., 2022)	Não queimada n=2		2,0 - 2,5	4,5 - 5,0	11,1 - 11,6
	Queimada n=4		1,7 - 3,3	3,6 - 4,5	5,6 - 12,3
Escombreyras BCD (Ribeiro et al., 2022)	n=53		2,3	5,7	12,4

Quando se comparam as amostras SPC deste trabalho com as dos trabalhos da bibliografia, que são muito similares quando se considera o local de recolha, verifica-se uma semelhança significativa entre os dados. Comparando as amostras queimadas e não queimadas, destaca-se o valor mais elevado do Th nas amostras mais intensamente afetadas pela combustão (C2.3 e ≈C2.3). Quando se comparam as amostras do Fojo deste trabalho com as dos trabalhos da bibliografia, as semelhanças não são tão evidentes, apesar de serem da mesma ordem de grandeza. Tal pode ser explicado pelo facto de as amostras não serem tão similares como no caso de SPC. Acresce ainda o facto de que as amostras do Fojo estudadas em Ribeiro et al. (2022) foram colhidas enquanto a escombreyra estava em autocombustão e antes da reabilitação da mesma. Os valores de concentração de K, U e Th obtidos para as escombreyras de SPC e Fojo estão próximos dos valores de concentrações médios para várias escombreyras do BCD.

### 4.1.3 Taxa de exalação e coeficiente de emanação

Na tabela 9 apresentam-se os valores das taxas de exalação, e do coeficiente de emanação calculado utilizando os valores de atividades medidos nos espectrómetros HPGe e NaI para as amostras das escombreliras de SPC e Fojo. A observação das figuras 23 e 24 permite analisar as diferenças nas taxas de exalação dos gases radão e torão, já os coeficientes de emanação destes gases nas respectivas amostras são mostrados nas figuras 25, 26, 27 e 28.

Tabela 9 - Taxa de exalação e coeficiente de emanação das amostras de escombreliras, utilizando os valores medidos no espectrómetro HPGe e NaI para as concentrações atividades.

			Taxa de Exalação		Coef. de Emanação (HPGe)		Coef. de Emanação (NaI)	
			$^{222}\text{Rn}$ (Bq.kg.h <sup>-1</sup> )	$^{220}\text{Rn}$ (Bq.kg.h <sup>-1</sup> )	$^{222}\text{Rn}$ ( $^{226}\text{Ra}$ )	$^{220}\text{Rn}$ ( $^{232}\text{Th}$ )	$^{222}\text{Rn}$ ( $^{214}\text{Bi}$ )	$^{220}\text{Rn}$ ( $^{208}\text{Tl}$ )
SPC	Escombrelira Não Queimada	C4	0,061	222,91	0,114	0,071	0,156	0,072
		C5	0,053	124,48	0,090	0,036	0,112	0,046
	Escombrelira Queimada	C2.1	0,064	211,24	0,131	0,062	0,193	0,080
		C2.2	0,072	257,22	0,114	0,082	0,155	0,097
		C2.3	0,074	475,89	0,137	0,102	0,198	0,123
		C1	0,058	457,58	0,092	0,121	0,131	0,141
C3	0,076	346,34	0,121	0,104	0,159	0,108		
Fojo	Escombrelira Não Queimada	ENA2	0,053	125,58	0,088	0,041	0,128	0,062
		F2	0,049	97,85	0,100	0,039	0,135	0,046
	Escombrelira Queimada	F1	0,040	168,79	0,094	0,069	0,107	0,077
		EA3	0,030	74,53	0,051	0,026	0,074	0,037
		EA6	0,030	63,45	0,051	0,022	0,071	0,031
		EA10	0,039	108,86	0,062	0,034	0,096	0,051
EE2	0,024	83,61	0,043	0,028	0,068	0,042		

Quando comparadas as duas escombreliras, verifica-se que as amostras de SPC têm valores mais elevados de taxa de exalação e coeficiente de emanação, indicando um risco radiológico superior (figuras 23 a 28). As diferenças entre as duas escombreliras, também notadas para a concentração de atividade do  $^{232}\text{Th}$  (com valores também mais elevados em SPC) podem ser explicadas por:

## Resultados e discussão

- A existência de variação composicional das escombreyras associada ao contexto geológico da BCD no setor de SPC e no setor do Pejão (onde se insere a escombreyra do Fojo).
- A escombreyra de SPC ainda está em combustão e as amostras foram recolhidas a menos de 20 m de distância da área que está atualmente em combustão; além disso, os materiais desta escombreyra foram ardendo lentamente até extinção natural e progressiva da combustão.
- A extinção da combustão dos materiais da escombreyra do Fojo foi brusca e repentina, com início uns meses depois da ignição; como já referido anteriormente, essa extinção foi conseguida através da remobilização do material e da aspensão de uma mistura de água com um agente retardador de temperatura, cuja identificação e efeitos secundários da sua utilização não se conhecem no contexto deste trabalho.

Considerando as amostras de SPC e a taxa de exalação do  $^{222}\text{Rn}$ , não há uma diferença notória entre amostras não queimadas e queimadas (figura 24). No Fojo, as amostras queimadas apresentam taxa de exalação mais baixa do que as amostras não queimadas; apesar disso, quando se consideram só as queimadas, as amostras F1 e EA10, as mais intensamente queimadas, são as que apresentam valores mais elevados.

No caso do  $^{220}\text{Rn}$ , as diferenças são mais evidentes, sendo a exalação maior nas amostras queimadas de SPC (figura 25). Ao considerar apenas as amostras mais intensamente queimadas de SPC (C2.3, C1 e C3) verifica-se que as taxas de exalação do radão e torão são mais elevadas (exceto na amostra C1 para o  $^{222}\text{Rn}$ ). Nas amostras do Fojo as diferenças não são tão expressivas, apesar de se manter a tendência de as amostras mais intensamente queimadas apresentarem maior taxa de exalação para o  $^{220}\text{Rn}$ .

## A radioatividade natural em materiais geológicos afetados pela combustão de carvão

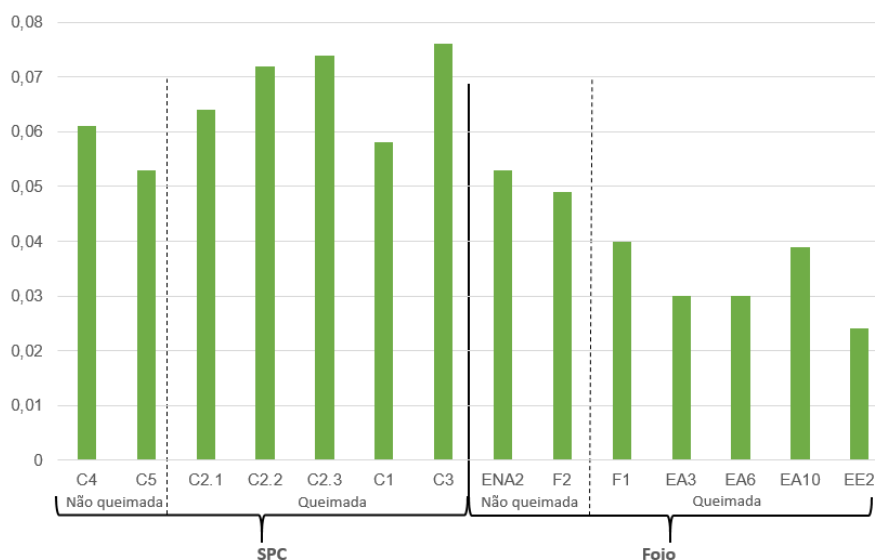


Figura 24 – Taxa de exalação de  $^{222}\text{Rn}$  (Bq.kg.h<sup>-1</sup>) nas amostras de escombrelas.

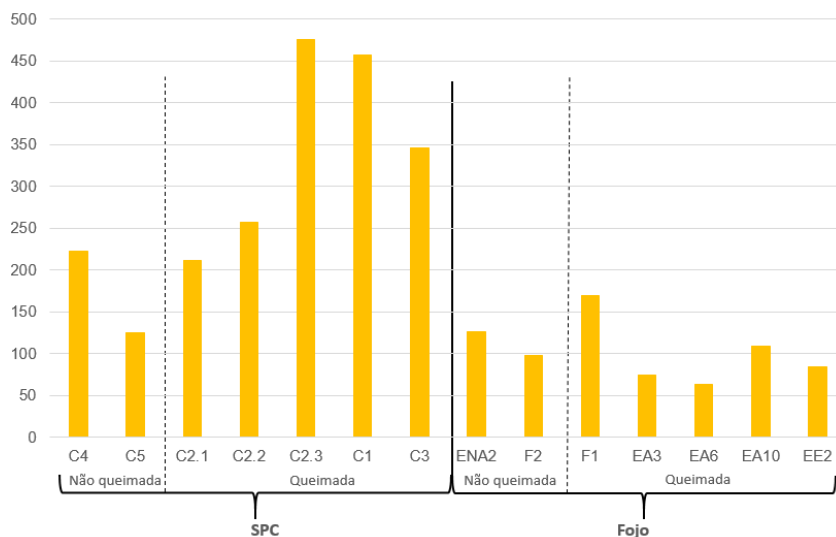


Figura 25 – Taxa de exalação de  $^{220}\text{Rn}$  (Bq.kg.h<sup>-1</sup>) nas amostras de escombrelas.

Os dois espectrómetros apresentam padrões similares para os coeficientes de emanação. No caso do gás radão, este coeficiente não evidencia diferenças significativas entre material queimado e não queimado (figuras 26 e 27). Relativamente ao coeficiente de emanação do gás torão (figuras 28 e 29), verifica-se que este é mais elevado na maior parte dos casos nas amostras mais afetadas termicamente.

Desta forma, verifica-se que os parâmetros de radioatividade natural associados aos materiais de escombrelas de carvão em autocombustão se alteram quando a intensidade da combustão é mais intensa. Esta alteração traduz-se num aumento das taxas de exalação e coeficiente de emanação, o que significa que a autocombustão das escombrelas de carvão

## Resultados e discussão

faz aumentar o risco radiológico associado a este tipo de deposição de resíduos mineiros de carvão. Isto é consistente com as alterações mineralógicas e geoquímicas, que são apenas expressivas em amostras mais intensamente afetadas pelos processos de combustão (Ribeiro et al., 2010; Ribeiro et al., 2015; Espinha Marques et al., 2021; Ribeiro et al., 2022).

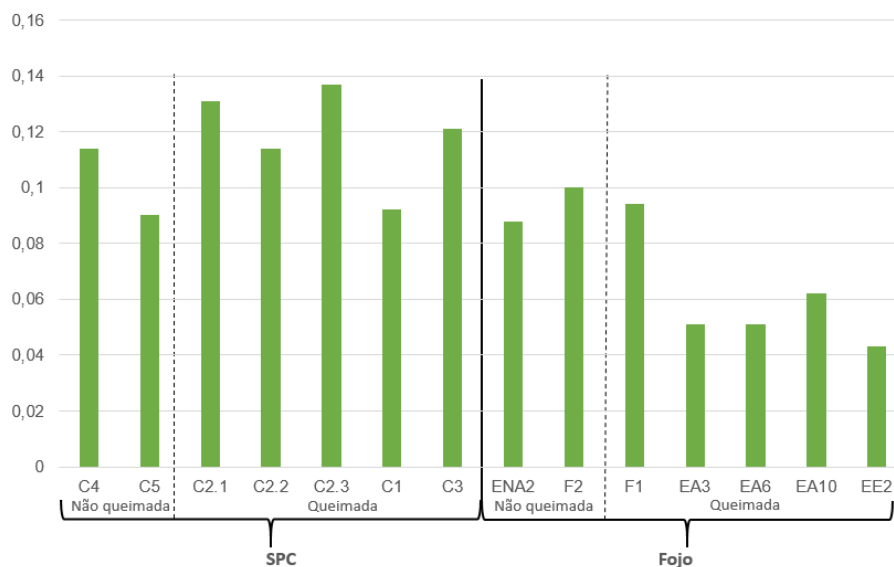


Figura 26 – Coeficiente de emissão de  $^{222}\text{Rn}$  em amostras de escombros de carvão da BCD, utilizando os valores de concentrações de atividades obtidas pelo espectrómetro HPGe.

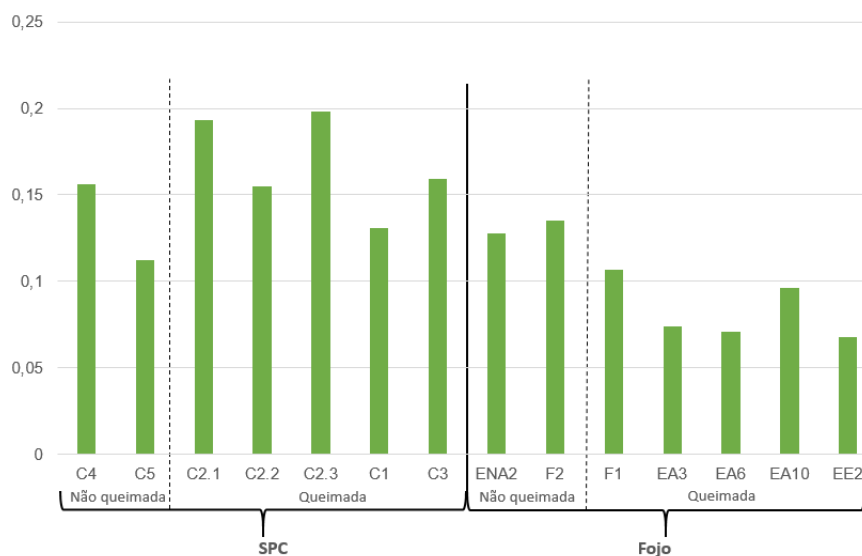


Figura 27 – Coeficiente de emissão de  $^{222}\text{Rn}$  em amostras de escombros de carvão da BCD, utilizando os valores de concentrações de atividades obtidas pelo espectrómetro NaI.



## A radioatividade natural em materiais geológicos afetados pela combustão de carvão

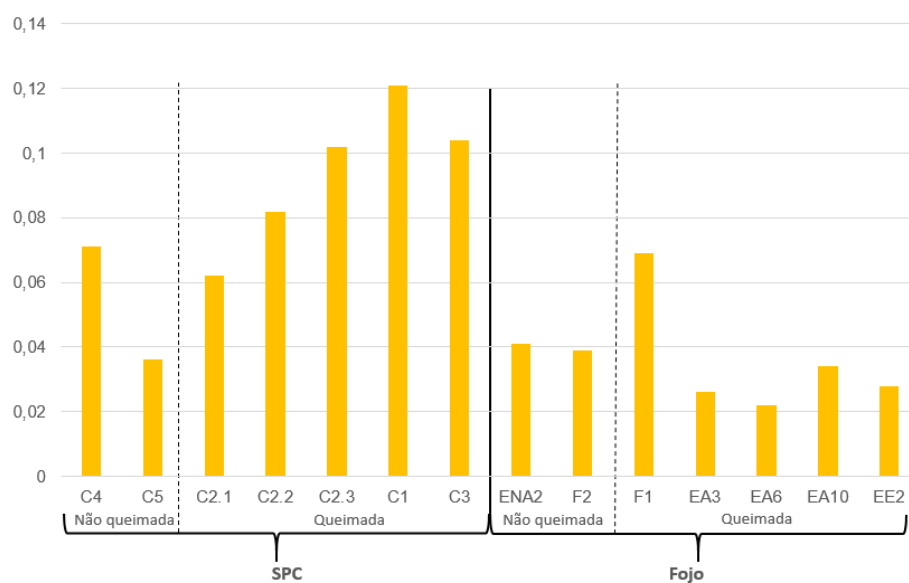


Figura 28 – Coeficiente de emanção de  $^{220}\text{Rn}$  em amostras de escombrelas de carvão da BCD, utilizando os valores de concentrações de atividades obtidas pelo espectrómetro HPGe.

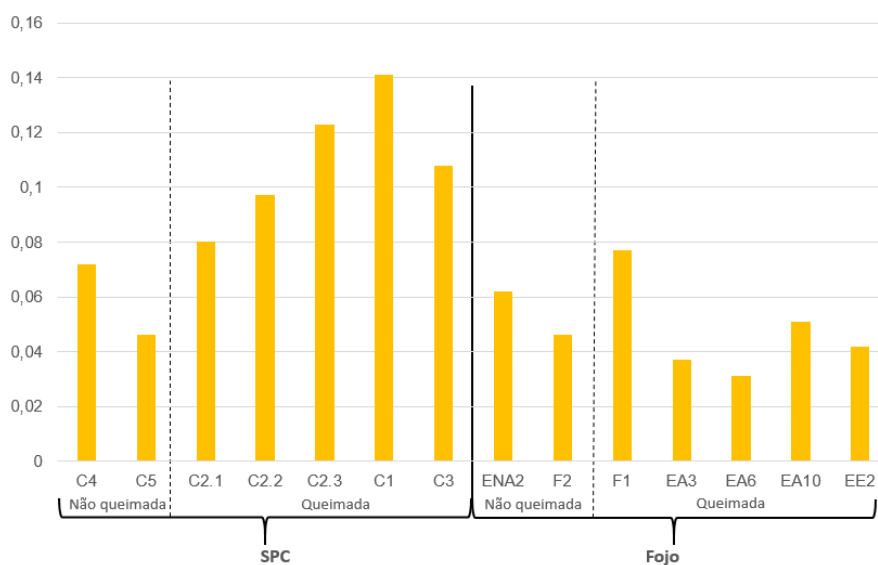


Figura 29 – Coeficiente de emanção de  $^{220}\text{Rn}$  em amostras de escombrelas de carvão da BCD, utilizando os valores de concentrações de atividades obtidas pelo espectrómetro NaI.

#### 4.1.4 Avaliação do risco radiológico

Entre todos os parâmetros de avaliação de risco radiológico calculados, os valores de D (taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior) para todas as amostras são mais elevados do que o valor médio mundial (UNSCEAR 2000, 2008), quer para os materiais de escombreira queimados, quer para os materiais de escombreira não queimados.

Acresce ainda que os valores de D são mais elevados nas amostras identificadas como as mais afetadas termicamente. Para os restantes índices de avaliação de risco, os valores obtidos para as amostras de escombreiras estão abaixo dos valores de referência. Contudo, mesmo abaixo dos valores de referência, verifica-se que as amostras C2.3, C1 e EA10, identificadas com as mais intensamente alteradas pela autocombustão, apresentam valores mais elevados dos parâmetros de risco dos que as restantes amostras. O exposto evidencia que, apesar das escombreiras como um todo não representarem risco radiológico significativo, o processo de autocombustão faz aumentar os riscos radiológicos associado à deposição dos resíduos mineiros resultantes da exploração de carvão.

Tabela 10 - Parâmetros de avaliação do risco radiológico de escombreiras, e valores médios e recomendados desses parâmetros.

			D (nGy/h)	DEAE (mSv/y)	Ra <sub>eq</sub> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	H <sub>ext</sub>	IAU (μSv/y)
SPC	Escombreira Não Queimada	C4	<b>107,59</b>	0,13	231,32	0,62	1,57
		C5	<b>113,83</b>	0,14	245,89	0,66	1,71
	Escombreira Queimada	C2.1	<b>108,77</b>	0,13	234,32	0,63	1,58
		C2.2	<b>120,86</b>	0,15	257,69	0,70	1,70
		C2.3	<b>131,89</b>	0,16	286,92	0,77	1,99
		C1	<b>129,70</b>	0,16	278,46	0,75	1,88
		C3	<b>120,37</b>	0,15	257,94	0,70	1,74
Fojo	Escombreira Não Queimada	ENA2	<b>117,05</b>	0,14	249,37	0,67	1,64
		F2	<b>97,73</b>	0,12	207,45	0,56	1,33
	Escombreira Queimada	F1	<b>95,02</b>	0,12	200,94	0,54	1,25
		EA3	<b>113,86</b>	0,14	241,81	0,65	1,57
		EA6	<b>114,77</b>	0,14	244,11	0,66	1,59
		EA10	<b>122,42</b>	0,15	261,04	0,71	1,72
		EE2	<b>114,87</b>	0,14	243,98	0,66	1,57
Valores médios mundiais e recomendados (UNSCEAR)			60	0,46	370	<1	2

D - Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior; DEAE - Dose equivalente efetiva de exposição anual exterior; Ra<sub>eq</sub> - Atividade equivalente de Ra; H<sub>ext</sub> - Índice de perigo à radiação externa; IAU - Índice de atividade de utilização.

## 4.2 Solos de Sines

### 4.2.1 Parâmetros de campo

Em Sines, como mostra a tabela 11, os valores mais elevados dos parâmetros analisados em campo são os da amostra de rocha (SR1), que é a amostra que representa a geologia e o *background* local. Nos solos os valores mais altos de RGT, DR, U e Th foram registados para a amostra SS8 com 287 cps (RGT), 87,4 nGy (DR), 4,9 ppm de U e 16,4 ppm de Th. O maior valor de K (4,0 %) foi registado na amostra SS7.

Tabela 11 – Valores dos parâmetros obtidos em campo com espectrómetro portátil RS230.

Sines		RGT (cps)	DR (nGy)	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)
Rocha	SR1	382	116,8	3,0	6,8	15,2
	SS1	153	34,9	0,9	1,8	5,0
	SS2	203	49,2	1,4	2,4	6,7
	SS3	221	50,3	1,3	1,9	8,3
	SS4	178	50,5	1,4	1,7	8,3
	SS5	192	52,2	1,2	3,6	6,1
	SS6	142	32,9	1,3	0,9	4,3
	SS7	152	36,1	4,0	1,4	3,9
	SS8	287	87,4	1,3	4,9	16,4
	SS9	155	43,8	1,3	2,0	6,1
	SS10-A	149	26,7	0,9	1,1	3,1
	SS10-B	145	35,0	1,0	1,2	5,8
	SS11	241	59,3	1,7	1,9	10,2
	SS12	130	22,5	0,9	0,7	2,7
Solo	SS13	170	42,6	1,4	1,7	5,5
	SS14	122	33,9	1,0	1,2	5,5
	SS15	184	48,9	1,6	1,9	6,5
	SS16	204	60,9	0,5	2,4	15,1
	SS17	121	22,7	1,1	0,5	2,3
	SS18	108	25,3	1,2	0,6	2,5
	SS19	90	23,1	1,2	0,4	1,9
	SS20	81	19,1	0,9	0,7	1,3
	SS21	101	22,0	0,9	0,5	2,6
	SS22	92	23,6	1,0	0,6	2,6
	SS23	102	26,7	1,2	0,5	3,4
	SS24	70	16,9	0,8	0,6	1,2
	SS25	71	13,2	0,5	0,5	1,4
	SS26	177	47,3	1,6	1,8	6,3
	SS27	127	26,0	1,1	0,3	3,5

## 4.2.2 Concentração de atividade de radioisótopos

### Espectrómetro HPGe

As medições realizadas com o espectrómetro HPGe foram feitas em amostras selecionadas a partir do total das amostras de solos de Sines, devido ao tempo de análise necessário de cada amostra. Na seleção de amostras procurou-se garantir a melhor representatividade da área em estudo. Os valores de atividades medidos apresentam-se na tabela 12, e as figuras 30 e 31 mostram a variabilidade destes resultados entre as amostras de rocha, cinzas e solo.

Tabela 12 – Valores das concentrações de atividades ( $Bq.kg^{-1}$ ) considerando picos de energia em diferentes linhas isotópicas para determinar o  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$  utilizando o espectrómetro HPGe.

Sines		$^{214}Pb^a$ 352keV	$^{214}Bi^a$ 609keV	$^{226}Ra$	$^{228}Ac^b$ 911keV	$^{228}Ac^b$ 969keV	$^{232}Th$	$^{40}K$
Rocha	SR1	85,8	86,6	<b>86,2</b>	58,4	63,7	<b>61,1</b>	<b>979,7</b>
Cinza	SC1	178,9	182,7	<b>180,8</b>	70,7	74,3	<b>72,5</b>	<b>663,1</b>
	SC2	80,4	82,0	<b>81,2</b>	63,8	71,8	<b>67,8</b>	<b>528,3</b>
	SS2	15,6	17,3	<b>16,5</b>	19,5	21,4	<b>20,5</b>	<b>492,0</b>
	SS5	30,6	32,3	<b>31,5</b>	30,7	35,9	<b>33,3</b>	<b>598,3</b>
	SS9	16,9	17,8	<b>17,4</b>	24,2	28,9	<b>26,6</b>	<b>472,4</b>
	SS14	12,9	14,0	<b>13,5</b>	22,6	24,3	<b>23,5</b>	<b>391,1</b>
Solo	SS17	9,8	11,8	<b>10,8</b>	15,2	14,6	<b>14,9</b>	<b>515,5</b>
	SS19	7,8	8,7	<b>8,3</b>	8,6	8,7	<b>8,7</b>	<b>464,7</b>
	SS21	9,5	10,8	<b>10,2</b>	13,3	14,5	<b>13,9</b>	<b>411,1</b>
	SS25	8,4	10,0	<b>9,2</b>	10,6	13,5	<b>12,1</b>	<b>272,8</b>
	SS27	16,7	18,8	<b>17,8</b>	22,1	22,9	<b>22,5</b>	<b>475,2</b>

a - Linhas isotópicas para a obtenção da atividade do  $^{226}Ra$ ; b - Linhas isotópicas para a obtenção da atividade do  $^{232}Th$ .

A análise dos resultados permite verificar que:

- Nos solos, a amostra SS5 destaca-se por possuir os maiores valores de concentrações de atividade de  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$  e  $^{40}K$ .
- Nos solos, as concentrações de atividade do  $^{232}Th$  são mais elevadas do que as do  $^{226}Ra$ , ao contrário do que acontece na rocha e cinzas.
- As concentrações de atividade das amostras de rocha e cinzas são as mais elevadas do conjunto de todas as amostras, com exceção da concentração de atividade do  $^{40}K$  da amostra de cinza de fundo, que é comparável às amostras de solo.

A radioatividade natural em materiais geológicos afetados pela combustão de carvão

- A amostra de cinza volante (SC1) possui uma concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  que se sobressai por ser bastante mais elevada comparativamente com todas as outras (mais do que o dobro da atividade da amostra de rocha).

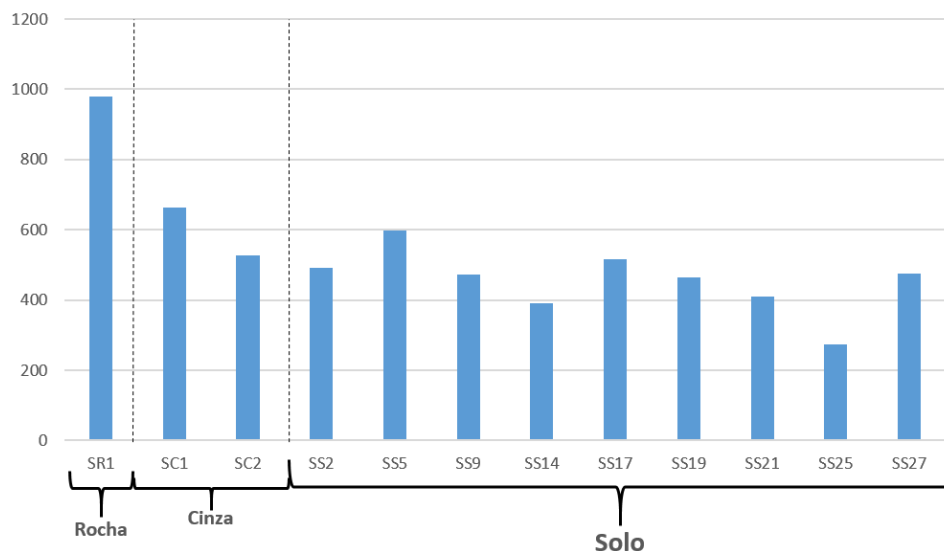


Figura 30 – Concentrações de atividades de  $^{40}\text{K}$  (Bq.kg<sup>-1</sup>) obtidas pelo espectrómetro HPGe nas amostras de Sines.

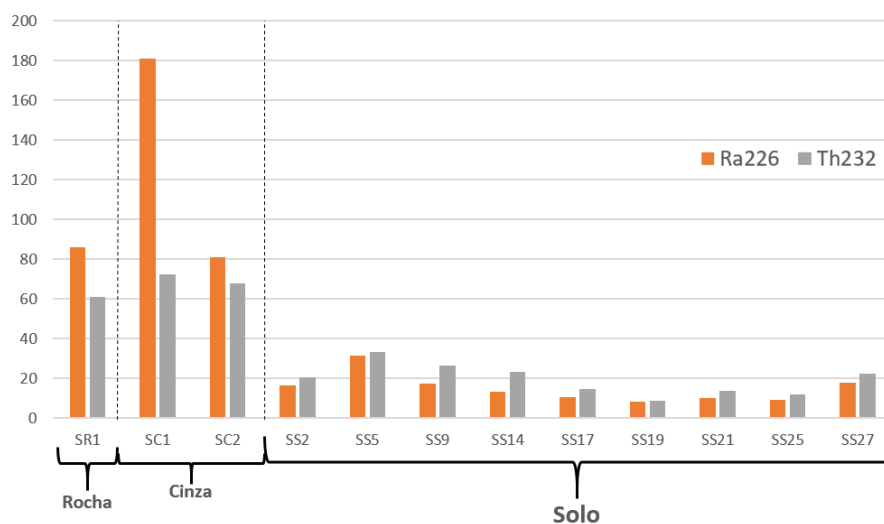


Figura 31 – Concentrações de atividades de  $^{226}\text{Ra}$  (U) e  $^{232}\text{Th}$  (Th) em Bq.kg<sup>-1</sup> obtidas pelo espectrómetro HPGe nas amostras de Sines.

## Espectrómetro NaI

A tabela 13 mostra as concentrações de atividade de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  ( $^{238}\text{U}$ ) e  $^{208}\text{Tl}$  ( $^{232}\text{Th}$ ) medidas com o espectrómetro NaI em todas as amostras (solos, rocha, cinzas). Os valores obtidos apresentam um padrão coincidente com o padrão obtido com o espectrómetro HPGe.

Tabela 13 – Valores das concentrações de atividades (em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ ) de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$  (através do  $^{214}\text{Bi}$ ) e  $^{232}\text{Th}$  (através do  $^{208}\text{Tl}$ ) medidas em amostras de Sines.

		$^{40}\text{K}$	$^{238}\text{U}$ ( $^{214}\text{Bi}$ )	$^{232}\text{Th}$ ( $^{208}\text{Tl}$ )
Rocha	SR1	814,30	69,99	43,01
Cinza	SC1	576,51	140,82	50,91
	SC2	417,11	54,88	45,07
Solo	SS1	272,33	17,02	27,25
	SS2	366,26	7,12	13,51
	SS3	388,73	17,52	16,57
	SS4	387,52	28,85	27,61
	SS5	469,12	25,52	22,69
	SS6	354,64	23,10	16,28
	SS7	428,40	23,45	18,52
	SS8	491,93	42,36	67,62
	SS9	388,61	16,13	22,77
	SS10-A	318,44	39,63	32,10
	SS10-B	281,60	14,09	16,69
	SS11	514,22	27,85	38,58
	SS12	324,05	33,54	21,32
	SS13	394,03	18,31	15,71
	SS14	274,34	15,52	19,18
	SS15	508,17	20,74	18,52
	SS16	178,13	18,86	42,75
	SS17	367,11	18,81	14,00
	SS18	339,62	15,31	9,20
	SS19	373,23	10,35	6,48
	SS20	288,17	8,55	9,15
	SS21	325,20	9,34	11,87
	SS22	294,93	8,32	10,20
	SS23	273,87	10,04	8,09
	SS24	233,25	12,37	6,40
	SS25	194,78	12,36	9,17
	SS26	487,83	15,94	18,45
SS27	376,14	16,85	18,52	

As figuras 32 e 33 exibem as atividades e comportamentos destes materiais de Sines.

## A radioatividade natural em materiais geológicos afetados pela combustão de carvão

- As amostras de solo possuem uma certa variabilidade entre elas, contudo tal como para os resultados obtidos com o espectrómetro HPGe, os valores mais elevados de concentrações de atividade são os das amostras de rocha e de cinzas.
- Entre as amostras de solo, as amostras que possuem os valores mais elevados de atividades são, no caso do  $^{40}\text{K}$ , a amostra SS11 e SS15 ( $> 500 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ), e para o  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{208}\text{Tl}$  destaca-se a amostras SS8.
- A amostra SR1 possui valores mais altos de  $^{40}\text{K}$  comparativamente com todos os solos e cinzas, assim como também maior concentração de  $^{214}\text{Bi}$  que todos os solos. Há, contudo, amostras de solos com  $^{208}\text{Tl}$  superior (SS8, SS16).
- As cinzas volante e de fundo possuem concentrações de atividade com valores similares em relação ao  $^{208}\text{Tl}$  e ao  $^{40}\text{K}$ ; porém as cinzas volantes possuem mais do que o dobro da concentração de atividade de  $^{214}\text{Bi}$  do que as cinzas de fundo.

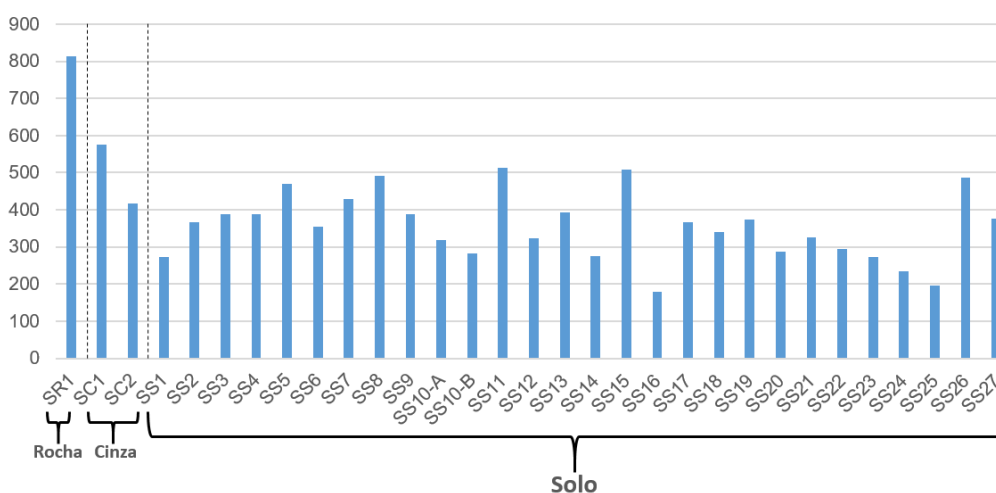


Figura 32 – Concentração de atividade de  $^{40}\text{K}$  em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  obtidas pelo espectrómetro NaI nas amostras de Sines.

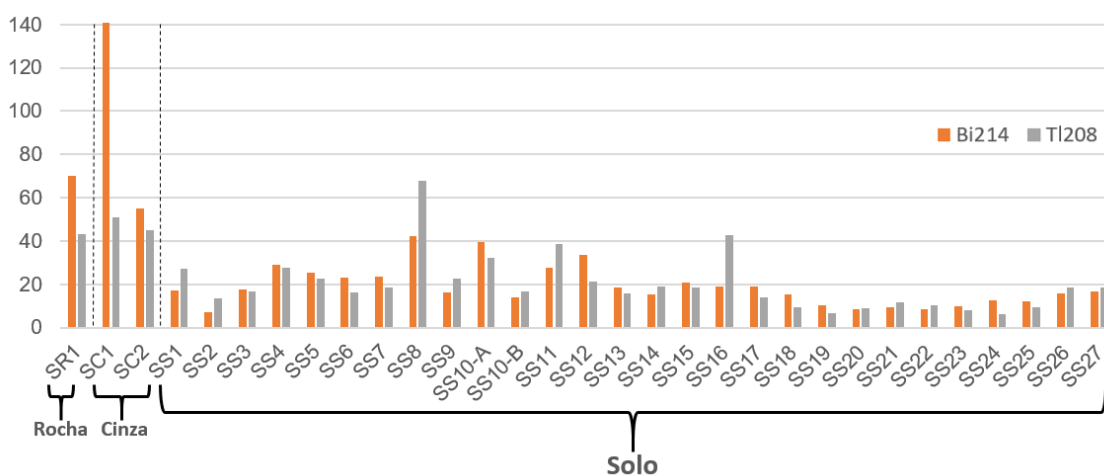


Figura 33 – Concentrações de atividades de  $^{214}\text{Bi}$  (U) e  $^{208}\text{Tl}$  (Th) em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  obtidas pelo espectrómetro NaI nas amostras de Sines.

## Resultados e discussão

A figura 34 mostra a distribuição espacial das concentrações de atividade de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{208}\text{Tl}$  das amostras de solo. Nesta figura, as concentrações de atividade acima da média estão assinaladas a vermelho e os valores abaixo da média estão a verde. Os valores médios para as concentrações de atividade nas amostras de solo em Sines são:  $353,38 \text{ Bq.kg}^{-1}$  para o  $^{40}\text{K}$ ;  $18,85 \text{ Bq.kg}^{-1}$  para o  $^{214}\text{Bi}$ ;  $19,97 \text{ Bq.kg}^{-1}$  para o  $^{208}\text{Tl}$ .

A média de valores de concentrações de atividade dos solos de Sines estão abaixo de valores de solo globais, que são de  $24,7 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$  (equiparável com o  $^{214}\text{Bi}$  por se assumir o equilíbrio secular),  $36,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{232}\text{Th}$  (equiparável com o  $^{208}\text{Tl}$  por se assumir o equilíbrio secular) e  $363,8 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{40}\text{K}$  (Bowen, 1979). Contudo, algumas amostras de solos de Sines que apresentam valores acima da média, tendencialmente as amostras da área a sul, ultrapassam estes valores de referência. Os resultados obtidos em Sines foram ainda comparados com outros estudos sobre solos circundantes a centrais termoelétricas em várias localidades do mundo (Gören et al., 2017 e referências citadas). Verifica-se que os solos na envolvente da CT de Sines apresentam valores de concentrações de atividade que se aproximam mais dos valores mínimos registrados nestes estudos.

Como se pode observar na figura 34, o grupo de amostras a norte da central, possuem os menores valores de concentrações de atividade; por outro lado, as que possuem concentrações de atividades mais altas estão localizadas a sul da CT de Sines, salvo no caso de duas amostras de  $^{40}\text{K}$  que estão a noroeste. Dentro deste grupo de amostras da área mais a sul da CT de Sines, as que têm maiores concentrações de atividade estão localizadas perto da pilha passiva de carvão, do aterro de cinzas provenientes do uso de carvão na CT, do parque de armazenamento de subprodutos de cinzas e das bacias de decantação destas localidades (figura 11; EDP, 2019d). São exceção as amostras SS1, SS15 e SS16, que se localizam mais perto das chaminés da CT.



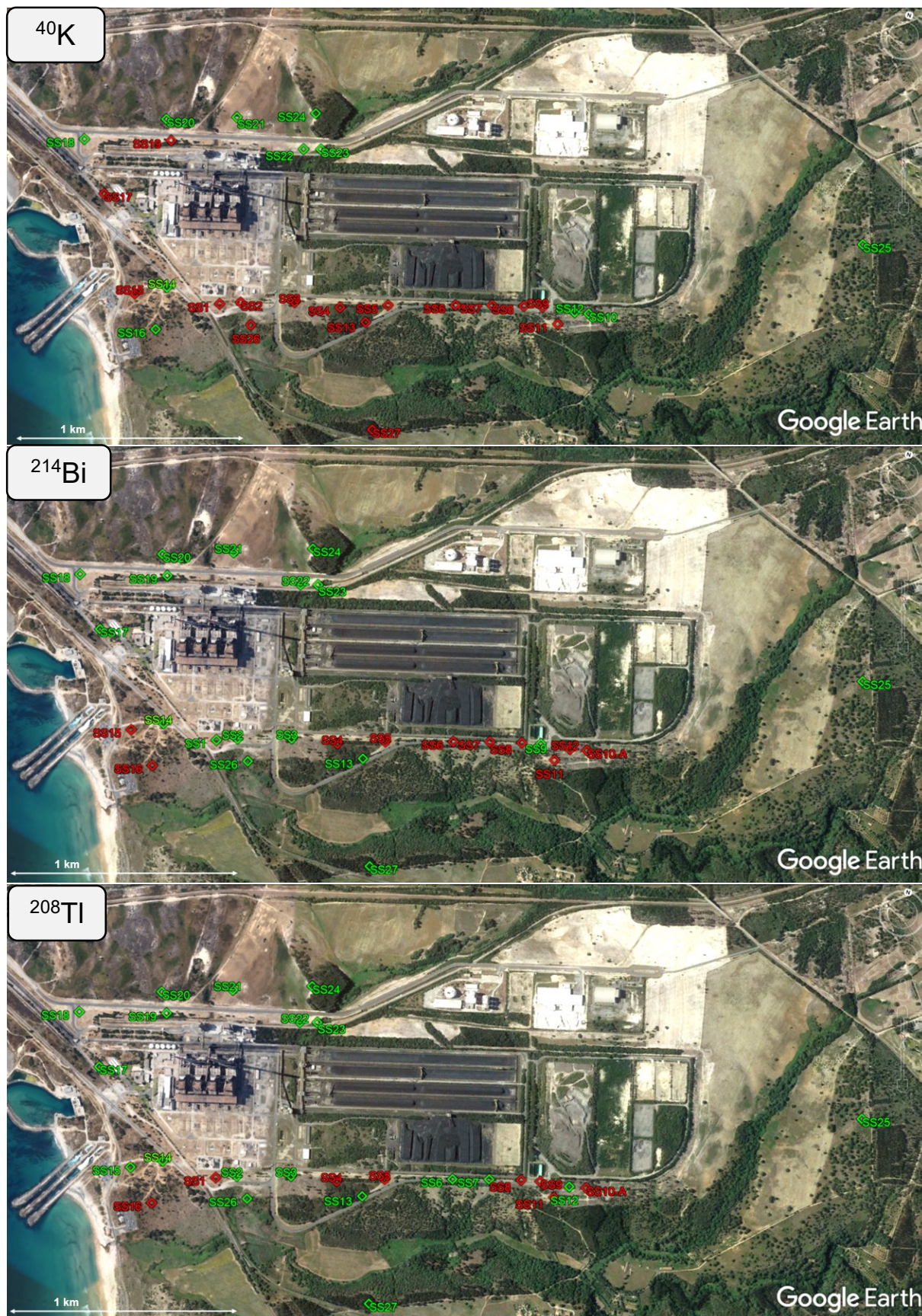


Figura 34 – Distribuição espacial das concentrações de atividade de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{208}\text{Tl}$  acima da média (a vermelho) e abaixo da média (a verde) das amostras de solos de Sines (Google Earth, acedido em maio de 2022).

## Resultados e discussão

As amostras a sul, além de possuírem concentrações de atividades mais elevadas do que as a norte, visualmente apresentam aspeto e coloração distintos. A figura 35 mostra o aspeto geral do local de amostragem dos solos SS8 (uma das amostras com maiores atividades), a amostra SS21 (a norte da CT de Sines), e a amostra SS25 (amostra mais afastada da central, podendo representar o *background* local dos solos). A amostra SS21 é mais arenosa e com tons mais amarelados/acastanhados; as amostras SS19 a SS24 são visualmente semelhantes e as concentrações de atividade destas amostras são também semelhantes.

As amostras a sul da CT têm aspetos visuais distintos, que parecem por vezes corresponder a materiais de aterro heterogéneo. No caso das amostras SS10 e SS8, há evidência visual da mistura e aterro de cinzas (figuras 12B e 35). Na figura 35 pode-se ainda observar o local de amostragem do solo SS8, que apresenta tons mais cinzentos e textura mais fina. A comparação do local de amostragem dos solos SS8 e SS25, na figura 35, permite até observar maior quantidade de poeiras depositadas na vegetação existente à volta do local de colheita do solo SS8.



Figura 35 – Diferenças de colorações de solos envolventes da CT de Sines.

Considerando o regime predominante de ventos da região, conforme descrito anteriormente, que provêm do norte e noroeste em direção a sul ou sudeste, juntamente com as concentrações de atividades de radionuclídeos mais elevadas nas amostras colhidas a sul da CT de Sines, verifica-se uma tendência para a mobilização de material na direção favorável ao regime de ventos.

### 4.2.3 Taxa de exalação e coeficiente de emanação

A tabela 14 mostra os valores medidos das taxas de exalação e dos coeficientes de emanação calculados utilizando o espectrómetro NaI para as amostras de Sines. A figura 36 apresenta as taxas de exalação de  $^{222}\text{Rn}$  (radão) e  $^{220}\text{Rn}$  (torão) que foram medidas nestas amostras.

Tabela 14 – Taxa de exalação e coeficiente de emanação das amostras de Sines, utilizando os valores medidos no espectrómetro NaI para as concentrações atividades.

Sines		Taxa de Exalação		Coef. de Emanação	
		$\text{Rn}^{222}$ (Bq.kg.h <sup>-1</sup> )	$\text{Rn}^{220}$ (Bq.kg.h <sup>-1</sup> )	$\text{Rn}^{222}$	$\text{Rn}^{220}$
Rocha	SR1	0,057	88,637	0,108	0,046
Cinza	SC1	0,012	21,413	0,011	0,009
	SC2	0,003	5,594	0,006	0,003
Solo	SS1	0,017	61,024	0,133	0,050
	SS2	0,012	35,019	0,215	0,058
	SS3	0,018	67,169	0,138	0,091
	SS4	0,020	47,733	0,091	0,039
	SS5	0,030	76,314	0,156	0,075
	SS6	0,009	33,687	0,053	0,046
	SS7	0,020	52,696	0,115	0,064
	SS8	0,027	115,028	0,084	0,038
	SS9	0,011	43,807	0,092	0,043
	SS10-A	0,029	93,953	0,098	0,066
	SS10-B	0,003	41,313	0,030	0,055
	SS11	0,042	147,73	0,201	0,086
	SS12	0,021	47,304	0,083	0,050
	SS13	0,022	46,781	0,159	0,067
	SS14	0,003	17,536	0,029	0,020
	SS15	0,021	81,003	0,137	0,098
	SS16	0,007	25,927	0,049	0,014
	SS17	0,013	39,103	0,095	0,063
	SS18	0,005	17,869	0,047	0,043
	SS19	0,006	22,716	0,072	0,078
	SS20	0,003	2,650	0,052	0,006
	SS21	0,006	21,742	0,085	0,041
	SS22	0,003	16,658	0,055	0,037
	SS23	0,002	15,209	0,025	0,042
	SS24	0,004	11,276	0,039	0,039
	SS25	0,004	11,870	0,042	0,029
	SS26	0,019	56,377	0,158	0,068
SS27	0,027	54,672	0,211	0,066	

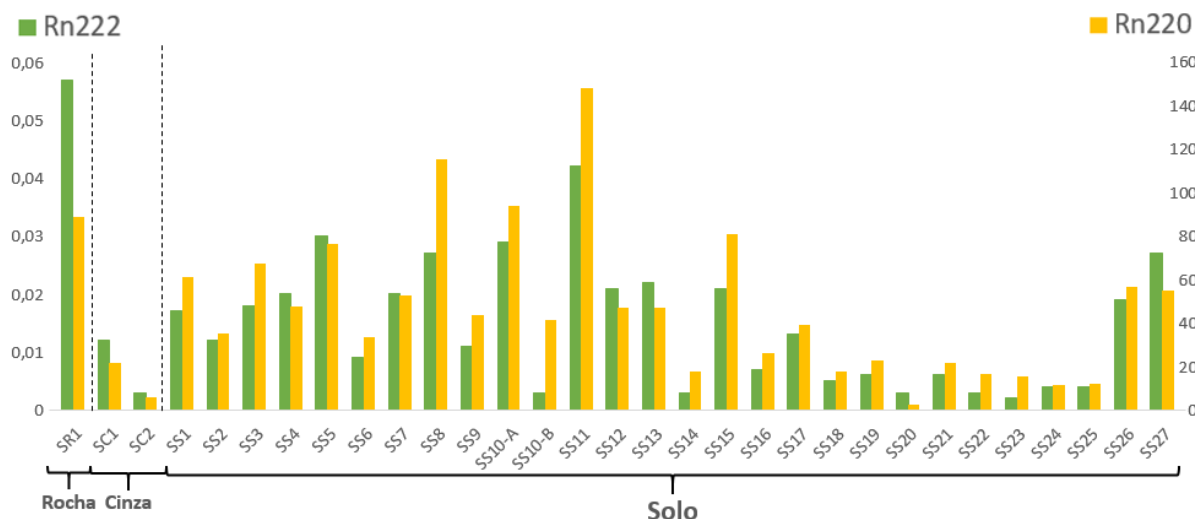


Figura 36 – Taxa de exalação de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  (Bq.kg.h<sup>-1</sup>) nas amostras de Sines.

Foi realizada assim como no capítulo anterior uma imagem para analisar a distribuição geográfica das taxas de exalação nos solos, e o mesmo parâmetro analítico foi utilizado, sendo valores a cima da média assinalados a vermelho e a baixo a verde (figura 37). Coincidentemente as amostras de Sines apresentam exatamente as mesmas amostras com valores a cima e abaixo da média, no que diz respeito as taxas de exalação para  $^{222}\text{Rn}$  (valor médio de 0,015 Bq.kg.h<sup>-1</sup>) e  $^{220}\text{Rn}$  (valor médio de 45,8 Bq.kg.h<sup>-1</sup>).

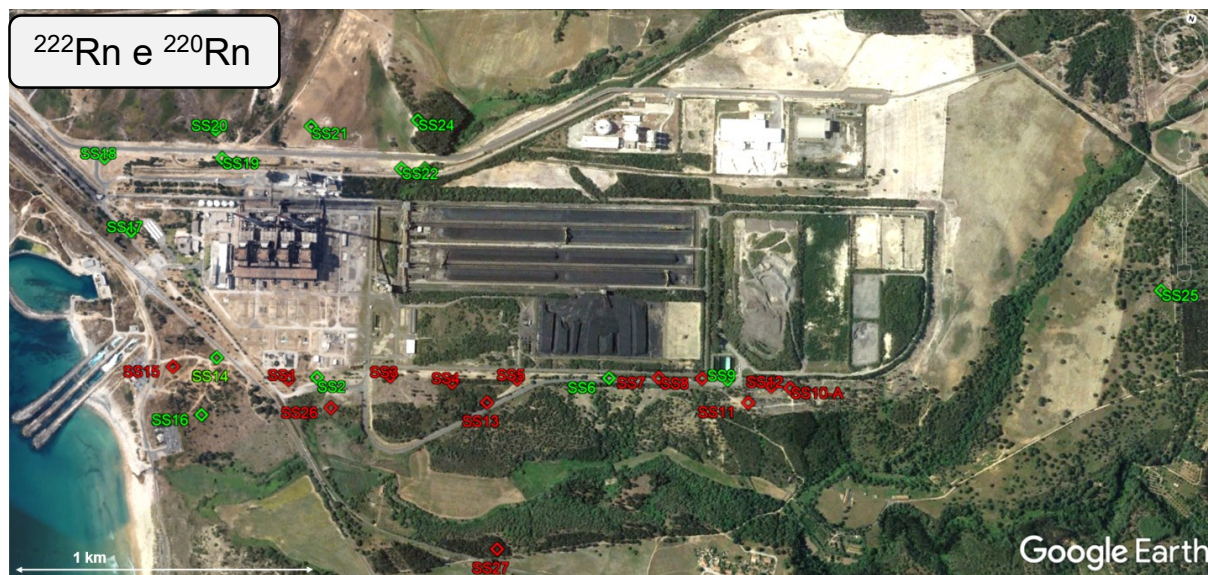


Figura 37 – Distribuição espacial das taxas de exalação de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  (Google Earth, acedido em maio de 2022).

A figura 38 representada os coeficientes de emanção calculados nas amostras de Sines, e a representação da distribuição geográfica destes coeficientes é materializada nas figuras 38 e 39, para o  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  respetivamente. Estas figuras seguiram as mesmas diretrizes a cima descritas, o valor médio do coeficiente de emanção de  $^{222}\text{Rn}$  é de 0,092 e de  $^{220}\text{Rn}$  é de 0,049.

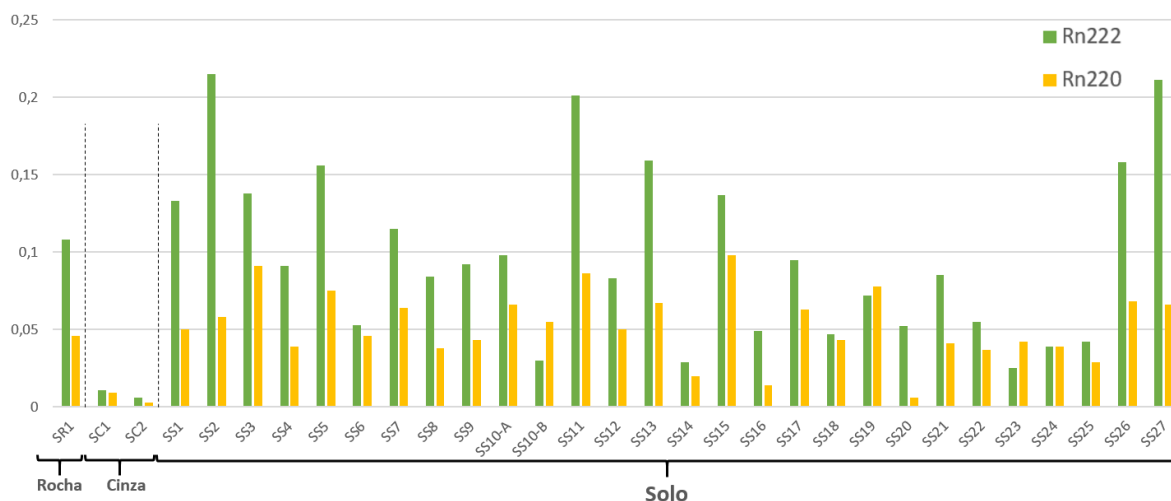


Figura 38 – Coeficientes de emanção de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$  em amostras de Sines, utilizando os valores de concentrações de atividade obtidas pelo espectrómetro NaI.

Pode ser observado nas figuras 39 e 40 que para o coeficiente de emanção existem valores mais altos na parte oeste e noroeste da CT de Sines. Estas amostras que possuem valores a cima da média estão mais próximas das chaminés e de estradas, sendo a localidade das mesmas um eventual fator deste incremento de coeficiente.



Figura 39 – Distribuição espacial dos coeficientes de emanção de  $^{222}\text{Rn}$  (Google Earth, acedido em maio de 2022).



Figura 40 – Distribuição espacial dos coeficientes de emanção de  $^{220}\text{Rn}$  (Google Earth, acessado em maio de 2022).

Os valores da taxa de exalação e do coeficiente de emanção dos gases radão e torão são reflexo das intensidades de atividades dos isótopos de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  respetivamente, sendo geralmente mais elevados quando as contrações de atividades são também mais elevadas. Este comportamento verifica-se para os solos e rochas, mas não para as cinzas que são produto da combustão do carvão. Os valores mais altos da taxa de exalação foram registados na amostra de rocha (SR1) e em alguns solos coletados a sul, perto das pilhas de armazenamento de carvão e de resíduos da utilização de carvão pela CT. Os valores mais baixos foram determinados nas amostras de cinzas, nas amostras coletadas a norte e na amostra SS25.

A figura 41 mostra imagens petrográficas das amostras de cinza volante e de fundo analisadas neste trabalho, onde é possível observar os componentes que constituem estas amostras.

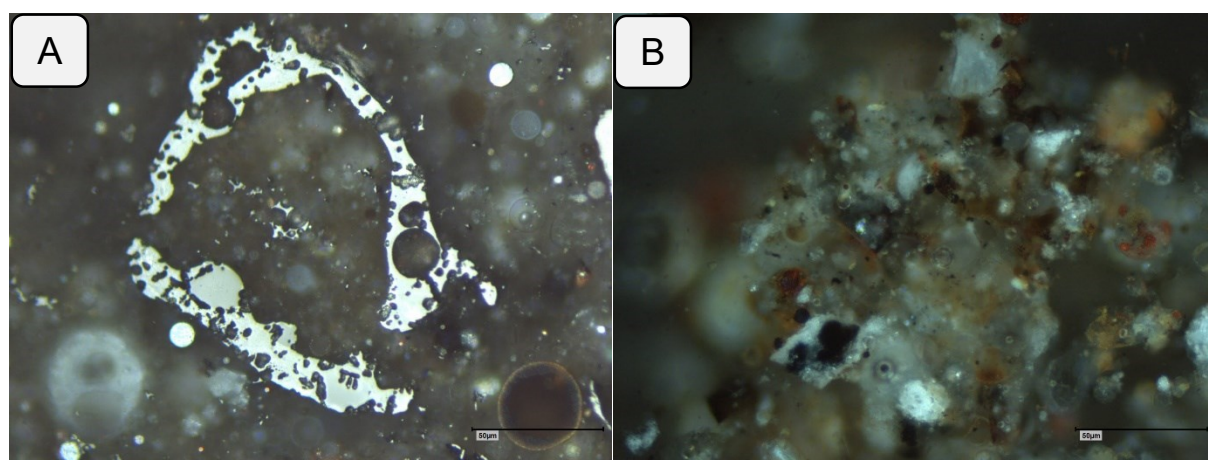


Figura 41 – A) Imagem petrográfica da cinza volante onde se observa uma partícula de char e esferas de vidro e de ferro. B) Imagem petrográfica de cinza de fundo onde se observa um aglomerado de vidro.

As cinzas de fundo e volantes, apesar de possuírem atividades elevadas, apresentam taxa de exalação e coeficiente de emanação similar e mais baixos que a maioria das amostras de solos. Este facto pode ser explicado pela própria natureza e mecanismos de formação das cinzas, nas quais fases minerais mais resistentes com U e Th podem ficar aprisionadas em aglomerados, esferas de vidro e partículas de char que constituem as cinzas (Fu et al., 2022).

#### 4.2.4 Avaliação do risco radiológico

O único parâmetro em que os valores estimados nas amostras de Sines estão acima dos médios e recomendados (UNSCEAR 2000, 2008) é o parâmetro D (taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior), como pode ser observado na tabela 15. As amostras de rocha, a de solo SS8 e as de cinzas, sendo a de cinza volante a mais alta (119,85 nGy/h), apresentam valores acima de 60 nGy/h. Analisando a tabela 15, notório a existência de dois grupos de amostras com padrão distinto que se distribuem geograficamente ao redor da CT de Sines destacando-se: a norte as amostras SS19, SS20, SS21, SS22, SS23 e SS24 (e a SS25) (sombreadas a verde na tabela); e a sul as amostras: SS4, SS5, SS7, SS8, SS11, SS12, SS10-A, SS15 e SS16 (sombreadas a laranja na tabela)

Os índices de risco radiológico estimados e apresentados na tabela 15 não indicam riscos significativos associados a estes materiais na zona envolvente da CT de Sines. É ainda importante frisar que a amostra SR1 apresenta valores mais elevados para os parâmetros de risco do que os solos, e que o mesmo é um reflexo do substrato rochoso naturalmente ocorrente da região. Por esse motivo, nota-se que os valores associados aos solos podem não representar risco. Contudo as diferenças verificadas entre os solos a norte e a sul da CT de Sines podem ser o registo da contaminação associada a atividade da central.

Em relação as cinzas volantes, verifica-se que o IAU - índice de atividade de utilização, que permite avaliar o risco associado à sua utilização, como material de construção no fabrico do cimento por exemplo, está abaixo, mas próximo do limite de referência que é de 2  $\mu$ Sv/y.

Tabela 15 – Parâmetros de avaliação do risco radiológico das amostras de Sines, e valores médios e recomendados desses parâmetros. A verde estão indicadas amostras situadas a norte da central e laranja a sul da mesma estrutura.

		D (nGy/h)	DEAE (mSv/y)	Ra <sub>eq</sub> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	H <sub>ext</sub>	IAU (μSv/y)
Rocha	SR1	<b>92,27</b>	0,11	194,20	0,52	1,23
Cinza	SC1	<b>119,85</b>	0,15	258,01	0,70	1,96
	SC2	<b>69,97</b>	0,09	151,45	0,41	1,09
Solo	SS1	35,68	0,04	76,96	0,21	0,51
	SS2	26,72	0,03	54,64	0,15	0,26
	SS3	34,31	0,04	71,15	0,19	0,39
	SS4	46,16	0,06	98,17	0,27	0,63
	SS5	45,06	0,06	94,09	0,25	0,55
	SS6	35,29	0,04	73,69	0,20	0,44
	SS7	39,88	0,05	82,92	0,22	0,48
	SS8	<b>80,93</b>	0,10	176,94	0,48	1,25
	SS9	37,41	0,05	78,61	0,21	0,46
	SS10-A	50,98	0,06	110,05	0,30	0,78
	SS10-B	28,33	0,03	59,64	0,16	0,35
	SS11	57,61	0,07	122,61	0,33	0,77
	SS12	41,89	0,05	88,98	0,24	0,59
	SS13	34,38	0,04	71,12	0,19	0,39
	SS14	30,19	0,04	64,07	0,17	0,40
	SS15	41,96	0,05	86,35	0,23	0,46
	SS16	41,96	0,05	93,71	0,25	0,71
	SS17	32,45	0,04	67,10	0,18	0,37
	SS18	26,79	0,03	54,62	0,15	0,28
	SS19	24,26	0,03	48,36	0,13	0,20
	SS20	21,49	0,03	43,82	0,12	0,21
	SS21	25,05	0,03	51,35	0,14	0,26
	SS22	22,30	0,03	45,62	0,12	0,22
	SS23	20,95	0,03	42,70	0,12	0,21
	SS24	19,31	0,02	39,48	0,11	0,21
	SS25	19,37	0,02	40,47	0,11	0,24
	SS26	38,85	0,05	79,89	0,22	0,41
SS27	34,66	0,04	72,30	0,20	0,41	
Valores médios mundiais e recomendados (UNSCEAR)		60	0,46	370	<1	2

D - Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior; DEAE - Dose equivalente efetiva de exposição anual exterior; Ra<sub>eq</sub> - Atividade equivalente de Ra; H<sub>ext</sub> - Índice de perigo à radiação externa; IAU - índice de atividade de utilização.



## 5 Conclusão e trabalhos futuros

---

No presente estudo apresentou-se a caracterização da radioatividade natural de diferentes tipos de materiais geológicos (rocha, solos, cinzas e escombrelras de carvão), associados a processos de combustão de carvão, em contexto industrial e natural. As metodologias utilizadas permitiram a determinação de concentração de atividade de radioisótopos, da taxa de exalação e coeficiente de emanação do radão e torão, assim como avaliar o risco radiológico associado aos materiais estudados. Por essa razão, considera-se que os objetivos definidos para este trabalho foram alcançados, e que os resultados representam uma importante contribuição para o estudo dos efeitos da autocombustão de escombrelras de carvão, uma vez que na bibliografia não se encontraram trabalhos que associassem a radiatividade natural e autocombustão de carvão em escombrelras. Por outro lado, apresenta-se pela primeira vez a caracterização de solos na envolvente da CT de Sines, cuja atividade terminou muito recentemente. Por esse motivo, a identificação do passivo ambiental numa área onde se pretende desenvolver outras atividades industriais é muito relevante.

Considerando os dois casos de estudo abordados neste trabalho, e concretamente para cada um deles, concluiu-se o seguinte:

### Escombrelras de carvão

- As concentrações de atividade de radionuclídeos nas escombrelras da BCD mostram que existem diferenças entre as escombrelras de SPC e Fojo, com tendência para valores mais elevados em SPC. As diferenças entre as duas escombrelras podem dever-se ao contexto geológico diferenciado na BCD e/ou à continuidade da combustão por 17 anos em SPC e extinção da combustão no Fojo ao fim de menos de 2 anos de combustão.
- Considerando as diferenças entre amostras queimadas e não queimadas, verifica-se que a concentração de atividade de  $^{40}\text{K}$  e  $^{232}\text{Th}$  é superior nas amostras queimadas, principalmente naquelas que são identificadas com as mais intensamente queimadas. Este incremento de atividade nas amostras queimadas pode estar ligado à concentração do K e Th presente na fração mineral por diminuição da quantidade de carbono durante a combustão.

## Conclusão e trabalhos futuros

- O  $^{238}\text{U}$  não evidencia um padrão que permita distinguir os efeitos da combustão quando se comparam as amostras queimadas e não queimadas. Ao contrário do K e Th, o U tende a associar-se a fração orgânica em carvões pelo que durante a combustão o U pode ser, pelo menos parcialmente mobilizado.
- As concentrações elementares de K, U e Th estimadas a partir das concentrações de atividade medidas por espectrometria gama são consistentes com os dados de geoquímica elementar de materiais das mesmas escombreyras publicados em trabalhos anteriores, o que permite a validação dos dados obtidos neste trabalho.
- No geral os materiais da escombreyra não apresentam risco radiológico muito significativo porque os parâmetros de risco calculados estão abaixo dos valores de referências, exceto a taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior. Contudo, os resultados evidenciam que a autocombustão faz aumentar o risco radiológico das escombreyras, uma vez que nas amostras queimadas os parâmetros de risco apresentam valores superiores, quando comparados com os valores das amostras não queimadas. Além disso, a escombreyra de SPC, que está em autocombustão desde 2005 até aos dias de hoje, localiza-se muito perto (< 200 m) de áreas habitadas e onde existem infraestruturas sociais e desportivas.
- Acredita-se que os dados obtidos neste trabalho, somados ao que já se sabe sobre o impacto ambiental associado a estas escombreyras, fornecem informações baseadas em conhecimento científico que são uteis para a recuperação e gestão ambiental destes locais por parte das entidades competentes.

## CT de Sines

- As concentrações de atividade de radionuclídeos são mais elevadas na amostra de substrato rochoso na área envolvente à CT de Sines e nas amostras de cinzas resultantes da combustão de carvão.
- A cinza volante apresenta as concentrações de atividade mais elevadas e as taxas de exalação e coeficiente de emanação muito baixos. Tal deve-se a concentração da fração mineral nas cinzas, cujas fases minerais mais resistentes ficam encapsuladas nos aglomerados e esferas de vidro e partículas de char que compõem as amostras de cinzas.

- Os solos apresentam valores mais baixos de concentração de atividade de radionuclídeos e bastante heterogêneos entre si, identificando-se dois padrões principais que incluem: os solos colhidos a norte da central, com valores mais baixos, e os solos colhidos a sul da central, com valores mais altos.
- Os valores mais elevados na área a sul da CT de Sines podem dever-se à proximidade dos locais de armazenamento de carvão e de subprodutos da combustão, assim como, devida à direção predominante do vento naquela região que promove a mobilização de partículas para sul. Acresce ainda que na área a sul da CT de Sines, durante a amostragem foram identificados locais com mistura e aterro de cinzas.
- Os parâmetros de risco radiológico nos materiais de Sines não indicam um risco significativo visto que apenas as amostras de rocha, cinzas e uma amostra de solo apresentam a taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior acima dos valores de referência. Nota-se, contudo, que os solos a sul apresentam valores de parâmetros de risco mais elevados do que as amostras a norte e a mais afastada da central. Esta diferença entre os dois padrões de características das amostras de solos pode materializar o impacto ambiental associado à atividade passada na CT de Sines e área envolvente.

## Trabalhos futuros

No decorrer deste trabalho alguns desafios foram vencidos, e alguns deles surgiram novas oportunidades que justificam a realização de trabalhos futuros.

- No caso das escombreliras, justifica-se a análise de um maior número de amostras, destas e de outras escombreliras, que permitam consolidar os dados obtidos. Sugere-se ainda a medição de radão *in situ*, incluindo em áreas queimadas e não queimadas.
- Respetivamente ao cenário da CT de Sines, justifica-se aumentar a malha de amostragem, que permitam a recolha de solos as distâncias sucessivamente crescentes e identificação da dispersão da contaminação. Sugere-se ainda a análise petrográfica de solos para identificação e quantificação de partículas de cinzas nos solos.

## Referências bibliográficas

---

Abedin, M. J., Karim, M. R., Khandaker, M. U., Kamal, M., Hossain, S., Miah, M. H. A., Bradley, D.A., Faruque, M.R.I., Sayyed, M. I. (2020). Dispersion of radionuclides from coal-fired brick kilns and concomitant impact on human health and the environment. *Radiation Physics and Chemistry*, 177, 109165.

ADSA - Águas de Santo André S.A. (2019). Nova conduta adutora entre a ETA de Morgavel e o reservatório de Monte Chãos. Capítulo IV. Situação atual do ambiente. [https://siaia.apambiente.pt/aiadoc/aia3281/vol2\\_rs\\_rev01\\_capiv201978151659.pdf](https://siaia.apambiente.pt/aiadoc/aia3281/vol2_rs_rev01_capiv201978151659.pdf)

Alves, C., Sanjurjo-Sánchez, J., Lima, M., Dias, F. (2016). Materiais geológicos e radiação gama externa / Geologic materials and external gamma radiation. em: *Grandes problemáticas do espaço europeu*, 188- 202.

Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press. 288 pp.

Correia, G. G. (2012). Outcrop gamma-ray spectrometry: Applications to the Sinemurian-Pliensbachian organic-rich facies of the Lusitanian Basin (Portugal)/Espectrometría de rayos gamma: Aplicaciones a las facies orgánicas carbonatadas del Sinemuriense-Pliensbachense de la Cuenca Lusitánica (Portugal). *Journal of Iberian Geology*, 38(2), 373-388.

Correia, G. G., Duarte, L. V., Pereira, A. C., Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G. (2013). Utilização da espectrometria de raios gama na caracterização das fácies ricas em matéria orgânica do Sinemuriano-Pliensbaquiano da Bacia Lusitânica (Portugal). *Comunicações Geológicas*, 100, 77-82.

Cumberland, S. A., Douglas, G., Grice, K., Moreau, J. W. (2016). Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews*, 159, 160-185.

Dai, S., Finkelman, R. B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, 155-164.

Dai, S., Yang, J., Ward, C.R., Hower, J.C., Liu, H., Garrison, T.M., French, D., O'keefe, J.M.K. (2015). Geochemical and mineralogical evidence for a coal-hosted uranium deposit in the Yili Basin, Xinjiang, northwestern China. *Ore Geology Reviews*, 70, 1-30.

Dai, S., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Xing, Y., Zhang, W., Song, W., Wang, P. (2015). Enrichment of U–Se–Mo–Re–V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. *Mineralium Deposita*, 50(2), 159-186.

Domingos, F. P., Sêco, S. L., Pereira, A. J. (2021). Thoron and radon exhalation and emanation from granitic rocks outcropping in the Central Iberian Zone (Portugal). *Environmental Earth Sciences*, 80(22), 1-18.

Domingos, F., Pereira, A. (2018). Implications of alteration processes on radon emanation, radon production rate and W-Sn exploration in the Panasqueira ore district. *Science of The Total Environment*, 622, 825-840.

Durusoy, A., Yildirim, M. (2017). Determination of radioactivity concentrations in soil samples and dose assessment for Rize Province, Turkey. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10(4), 348-352.

EDP – Energias de Portugal (2019a). Central termoelétrica de Sines, declaração ambiental 2019. Atualização da declaração ambiental de 2018. [https://emas.apambiente.pt/sites/default/files/files/emas/declaracoes/da\\_12.pdf](https://emas.apambiente.pt/sites/default/files/files/emas/declaracoes/da_12.pdf).

EDP – Energias de Portugal (2019b). Central termoelétrica de Sines, renovação da licença ambiental nº300/2009, de 30 de abril Caracterização das fontes de emissão difusa. <https://siliamb.apambiente.pt/consultapublica/?file=true&code=302ae41062bc90f250880492dbd6e690>.

EDP – Energias de Portugal (2019c). Central termoelétrica de Sines, renovação da licença ambiental nº300/2009, de 30 de abril. Identificação dos tipos de energia. <https://siliamb.apambiente.pt/consultapublica/?file=true&code=9b8f0e44e0c0080336e04cf63cf81f39>.

EDP – Energias de Portugal (2019d). Central termoelétrica de Sines, renovação da licença ambiental nº300/2009, de 30 de abril. Planta geral da central de Sines. <https://siliamb.apambiente.pt/consultapublica/?file=true&code=83e6f71b8cca1542d01cebdfa47aafc1>.

EDP – Energias de Portugal (2019e). Central termoelétrica de Sines, renovação da licença ambiental nº300/2009, de 30 de abril. Processos tecnológicos. <https://siliamb.apambiente.pt/consultapublica/?file=true&code=62349020238cffdb1acba0961d71ae9>.

## Referências bibliográficas

EDP – Energias de Portugal (2019f). Central termoelétrica de Sines, renovação da licença ambiental n°300/2009, de 30 de abril. Resumo não técnico. <https://siliamb.apambiente.pt/consultapublica/?file=true&code=279b2e98eee5dcb1c7145adfc bba11bd>.

European Commission (2018). Report on critical raw materials in the circular economy. European Union. ISBN 978-92-79-94626-4.

European Commission (2020). Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions. Critical raw materials resilience: charting a path towards greater security and sustainability, com/2020/474 final.

Espinha Marques, J., Martins, V., Santos, P., Ribeiro, J., Mansilha, C., Rocha, F., Flores, D., (2021). Changes induced by self-burning in Technosols from a coal mine waste pile: a hydrogeological approach. *Geosciences*, 11(5), 195.

Finkelman, R. B., Aruscavage, P. J. (1981). Concentration of some platinum-group metals in coal. *International Journal of Coal Geology*, 1(2), 95-99.

Finkelman, R. B. (1999). Trace elements in coal. *Biological trace element research*, 67(3), 197-204.

Finkelman, R. B. (2004). Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. *International Journal of Coal Geology*, 59(1-2), 19-24.

Finkelman, R. B., Palmer, C. A., Wang, P. (2018). Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 185, 138-160.

Fu, B., Hower, J. C., Zhang, W., Luo, G., Hu, H., Yao, H. (2022). A review of rare earth elements and yttrium in coal ash: Content, modes of occurrences, combustion behaviour, and extraction methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88, 100954.

Gasparotto, J., Martinello, K. D. B. (2021). Coal as an energy source and its impacts on human health. *Energy Geoscience*, 2(2), 113-120.

Gören, E., Turhan, Ş., Kurnaz, A., Garad, A. M. K., Duran, C., Uğur, F. A., & Yeğingil, Z. E. H. R. A. (2017). Environmental evaluation of natural radioactivity in soil near a lignite-burning power plant in Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 129, 13-18.

Hausfather, Z. (2016). Coal in China: estimating deaths per Gw-year. Berkley Earth. <http://berkeleyearth.org/deaths-per-gigawatt-year> (acesso em maio de 2022).

IAEA - International Atomic Energy Agency. Live chart of nuclides. <https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/vcharthtml.html> (acesso em maio de 2022).

IAEA - International Atomic Energy Agency (1989). Construction and use of calibration facilities for radiometric field equipment. Technical reports series, 309, 86 pp.

ICNF - Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (2013). Adaptação das florestas às alterações climáticas. Trabalho no âmbito da estratégia nacional de adaptação às alterações climáticas. <https://www.icnf.pt/api/file/doc/bf78496d0ba6c276>.

ISO 18589 - 3 (2015). Measurement of radioactivity in the environment - Soil - Part 3: Test method of gamma-emitting radionuclides using gamma-ray spectrometry.

ISO 11760 (2018). Classification of coals. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 9 pp.

Ketris, M. Á., Yudovich, Y. E. (2009). Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International journal of coal geology*, 78(2), 135-148.

Lüning, S., Kolonic, S. (2003). Uranium spectral gamma-ray response as a proxy for organic richness in black shales: Applicability and limitations. *Journal of petroleum geology*, 26(2), 153-174.

Mendonça Filho, J. G., Gonçalves, P. A. (2017). Organic matter: Concepts and definitions. *The Role of Organic Petrology in the Exploration of Conventional and Unconventional Hydrocarbon Systems*, 1, 1-33.

O'keefe, J.M.K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., Dimichele, W.A., Eble, C.F., Esterle, J.S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N.J., Ward, C.R., Hower, J.C. (2013). On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology*, 118, 58-87.

Orem, W. H., Finkelman, R. B. (2003). Coal formation and geochemistry. In: Holland, H.D., Turekian, K.K., Mackenzie, F.T., (Eds.), *Treatise on Geochemistry, Sediments Diagenesis and Sedimentary Rocks* vol. 7, Elsevier, Amsterdam, pp. 191–222.

## Referências bibliográficas

Pereira, A. J. S. C., Pereira, D., Neves, L., Peinado, M., Armenteros, I. (2013). Radiological data on building stones from a Spanish region: Castilla y León. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 13(12), 3493-3501.

Pereira, A., Lamas, R., Miranda, M., Domingos, F., Neves, L., Ferreira, N., Costa, L. (2017). Estimation of the radon production rate in granite rocks and evaluation of the implications for geogenic radon potential maps: A case study in Central Portugal. *Journal of environmental radioactivity*, 166, 270-277.

Pinto de Jesus, A. (2003). Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal). *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe: Revista de xeoloxía galega e do hercínico peninsular*, (28), 107-125.

Rauner, S., Bauer, N., Dirnaichner, A., Dingenen, R.V., Mutel, C., Luderer, G. (2020). Coal-exit health and environmental damage reductions outweigh economic impacts. *Nature Climate Change*, 10(4), 308-312.

Ribeiro, J., Flores, D. (2021). Occurrence, leaching, and mobility of major and trace elements in a coal mining waste dump: The case of Douro Coalfield, Portugal. *Energy Geoscience*, 2(2), 121-128.

Ribeiro, J., da Silva, E. F., Flores, D. (2010). Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology*, 81(4), 359-372.

Ribeiro, J., Da Silva, E. F., De Jesus, A. P., Flores, D. (2011). Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield (NW Portugal). *International Journal of Coal Geology*, 87(3-4), 226-236.

Ribeiro, J., Viveiros, D., Ferreira, J., Suárez-Ruiz, I., Santos, J.L., Baptista, J.M., Flores, D., 2017. Volatile organic compounds emitted from self-burning coal waste piles in Spain and Portugal: environmental and human health concerns. In: Ibaraki, M., Mori, H., (Eds.), *Progress in Medical Geology*. Cambridge Scholars Publishing, pp. 229-247. ISBN 978-1-4438-7319-2.

Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Flores, D. (2022). Coal related fires in Portugal: New occurrences and new insights on the characterization of thermally affected and non-affected coal waste piles. *International Journal of Coal Geology*, 252, 103941.

Schön, J. H. (2015). Nuclear/Radioactive Properties. In *Developments in Petroleum Science* (Vol. 65, pp. 119-166). Elsevier.



Sêco, S. L., Duarte, L. V., Pereira, A. J., Silva, R. L. (2018). Field gamma-ray patterns and stratigraphic reinterpretation of offshore well-log data from Lower Jurassic organic-rich units of the Lusitanian Basin (Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, 98, 860-872.

Sêco, S. L. R. (2020). Espectrometria de raios gama em unidades potencialmente geradoras de hidrocarbonetos e implicações ambientais. O caso do Jurássico Inferior e Médio carbonatado da Bacia Lusitânica, Portugal (Doctoral dissertation, 00500: Universidade de Coimbra).

Sêco, S. L., Domingos, F. P., Pereira, A. J., Duarte, L. V. (2020). Estimation of the radon production potential in sedimentary rocks: A case study in the Lower and Middle Jurassic of the Lusitanian Basin (Portugal). *Journal of Environmental Radioactivity*, 220, 106272.

Sêco, S. L., Pereira, A. J., Duarte, L. V., Domingos, F. P. (2021). Sources of uncertainty in field gamma-ray spectrometry: Implications for exploration in the Lower-Middle Jurassic sedimentary succession of the Lusitanian Basin (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 227, 106799.

Seredin, V. V., Finkelman, R. B. (2008). Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76(4), 253-289.

Suárez-Ruiz, I., Crelling, J. C. (Eds.). (2008). *Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization*. Academic press.

Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. (2011). *Coal and peat fires: a global perspective, volume 1 - Coal geology and combustion*. Elsevier, 357 pp.

Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. (2015). *Coal and peat fires: a global perspective, volume 3 - Case studies*. Elsevier. 786 pp.

Swaine, D.J. (1990). *Trace elements in coal*, Butterworths, 278 pp.

Swaine, D. J. (2000). Why trace elements are important. *Fuel Processing Technology*, 65, 21-33.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Mavis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. (1998). *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 704.

UNSCEAR. (2000). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. in: *Sources, effects and risks of ionizing radiation*. Report to the general assembly, with scientific annexes. Annex-B, Exposures from natural radiation sources.

## Referências bibliográficas

UNSCEAR. (2008). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. in: Sources, effects and risks of ionizing radiation. Report to the general assembly, with scientific annexes. Annex-B, Exposures of the public and workers from various sources of radiation.

Walencik-Łata, A., Smółka-Danielowska, D. (2020). <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra and <sup>40</sup>K concentrations in feed coal and its combustion products during technological processes in the Upper Silesian Industrial Region, Poland. *Environmental Pollution*, 267, 115462.

World Coal Association (2022). <https://www.worldcoal.org/coal-facts/> (acesso em maio de 2022).

World Health Organization. (2022). World health statistics 2022: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals.

Yao, Q., Li, S. Q., Xu, H. W., Zhuo, J. K., Song, Q. (2010). Reprint of: Studies on formation and control of combustion particulate matter in China: A review. *Energy*, 35(11), 4480-4493.









