

FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE AVEIRO

ESTUDO PETROGRÁFICO E GEOQUÍMICO DAS OCORRÊNCIAS DE AZEVICHE DA REGIÃO DA BATALHA - PORTUGAL

Anabela Pinheiro Teixeira da Costa



Dissertação de Mestrado
Geomateriais e Recursos Geológicos

2008

FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE AVEIRO

*A Presidente do júri
M. J. P. P. P. P.*

ESTUDO PETROGRÁFICO E GEOQUÍMICO DAS OCORRÊNCIAS DE AZEVICHE DA REGIÃO DA BATALHA - PORTUGAL

Orientadora: Doutora Deolinda Flores
Co-orientadora: Doutora Isabel Suárez-Ruiz

Faculdade de Ciências Departamento de Geologia
BIBLIOTECA
Sala: <u>107</u>
N.º: <u>2540</u>
Cota: <u>552(043.2)/005.12/E</u>
Universidade do Porto

Esta dissertação foi realizada no âmbito do projecto intitulado "Avaliação e Caracterização do Azeviche da Península Ibérica", Ref: 19/CSIC/08, Acordo de Cooperação Científica e Tecnológica FCT/CSIC.

**FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE AVEIRO**

**ESTUDO PETROGRÁFICO E GEOQUÍMICO DAS
OCORRÊNCIAS DE AZEVICHE DA REGIÃO DA
BATALHA - PORTUGAL**

Anabela Pinheiro Teixeira da Costa

**Dissertação de Mestrado
Geomateriais e Recursos Geológicos**

2008

AGRADECIMENTOS

- À professora Doutora Deolinda Flores, pela orientação do trabalho, pela disponibilidade e pelo apoio durante a sua execução.
- À Doutora Isabel Suárez-Ruiz, pela co-orientação e pela sua ajuda na elaboração deste trabalho.
- À Câmara Municipal da Batalha, na pessoa do senhor Presidente António Lucas, ao Museu da Comunidade Concelhia da Batalha e ao Laboratório de História Natural da Batalha pelo apoio incondicional neste estudo.
- À Dr^a Ana Moderno, à Dr^a. Elisabete, ao Sr. Rui e ao Sr Travassos pela colaboração prestada na pesquisa do azeviche na Batalha.
- À Ambarfossil, na pessoa do Dr. Ângelo, pela colaboração prestada.
- Ao Paulo Miguel Sousa, pela inesgotável paciência, pelo apoio e compreensão.
- À Joana Ribeiro, ao Nuno Durães, e à Patrícia Santos pelo apoio e paciência dispensados.

Índice

Lista de figuras	vii
Lista de quadros.....	ix
Lista de tabelas	x
RESUMO	xi
ABSTRAT	xii
1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS	1
2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	6
3. METODOLOGIAS E TÉCNICAS ANALÍTICAS	9
3.1.Caracterização Petrográfica	9
3.2.Caracterização Geoquímica	12
3.2.1. Análise imediata, elementar e determinação do enxofre total	12
3.2.2. Poder Calorífico	12
3.3.Caracterização Textural	13
3.3.1. Determinação da densidade.....	13
3.2.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	13
3.4.Caracterização Físico-Química.....	14
3.4.1. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)	14
3.4.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1.Caracterização Petrográfica e Química	20
4.1.1. Caracterização Petrográfica	20
4.1.2. Caracterização Química	23
4.2. Estrutura e Propriedades Físicas e Químicas	28
4.2.1. Análise textural e microtextural por MEV.....	28
4.2.2. Propriedades Texturais.....	29
4.2.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR). ...	30
4.3. Propriedades Tecnológicas	34
4.3.1.Propriedades térmicas: Poder calorífico.....	34

4.3.2. Comportamento térmico durante o processo da pirólise e reactividade durante o processo de combustão isotérmica	35
4.3.3. Avaliação do comportamento durante a combustão	46
5. CONCLUSÕES	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma Protopinácea (Valentim et al 2006)	2
Figura 2. Exemplos de objectos manufacturados em azeviche, com valor mítico e religioso.....	3
Figura 3. Jóias de azeviche da Rainha Vitoria de Inglaterra.	4
Figura 4. Exemplar de Azeviche da Batalha polido pela Ambarfossil para uso em Joalharia.	5
Figura 5. Extracto da Carta Geológica 27-A (1998) com a localização do local onde foi recolhida a amostra.....	7
Figura 6. Local de amostragem com representação do afloramento	7
Figura 7. Organigrama de preparação das amostras para as análises efectuadas	10
Figura 8. Exemplo de um espectro de um carvão com indicação dos picos correspondentes aos diferentes grupos funcionais	15
Figura 9. Local onde foi efectuada a amostragem do azeviche da Batalha (A) e um exemplar em amostra de mão (B)	20
Figura 10. A e B ulminite evidenciando uma elevada gelificação; C e D ulminite e corpohuminite. E textinite com cavidades celulares preenchidas por resinite; F o mesmo representado em E observado em fluorescência. De notar a elevada intensidade da fluorescência da resinite; G ulminite com vestígios de cavidades celulares reduzidas a linhas e preenchidas por resinite evidenciando fluorescência (H). Notar a presença de glóbulos fluorescentes na ulminite devidos a impregnações de hidrocarbonetos. I textinite com cavidades celulares preenchidas por resinite com fluorescência intensa (J). K textinite com lúmenes celulares preenchidos por resinite fluorescente (L). Notar que a textinite evidencia fluorescência pouco intensa de cor acastanhada (fluorescência primária).....	21
Figura 11. Correlações entre: (A) teor em matérias voláteis e teor em carbono; (B) razão atómica H/C e teor em carbono, (C) razão atómica O/C e teor em carbono, (D) factor de aromaticidade e teor em carbono, (E) reflectância da huminite/vitrinite e teor em carbono, (F) reflectância da huminite/vitrinite e teor em matérias voláteis.....	24
Figura 12. Diagrama H/C vs O/C (modificado de van Krevelen 1993).....	25
Figura 13. Relação entre o factor de aromaticidade e reflectância.....	26
Figura 14. Aspecto homogéneo da amostra de Azeviche da Batalha. Notar a presença de lúmens celulares aparentemente não preenchidos (B,C e D)	28
Figura 15. Alguns aspectos dos minerais epigenéticos presentes nas fracturas da amostra estudada. A-Calcite; B-Pirite;C-Barite.....	29
Figura 16. Análise comparativa da densidade real com o teor em carbono da amostra BJV, das amostras usadas para comparação (AJV, PGJV, WJVh e WJVI) e da vitrinite, liptinite e macrinite de carvões não perhidrogenados (van Krevelen 1993)	30

- Figura 17.** Espectro de Infravermelhos do azeviche da Batalha onde foram assinaladas as frequências (cm^{-1}) a que ocorrem as bandas devidas à matéria orgânica (A) e a área integrada (B)30
- Figura 18.** Correlação das relações Har/Hal e o teor em C e a reflectância da huminite /vitrinite 32
- Figura 19.** Análise comparativa dos valores de poder calorífico com: (A) o carbono e (B) o poder reflector, da amostra da Batalha, das amostras usadas para comparação e de uma sequência de vitrinites com teor em carbono crescente de (van Krevelen 1993).....35
- Figura 20.** (A) curvas de DTG (velocidade de perda de massa); (B) curvas de TG (perda de massa), obtidas durante o processo da pirólise36
- Figura 21.** Correlação entre a perda de massa durante a desvolatilização e: (A) a razão atômica H/C; (B) o teor em matérias voláteis38
- Figura 22.** (A) Evolução da reactividade com o tempo de combustão; (B) reactividade a diferentes graus de conversão para o azeviche da Batalha e dos carvões usados para comparação.....39
- Figura 23.** Reflectância dos resíduos da pirólise a 850°C em termobalança em relação à reflectância da ulminite dos carvões originais42
- Figura 24.** Reflectância dos resíduos da pirólise a 850°C em termobalança em relação com o teor em carbono dos carvões originais42
- Figura 25.** Aspectos petrográficos dos chares obtidos após a combustão isotérmica. A e B partículas não fundidas, intumescidas, isotrópicas e de bordos angulosos de BJV; C e D partículas de tamanho reduzido de PGJVE e F (a mesma imagem rodada 90°) partículas com ligeira anisotropia e partículas não fundidas (G e H) da amostra AJV; I e J partículas de tamanho reduzido sem porosidade de WJVh; K e L partículas de grande tamanho fundidas e com porosidade de WJVI44
- Figura 26.** (A) curvas de DTG (velocidade de perda de massa); (B) curvas de TG (perda de massa), obtidas durante o processo da combustão47

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1.** Sistema de nomenclatura internacional de Stopes-Heerlen (SH) (ICCP Handbook 1971, ICCP 1998, ICCP 2001, Sykorova et al 2005). Morfologia e aspectos característicos dos macerais (Marques & Flores, 2003).....11
- Quadro 2.** Bandas de absorção no infravermelho dos grupos funcionais presentes no carvão (Flores 1996)16
- Quadro 3.** Quadro de classificação dos carvões e grau de evolução baseado em parâmetros físico-químicos (modificado de Stach et al 1982)27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Carvões usados para comparação: referência; procedência e idade	9
Tabela 2. Composição petrográfica: Resultados da análise maceral e do poder reflector da huminite/vitrinite. Dados das amostras AJV, PGJV, WJVh e WJVI retirados de Iglesias et al 2002.....	21
Tabela 3. Resultados da análise imediata, elemental, factor de aromaticidade (fa), poder calorífico, razões atómicas H/C e O/C e a densidade real do azeviche da Batalha e das amostras usadas para comparação. Dados das amostras AJV, PGJV, WJVh, WJVI retiradas de Cuesta 2005	23
Tabela 4. Resultados obtidos na análise semi-quantitativa por FTIR do azeviche da Batalha (BJV) e dos carvões usados para comparação (Iglesias et al 2002) ..	31
Tabela 5. Parâmetros característicos da pirólise em termobalança das amostras estudadas	37
Tabela 6. Parâmetros obtidos na análise de reactividade	40
Tabela 7. Resultados das medidas de reflectância dos resíduos da pirólise (chares) a 850°C em termobalança	41
Tabela 8. Parâmetros característicos dos perfis de combustão para os carvões perhidrogenados	48

RESUMO

O trabalho realizado para a elaboração desta dissertação incidiu na caracterização petrográfica e geoquímica das ocorrências de Azeviche da região da Batalha do Jurássico Superior. Procurou-se avaliar as propriedades deste carvão, investigar a influência do elevado teor em hidrogénio na variação dos parâmetros petrográficos, físico-químicos e comportamento tecnológico, assim como determinar as possíveis causas e/ou processos do enriquecimento em hidrogénio. Deste modo, foi efectuada a comparação dos resultados obtidos, com amostras de outros locais da mesma idade, a saber: Astúrias (Norte de Espanha); Peniche (Portugal); e Whitby (Inglaterra), no sentido de determinar se as propriedades e características específicas correspondem a uma propriedade intrínseca deste material e se obedecem a um padrão comum.

Verificou-se que todas as amostras estudadas correspondiam a carvões perhidrogenados e que todos apresentam um poder reflector da huminite/vitrinite suprimido, tal como propriedades físico-químicas e tecnológicas anómalas.

O azeviche da Batalha apresenta propriedades química como o teor em carbono e o teor em matérias voláteis semelhante a carvões ditos normais, no entanto apresenta um elevado teor em hidrogénio que o torna um carvão perhidrogenado.

ABSTRAT

The work developed for the elaboration of this dissertation focused on the petrographic and geochemical characterization of the occurrences of Jet in the Batalha region of Upper Jurassic. It intended to assess the properties of this coal, investigate the influence of the high level of hydrogen in the petrographic parameters variation, and also determine the possible causes and/or processes of hydrogen enrichment. Thus, a comparison was made, of the obtained results with samples from other locations of the same age: Astúrias (North of Spain), Peniche (Portugal) and Whitby (England), with the intent to determine if the properties and the specific characteristics correspond to a intrinsic property of this material or if it obeys a common pattern.

It was determined that all samples correspond to perhydrogenated coals, and all presented a suppressed huminite/vitrinite reflective power, and abnormal physico-chemical and technological properties.

The Batalha's Jet presents chemical properties like a high level of carbon and volatile materials similar to a normal coal, however it presents a high level of hydrogen which makes it a perhydrogenated coal.

1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

O carvão é uma rocha sedimentar de natureza orgânica, formada por restos fossilizados de plantas que sofreram transformações ao longo da história geológica, numa fase inicial devido a processos bioquímicos seguido por factores termodinâmicos, nomeadamente, o aumento da pressão e da temperatura (Stach et al. 1982).

O grau de evolução que um carvão atinge denomina-se grau de incarbonização, e este pode ser determinado recorrendo a diversos parâmetros de natureza física, química e fisico-química, como por exemplo o poder reflector da vitrinite, os teores em carbono, humidade e matérias voláteis e o poder calorífico.

A maior parte dos carvões são do tipo húmico, e são estes os que habitualmente constituem os carvões comerciais. A composição maceral destes carvões é essencialmente composta pelo grupo da vitrinite/huminite, deste modo as propriedades e características deste maceral vão condicionar as propriedades destes carvões. Na vitrinite os teores em C, H e O variam com o grau do carvão e, normalmente apresentam cerca de 76-78% de carbono; 1-6% de hidrogénio e 1 a 16% de oxigénio (ICCP 1998). A vitrinite com teores elevados em hidrogénio apresenta relações anómalas quer como teor em carbono quer como grau de incarbonização, sendo denominada vitrinite perhidrogenada, e os carvões constituídos por este tipo de vitrinite, carvões perhidrogenados, vulgarmente designados por Azeviche. O enriquecimento em hidrogénio pode ser devido quer à existência de macerais lípticos (ricos em hidrogénio) quer à absorção de hidrocarbonetos secundários na estrutura orgânica gerado durante o processo da incarbonização bioquímica (Iglesias et al. 2003).

Os elevados teores em hidrogénio destes carvões implicam modificações, discrepâncias e valores anormais para os parâmetros físico-químicos e restantes propriedades definidas para os carvões ditos normais de igual grau de incarbonização (entre outros, Stach et al. 1982; Suárez-Ruiz et al. 1994a,b,c; Jiménez et al. 1998a). As propriedades e o comportamento tecnológico destes carvões são afectados pelo enriquecimento em hidrogénio dos mesmos (Jiménez et al. 1998b).

O azeviche é um carvão de baixo grau de incarbonização sendo considerado uma lignite, com aparência homogénea, sem estrutura ou textura vegetal original visível, evidenciando características específicas que o distinguem das lignites tradicionais (Suárez-Ruiz et al. 1994a). As modificações nas propriedades texturais do Azeviche provocadas pelos hidrocarbonetos retidos na sua estrutura vão conferir, a este carvão, uma elevada estabilidade

e durabilidade, impedindo a sua oxidação ao longo do tempo. Este material orgânico é resultante da gelificação intensa de troncos, procedentes de árvores existentes no Jurássico como as Araucariáceas (género *Agathoxylon*) e/ou as Protopináceas (géneros *Protobrachyoxylon*, *Brachyoxylon* e *Baieroxylon*) (Fig.1), durante o processo de incarbonização (Valentim et al. 2006).

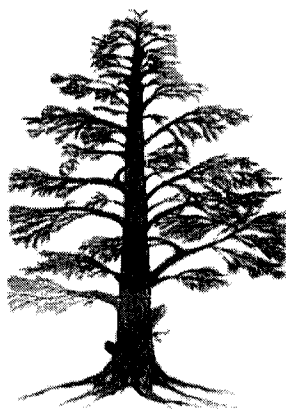


Figura 1. Esquema de uma Protopinácea (Valentim et al. 2006).

O azeviche, embora pouco conhecido em Portugal, é um importante recurso geológico noutros países, nomeadamente em Espanha, particularmente pelo seu polimento e pela preservação ao ar ao longo do tempo (Suárez-Ruiz et al. 1994), sendo usado na indústria artesanal para a produção de objectos ornamentais e de joalharia.

Já muito se sabe sobre o azeviche de Espanha, nomeadamente o das Astúrias, no Norte de Espanha (Suárez-Ruiz et al. 1994a,b,c,2006,2007; Laggoun-Défarge et al. 1994, 2003; Iglesias et al. 1995, 2000, 2001, 2002, 2003; Jiménez et al. 1998a,b, 1999; Arenillas et al. 2003; Cuesta 2004; Cuesta et al. 2005; Blanco et al. 2008). Estes estudos permitiram a caracterização deste georecurso e comprovaram as suas qualidades específicas comparativamente com amostras provenientes de Whitby (Inglaterra) e uma amostra de azeviche de Peniche (Portugal) pertencente à colecção de rochas orgânicas do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Apesar de explorado, em tempos, em Portugal, esta rocha orgânica, considerada tradicionalmente de interesse gemológico, há muito que deixou de ser procurada. Por conseguinte, actualmente, o conhecimento sobre o azeviche português é praticamente nulo, pois não existem investigações aprofundadas, com técnicas analíticas avançadas, sobre este recurso português, contrariamente ao que acontece no norte de Espanha, tal como referido

anteriormente. Não obstante, sabe-se que foi explorado artesalmente no concelho de Leiria e que o primeiro artesanato a surgir na região da Batalha foi com os Azevinheiros numa indústria artesanal incipiente e sem continuidade no tempo.

O Azeviche é utilizado desde a pré-história. Para além da aplicação em joalharia foi, e é, utilizado como talismã, pois existe quem acredite no seu poder “protector” contra as energias negativas (entre outros Suárez-Ruiz & Iglesias 2007; Sardinha 1991). Este material foi encontrado em tempos ancestrais na Turquia, na Alemanha, na Polónia, em França, nos USA, na Rússia e na Índia; foram ainda encontrados objectos de decoração e outros artefactos na Alemanha e em França que datam do século X (Iglesias et al. 2003).

Durante o período da ocupação da Grã-Bretanha pelos Romanos, este material era explorado nas minas de Whitby para ser enviado para Roma onde era muito apreciado. Os Romanos chamavam-lhe “âmbar negro” e, desse tempo, foram encontrados botões, colares, brincos e até fivelas. Depois da partida dos Romanos, as jazidas e a indústria de ornamentos de Azeviche na Grã-Bretanha, entrou em declínio, para só ser reatada, quando os Vikings se apoderaram da região e o voltaram a explorar e exportar para os países nórdicos sob o seu controlo (www.whitby-uk.com consultado em Maio de 2008).

Em Espanha, esta gema é muito utilizado desde a idade média para o fabrico de rosários, as tradicionais vieiras e outros objectos religiosos (Fig. 2), e pode ser encontrada em diversas regiões: Leão, Aragão, Galiza e Astúrias. No século XII as corporações de artesões de azeviche de Santiago de Compostela eram muito poderosas e, ainda hoje, nessa cidade se fabricam objectos religiosos muito apreciados pelos peregrinos (Suárez-Ruiz et al. 2006, Suárez-Ruiz & Iglesias 2007)

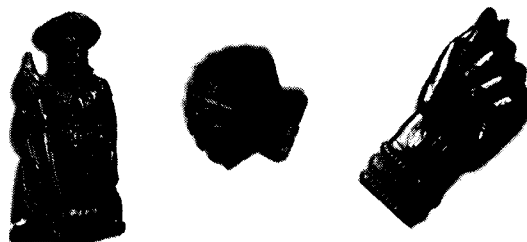


Figura 2. Exemplos de objectos manufacturados em azeviche, com valor mítico e religioso.

Em França, durante os séculos XVIII e XIX, a indústria azevicheira floresceu, graças à crescente procura desta gema. O uso do azeviche em joalharia foi uma moda iniciada pela Rainha Vitoria de Inglaterra que, após a morte do seu marido Albert, usou jóias negras, em sinal de luto, manufacturadas neste material (Fig. 3). Assim, as viúvas, que apenas podiam

usar a cor negra, usavam jóias em azeviche para satisfazer a sua vaidade. Esta moda espalhou-se por toda a Europa, chegando mesmo até Portugal.



Figura 3. Jóias de azeviche da Rainha Vitoria de Inglaterra.

Desde o aparecimento de novos materiais, como o ónix, a obsidiana e materiais artificiais, mais acessíveis do ponto de vista económico e de disponibilidade, que o azeviche tem vindo a perder popularidade. No entanto, apesar da pouca procura, as jóias feitas com esta gema continuam a ser bastante valorizadas devido à sua beleza e durabilidade.

Em Portugal, o artesanato da cidade da Batalha teve início com a criação de joalharia do azeviche proveniente das explorações artesanais que aí existiam no início do século XVII (Jornal da Batalha, Julho 2006). No Mosteiro da Batalha, principal monumento da região, foram encontradas durante escavações arqueológicas contas, brincos e outras jóias feitas em azeviche que se pensa terem pertencido à rainha Vitória. No entanto, não existe actualmente em Portugal nenhuma exploração nem artesanato de azeviche nesta região.

Nesta dissertação, procurou-se identificar alguns locais e minas abandonadas onde se explorou, artesanalmente, azeviche e efectuar a sua caracterização petrográfica, geoquímica, assim como estudar as suas propriedades tecnológicas, usando técnicas e métodos analíticos avançados. No entanto, foi difícil encontrar azeviche “in situ”, por serem escassos os registos dos locais das referidas explorações e as que existem apresentarem condições de acesso difíceis e perigosas.

Actualmente, na cidade da Batalha, existe, por parte da Câmara Municipal e da população, um crescente interesse neste material, com vista a divulgar a existência deste georecurso aos mais jovens e também aos turistas que visitam a região. A Câmara Municipal da Batalha, o Museu da Comunidade Concelhia da Batalha e o Laboratório de História Natural da Batalha apoiaram incondicionalmente este estudo facultando todo o apoio logístico necessário à identificação dos locais de amostragem, assim como o arquivo histórico existente na Autarquia.

A amostra de azeviche estudada foi colhida “in situ” na periferia da cidade da Batalha na localidade de Perulhal, em formações do Jurássico Superior. Os resultados obtidos nesta amostra foram comparados com amostras da mesma idade mas provenientes de diferentes locais, a saber: uma amostra das Astúrias (Espanha), duas de Whitby (Inglaterra) e uma amostra de Peniche (Portugal), cujos dados, tal como referido anteriormente, encontram-se já publicados.

Esta amostra foi, ainda, sujeita a polimento com vista a avaliar a sua performance como gema e a sua durabilidade (Fig. 4).



Figura 4. Exemplar de Azeviche da Batalha polido pela Ambarfossil para uso em Joalheria.

Neste contexto, os objectivos deste trabalho são os seguintes:

- Estudar as propriedades petrográficas e físico-químicas do azeviche da Batalha;
- Avaliar a influência do elevado teor em hidrogénio na variação dos parâmetros petrográficos e das propriedades físico-químicas;
- Determinar as possíveis causas e/ou processos do enriquecimento em hidrogénio;
- Estabelecer a influência do enriquecimento em hidrogénio no comportamento térmico destes carvões.

2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A região da Batalha, local de onde provém a amostra estudada neste trabalho, situa-se na Bacia Lusitânica na zona ocidental da Península Ibérica (Pena dos Reis 2003).

A Bacia Lusitânica é uma das duas grandes unidades tectonostratigráficas, de idade mesozóica, que se individualizam no território de Portugal Continental, esta unidade tem sedimentos de idades compreendidas entre o Triássico Superior e o Cretácico, e está relacionada com a abertura do oceano atlântico norte. A Bacia Lusitânica, de orientação sensivelmente N-S, desenvolve-se ao longo de uma extensão aproximada de 225 km, tendo de largura cerca de 70 km (Dias 2005).

Geograficamente encontra-se limitada a oriente, por um conjunto de falhas (Porto-Tomar; Arrife-Vale Inferior do Tejo; Setubal-Pinhal Novo) e a ocidente pelo horst da Berlenga que está materializado por uma falha entre o arquipélago da Berlenga e a Península de Peniche. Na zona norte a bacia esta limitada por uma passagem em “échelon” para a bacia do Porto, sendo que a sul está limitado pelo soco que se verifica para sul da serra da Arrábida (Ribeiro et al. 1996).

Nesta bacia acomodaram-se diferentes sedimentos que fornecem informações, por um lado, das litologias dominantes na fonte de alimentação e, por outro, dos factores de natureza morfo-climática (clima, regime de transporte e correspondente posição do nível eustático (Dias 2005).

Nas formações do Jurássico Superior existem intercalações de carvão, normalmente pouco espessas que foram objecto de exploração intensiva durante a segunda guerra mundial e de que são exemplo as minas de Vinha Velha, Pousios, Outeiro dos Galegos, Lagares, Espite, Guimarota e Couto Mineiro do Lena (Pereira 1983). Estas explorações foram sendo, sucessivamente, abandonadas por falta de competitividade económica, após ter terminado o conflito anteriormente mencionado. Do Couto Mineiro do Lena fazem parte as minas da Batalha, a região de Ferrarias, a zona do Lena e as minas de Alcanadas e Chão Preto até cerca de Golfeiros.

A amostra de azeviche estudada foi colhida, segundo a Carta Geológica 27A (1998) e respectiva notícia explicativa (Manuppella et al. 2000), nas camadas de Cabaços e Montejunto, do Jurássico Superior, mais precisamente do Oxfordiano – Kimeridgiano (Fig. 5), constituídas por calcários, margas e conglomerados (Fig. 6).

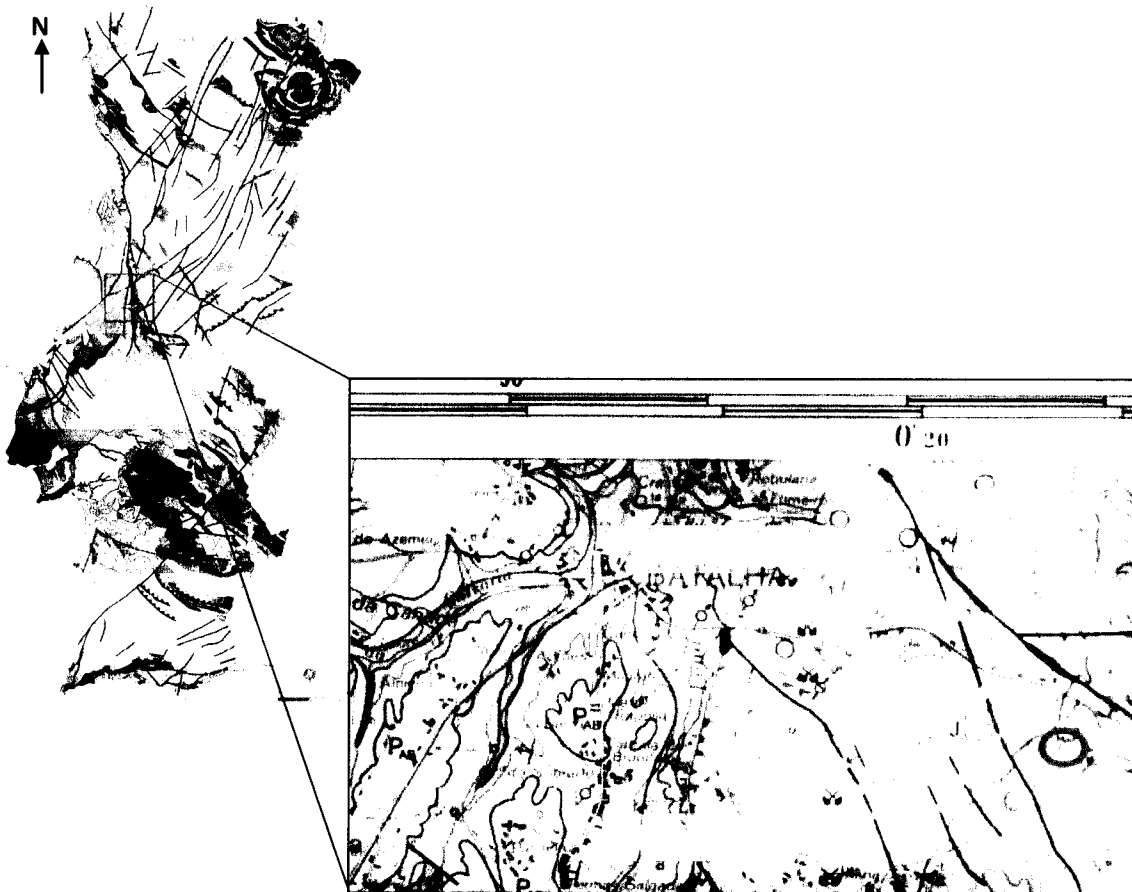




Figura 5. Extracto da Carta Geológica 27-A (1998) com a localização do local onde foi recolhida a amostra, onde:

-  Camadas de Cabaços e de Montejunto (calcários, margas e conglomerados). Oxfordiano a Kimeridgiano;
-  Local onde foi colhida a amostra.

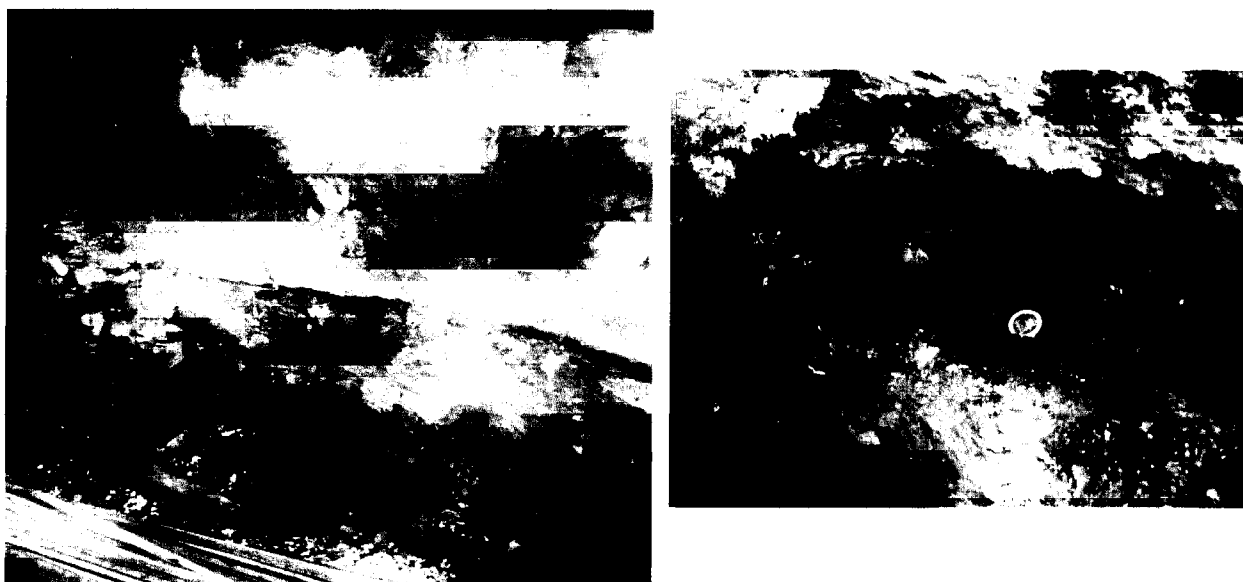


Figura 6. Local de amostragem com representação do afloramento.

A Formação de Cabaços é constituída por calcários betuminosos apresentando, por vezes, níveis abundantes de lignites. Esta formação pertence ao Oxfordiano médio (Kullberg 2000) e assenta numa ligeira discordância angular sobre as formações da Brenha e Candeeiros. Terá sido depositada em ambiente lacustre a Norte (Alcobaça-Pombal), e lacustre com salinidade variável a marinho, mais a Sul (Montejunto-Torres Vedras) (Dias 2005, Kullberg 2000).

A Formação de Montejunto apresenta calcários micríticos compactos, intercalados com margas e a sua idade situa-se entre o Oxfordiano médio e final. Esta camada corresponde a ambiente marinho de plataforma carbonatada interna, de pequena profundidade (Dias 2005, Kullberg 2000).

3. METODOLOGIAS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

O presente trabalho teve como objectivo a obtenção de dados relativos à caracterização petrográfica e geoquímica das ocorrências de azeviche na região da Batalha e a sua comparação com azeviches do Jurássico Superior das Astúrias (Norte de Espanha), de Peniche (Portugal) e de Whitby (Inglaterra), cujas características são apresentadas na tabela 1. Faz-se notar que a amostra da Batalha será referenciada com a designação de BJV.

Tabela 1. Carvões usados para comparação: referência; procedência e idade.

Referência	Procedência	Idade
AJV	Astúrias (Espanha)	Kimmeridgiano (Jurássico Superior)
PGJV	Peniche (Portugal)	Kimmeridgiano (Jurássico Superior)
WJVh	Whitby, Yorkshire (Inglaterra)	Toarciano (Jurássico Inferior)
WJVI	Whitby, Yorkshire (Inglaterra)	Toarciano (Jurássico Inferior)

Pelo facto de ser um material gelificado, as amostras colhidas foram armazenadas em caixas com água para evitar a desidratação, pelo que, posteriormente, foi necessária proceder a uma ambientação gradual para a perda de humidade.

A metodologia utilizada para a preparação das amostras foi definida mediante os tipos de análises a efectuar. Deste modo, a figura 7 mostra um organigrama da preparação das amostras.

As amostras foram preparadas no laboratório de Química Orgânica do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, tendo sido uma parte das amostras analisadas no Instituto Nacional del Carbón (INCAR), em Espanha.

3.1. Caracterização Petrográfica

A caracterização petrográfica vai permitir identificar a composição orgânica do azeviche. Esta vai depender da natureza dos elementos vegetais e das condições físico-químicas do meio onde foi preservada a matéria orgânica (MO), e pode ser determinada, quer qualitativamente, quer quantitativamente, ao microscópio através da análise maceral.

Na análise petrográfica em microscopia óptica de reflexão, são usados blocos polidos que foram examinados ao microscópio em luz branca ou fluorescente e em imersão em óleo. A composição petrográfica foi determinada recorrendo à determinação da análise maceral e à

determinação do poder reflector da huminite. Foram ainda feitas observações em fluorescência para identificação dos macerais do grupo da liptinite.

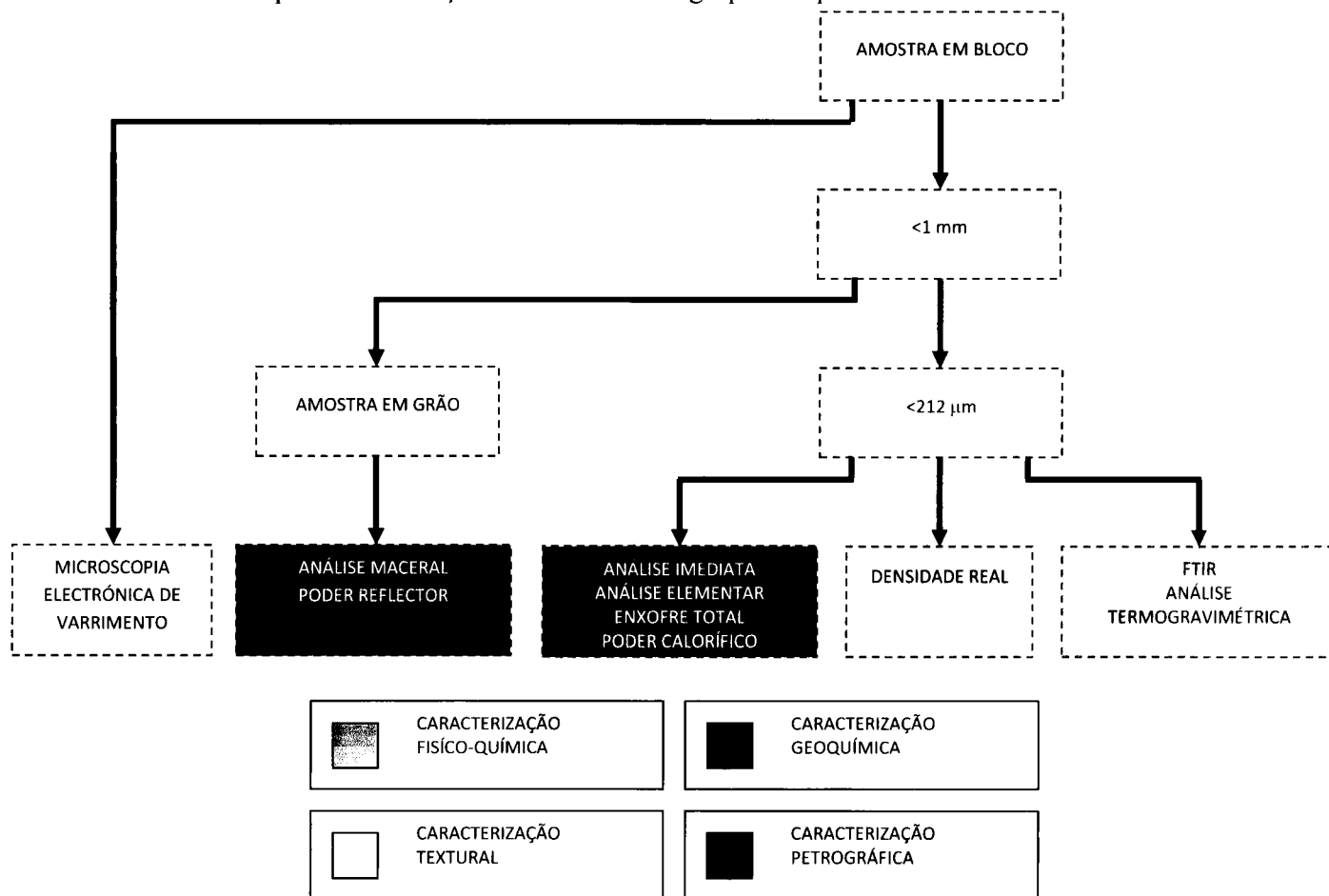


Figura 7. Organograma de preparação das amostras para as análises efectuadas.

A análise maceral que permitiu a determinação da composição petrográfica das amostras de azeviche estudadas, foi levada a cabo usando o programa Discus-Fossil presente do computador acoplado ao microscópio usando o método descrito na Norma NP 3605.

Para a identificação dos macerais foi usado o sistema de nomenclatura internacional Stopes – Heerlen (Quadro 1) (ICCP Handbook 1971; ICCP 1998; ICCP 2001; Sykrova et al. 2005) com três grupos de macerais que se podem distinguir pelo poder reflector, a Liptinite, a Vitrinite/Huminite e a Inertinite.

Assim, a liptinite possui o poder reflector mais baixo, sendo necessário, a maior parte das vezes, o recurso da fluorescência para a sua identificação. Os macerais do grupo da inertinite são os que possuem poder reflector mais elevado, por sua vez, os macerais do grupo

da vitrinite/huminite possuem um poder reflector intermédio entre os dois antes referidos (Marques & Flores 2003, Taylor et al. 1998).

Quadro 1. Sistema de nomenclatura internacional de Stopes-Heerlen (SH) (ICCP Handbook 1971; ICCP 1998; ICCP 2001; Sykorova et al. 2005). Morfologia e aspectos característicos dos macerais (Marques & Flores 2003).

Grupos	Subgrupos	Macerais	Morfologia	Características
Huminite/ Vitrinite	Humotelinite/ Telovitrinite	Textinite/ Telinite	Estrutura celular visível	Paredes celulares mais ou menos gelificadas
		Ulminite/ Colotelinite	Estrutura celular fracamente visível	Paredes celulares gelificadas
	Humocolinite/ Gelovitrinite	Gelinite	Gel poroso ou mais ou menos compacto e fissurado	Gel amorfo
		Corpohuminite/ Corpogelinite	Corpos mais ou menos arredondados	Geles que preenchem (ou não) vacúolos celulares
	Humodetrinite/ Detrovitrinite	Atrinite/ Vitrodetrinite	Detritos húmicos	Detritos
		Densinite/ Colodetrinite	Idem, mais compactados e homogéneos	Detritos
Liptinite		Esporinite	Estrutura bem preservada	Esporos e pólenes
		Cutinite	Estrutura bem preservada	Cutículas
		Resinite	Corpos mais ou menos arredondados a preencher ou não vacúolos celulares	Resinas e ceras
		Suberinite	Estrutura bem preservada	Tecidos suberinizados (raízes)
		Alginite	Colónias de algas ou algas unicelulares	Algas
		Fluorinite	Substâncias oleosas mais ou menos arredondadas	Óleos de plantas
		Exudatinite	Hidrocarbonetos produzidos durante a incarbonização	Preenchem fendas e cavidades
		Clorofilinite	Pequenas esférolas	Pigmentos clorofílicos presentes em plantas ou algas
		Liptodetrinite	Detritos	Detritos
	Inertinite		Fusinite	Paredes celulares bem preservadas
		Semifusinite	Estrutura celular incipiente	Paredes celulares parcialmente oxidadas
		Macrinite	Aspecto amorfo	Geles amorfos oxidados
		Funginite	Estrutura bem preservada	Paredes celulares de fungos
		Secretinite	Corpos mais os menos arredondados com fendas e/ou vacúolos de desvolatilização	Resinas oxidadas
		Inertodetrinite	Detritos oxidados	Detritos oxidados

O poder reflector aleatório da amostra analisada foi medido na Ulminite pelo método descrito na Norma NP 3606.

As medições de poder reflector aleatório foram efectuadas com recurso ao mesmo programa de computador que a análise maceral e ao microscópio. Para calibração, usamos um padrão YAG com uma reflectância de 0,908%.

3.2. Caracterização Geoquímica

A caracterização geoquímica do Azeviche da Batalha foi efectuada utilizando técnicas que permitiram a: determinação dos teores em cinzas, humidade e matérias voláteis; a determinação dos teores em C, N, H, S e o cálculo do O recorrendo à análise elementar; e a determinação do poder calorífico da amostra.

3.2.1. Análise imediata, elementar e determinação do enxofre total

A análise imediata compreende a determinação do teor em humidade, matérias voláteis e cinzas. A humidade foi obtida por secagem da amostra (104-110°C) segundo a norma ISO-589. As matérias voláteis correspondem à perda de massa relativamente à amostra inicial quando a amostra é aquecida a 900°C durante 7min de acordo com a norma ISO-562. As cinzas foram obtidas calculando a perda de massa depois da queima da amostra ao ar a 815°C até obtenção de massa constante, e relativamente à massa inicial da amostra seca, segundo a norma ISO-1171.

A análise elementar compreende a determinação do teor em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e o enxofre total (St) presentes numa amostra. O oxigénio é determinado por diferença. O C, H, N e St foram determinados num micro Leco CHNS-932, através da combustão de 1mg da amostra a 1050°C.

3.2.2. Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico é um parâmetro que quantifica a eficácia de um carvão como combustível, e está extremamente relacionado com o grau de evolução do carvão e a composição maceral /mineral do mesmo. A determinação do poder calorífico foi efectuada numa bomba isotérmica LECO modelo AC-300, seguindo a norma ASTM 2015.

3.3.Caracterização Textural

3.3.1.Determinação da densidade

Para a caracterização textural foi efectuada a determinação da densidade real (d_r) que se define como a massa por unidade de volume de qualquer sólido (excluídos os poros acessíveis ao Hélio), determinada por picnometria de Hélio. Para a determinação experimental usaram-se aproximadamente 2g de amostra com granulometria de 1 a 3mm e um equipamento composto por um picnómetro de vidro que permite a desgasificação da amostra a uma temperatura programada e em vácuo. O método baseia-se no processo de expansão do Hélio através de volumes conhecidos. A realização da picnometria de Hélio tem a vantagem de ser uma técnica rápida, limpa e não destrutiva.

3.3.2.Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) foi usada para a caracterização ultra-textural da amostra estudada. A imagem SEM é obtida usando a petrografia, baseando-se esta no contraste da intensidade do brilho reflectido pelos diferentes tons de cinzento que os diferentes constituintes apresentam. A imagem tem por base o contraste dos números atómicos entre os constituintes da amostra, e permite a visualização de todos os seus componentes, tanto na matéria orgânica como na matéria mineral (CEMUP 2006)

O SEM mostra toda a matéria orgânica presente na amostra mas não permite uma identificação correcta. Contudo as relações entre os diferentes minerais são evidenciadas devido à elevada resolução desta técnica analítica (Belin 1994).

A partir do microscópio electrónico de varrimento (SEM) podem-se também, realizar microanálise de raio X, para análise qualitativa e quantitativa da composição química elementar dos materiais, quando ao microscópio electrónico estiver acoplado um analisador de energias dispersivas de raio X (EDS). O EDS tem uma utilização generalizada em microanálise de raios-X. Utiliza um detector de cristal de Si (Li), silício dopado parcialmente com lítio, embora se verifique uma aplicação crescente de detectores de Ge (Germânio), com maior interesse em aplicações de microscopia de transmissão em virtude da sua maior resolução e maior sensibilidade para energias elevadas (dezenas de KeV) (CEMUP 2006).

Para a análise local específica na amostra usando a técnica de SEM/EDS, os electrões têm de operar de um modo intermitente, para que seja possível verificar se o local tem ou não

matéria orgânica ou qual o mineral a ela associado. O EDS é usado para estudar a composição dos minerais associados ao carvão ou outros materiais orgânicos.

Para esta técnica, tal como já referido a amostra a amostra é analisada em bloco polido mas com um revestimento a ouro para que esta se torne a mais condutora possível.

As amostras foram analisadas no Centro de materiais da Universidade do Porto (CEMUP) com recurso a um microscópio "FEI Quanta 400FEG / EDAX Genesis X4M".

3.4. Caracterização Físico-Química

Para obtenção da caracterização físico-química do Azeviche da Batalha foram usadas algumas técnicas que permitiram a:

- Determinação da composição em grupos funcionais, usando a Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR);
- Análise termogravimétrica (TG): Pirólise, Combustão Isotérmica e Combustão não Isotérmica.

3.4.1. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR).

A Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica bastante útil para obter informações acerca da composição dos grupos funcionais do carvão (matéria orgânica e mineral), materiais carbonosos e os seus produtos de conversão (Iglesias 1995).

O espectro da amostra é obtido com base num feixe de radiação electromagnética que ao atravessar uma substancia pode ser absorvido ou transmitido, deste modo é possível obter espectros que representem tanto a absorvância como a transmitância.

A quantidade de radiação electromagnética absorvida ou transmitida por um composto, como é o caso do carvão, é representada num espectro que neste caso específico de compostos orgânicos tem uma gama de frequências entre 4000 a 450 cm^{-1} (Fig. 8).

Apesar de o carvão ser um composto muito heterogéneo, do ponto de vista qualitativo as características do seu espectro em geral não variam de um modo significativo com a composição petrográfica e com o grau (Flores 1996).

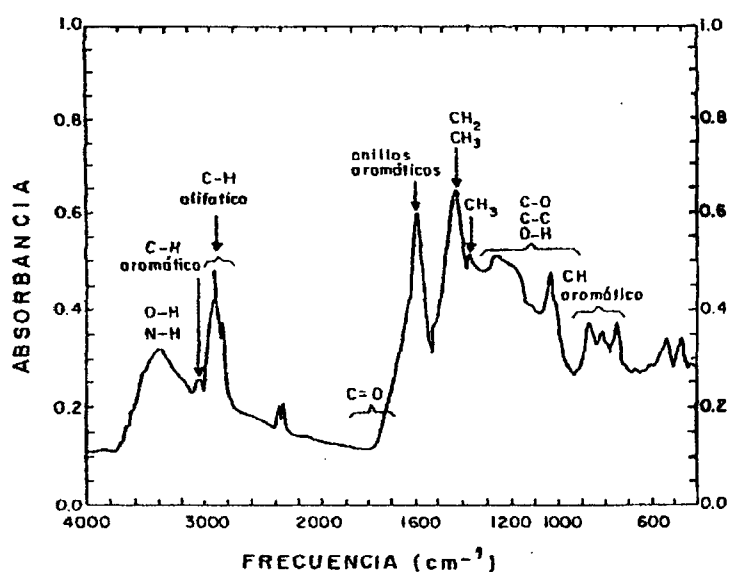


Figura 8. Exemplo de um espectro de um carvão com indicação dos picos correspondentes aos diferentes grupos funcionais.

No quadro 2 apresentam-se as bandas de absorção no infravermelho dos grupos funcionais a que são devidas.

Para a obtenção do espectro é necessária a preparação de uma pastilha obtida com carvão moído a $212\mu\text{m}$ e brometo de potássio (KBr) numa proporção de 1:100, respectivamente. Assim, foi feita uma mistura de 0,2190g de brometo de potássio (Pk) e 0,0021g de carvão (Pm), devidamente homogeneizada. Com esta mistura foi preparada uma pastilha, a uma pressão de 8cm^{-2} , com 13mm de diâmetro. Posteriormente, a pastilha foi deixada num excicador durante 48 horas. A massa da pastilha depois deste período de secagem foi de 0,1351g (Pp). Os espectros de infravermelhos foram obtidos num espectrómetro "FT-IR MATTSON GÉNESIS II", com uma resolução de 2cm^{-1} e com varrimentos de frequência entre 4000 e 450cm^{-1} , efectuando um total de 100 varrimentos. Em cada espectro obtido corrigiu-se o desvio da linha de base devido à dispersão da granulometria das partículas da amostra e do KBr. Esta correcção foi efectuada mediante duas funções lineares em duas zonas do espectro que correspondem aos intervalos $3800-1800\text{cm}^{-1}$ e $1800-650\text{cm}^{-1}$.

Quadro 2. Bandas de absorção no infravermelho dos grupos funcionais presentes no carvão (Flores 1996)

Grupos alifáticos e aromáticos		Grupos funcionais com oxigénio	
Banda de absorção (cm-1)	"Composto"	Banda de absorção (cm-1)	"Composto"
		3800-3200	Tensão OH e NH
3100-3000	Tensão do CH aromático		
3000-2700	Tensão do CH alifático	1835	C=O, anidrido
		1775-1765	C=O, éster com grupo aromático unido por uma ligação simples de oxigénio
		1735	C=O, éster
		1650-1930	COOH, ácido carboxílico
		1690-1630	C=O, altamente conjugado
1600	Tensão de anéis aromáticos	1560-1590	C=O, Grupo carboxilato
1490	Tensão de anéis aromáticos		
1450	Flexão de CH ₂ e CH ₃ , e contribuições de anéis aromáticos		
1375	Flexão de grupos CH ₃	1330-1110	Tensão de C-O e flexão de OH em estruturas tipo fenol, éteres
		1100-1000	Éteres alifáticos, álcoois
900-970	Flexão fora do plano de C-H aromático		
900-860	Um átomo livre de hidrogénio		
860-800	Dois átomos livres de hidrogénio adjacentes		
810-750	Três átomos livres de hidrogénio adjacentes		
770-735	Quatro átomos livres de hidrogénio adjacentes		
770-730 e 710-690	Cinco átomos livres de hidrogénio adjacentes		

Para normalização do espectro a 1mg/cm² de amostra seca e sem cinzas, cada um dos pontos da ordenada foi multiplicado pelo factor *f* (Solomon et al. 1982), de acordo com a seguinte expressão:

$$f = \frac{\pi r^2}{100 - c[s]} \times \frac{P_p \times P_m}{P_k + P_m}$$

f é o factor de normalização;

r é o raio da pastilha;

c[s] é o teor em cinzas da amostra na base "seco";

P_p é a massa da pastilha seca;

P_m é a massa da amostra, utilizada para fazer a pastilha;

P_k é a massa do brometo de potássio usado para fazer a pastilha.

Todas as massas estão expressas em mg.

3.4.2. Análise Termogravimétrica (TG)

➤ Pirólise e Reactividade

Esta técnica é utilizada para estudar as transformações sofridas pelo carvão quando é submetido a um tratamento térmico numa atmosfera inerte, também designada pirólise, ou numa atmosfera oxidante, designada combustão.

As análises foram efectuadas numa termobalança Setaram TGA 92 caña TG. Colocaram-se 5mg de carvão moído a uma granulometria inferior a 212µm num cadinho de platina. Coloca-se este cadinho no forno aquecendo sob uma corrente de árgon com um fluxo de 50mL/min e a uma velocidade de aquecimento de 15°C/min desde a temperatura ambiente até à temperatura de 850°C, permanecendo nestas condições até obtenção de massa constante, momento a partir do qual se conclui a etapa de pirólise. Do equipamento termogravimétrico recolhem-se os dados da perda de massa em função da temperatura com os quais se calcula a velocidade de variação de massa.

Uma vez concluída a etapa de pirólise reduz-se a temperatura a 500°C, muda-se a atmosfera inerte para oxidante (80% árgon e 20% oxigénio, fluxo 50mL/min e uma velocidade de aquecimento de 15mL/min) para a etapa da combustão isotérmica. Neste ensaio, produz-se a combustão do pirolisado obtido na fase anterior, podendo assim determinar-se a reactividade do carbonizado, tal como proposto por Jenkins et al. (1973). Em geral a reactividade é expressa como o valor da velocidade da reacção do sólido sob condições determinadas com o gás reactivo (ar, oxigénio, dióxido de carbono, etc). Para se avaliar o comportamento destes carvões durante a combustão isotérmica foram utilizados vários parâmetros relacionados com a reactividade, a saber:

$R_{máx}$ – é a reactividade máxima proposta por Jenkins et al. (1973) e corresponde ao valor de reactividade para a máxima velocidade da perda de massa que se define como:

$$R_{máx} = -(1/m_0) \times (dm/dt)_{max}$$

R_{xi} – é a reactividade a diferentes graus de conversão do carvão (20, 40, 60, 80%) e permite seguir o acompanhamento da reactividade ao longo da combustão.

$t_{0,9}$ – representa o tempo necessário para alcançar 90% da conversão e proporciona uma estimativa do tempo necessário para terminar a combustão do material carbonoso.

➤ **Petrografia em luz polarizada com um compensador de gesso, dos resíduos (chares) de pirólise a 850°C.**

Para a caracterização petrográfica dos resíduos da pirólise da termobalança obtidos a 850°C utilizou-se um microscópio de polarização Zeiss Axioplan, em luz polarizada e com um compensador de gesso de 1λ incorporada no sistema óptico do microscópio. Este sistema permite a determinação da textura óptica em termos de isotropia/anisotropia e uma melhor observação da estrutura dos resíduos de pirólise ou chares. As fotografias foram obtidas com uma câmara Leica acoplada ao microscópio e utilizando o correspondente software de captação e análise de imagens. As fotos foram obtidas em posições diferentes durante a rotação completa da platina de 360°, com uma objectiva 50x e imersão em óleo.

As medidas da reflectância dos resíduos da pirólise (chares) realizaram-se sobre todas as partículas encontradas nas superfícies polidas das pastilhas preparadas para o efeito segundo o procedimento modificado da norma ISO 7404/2, de preparação de amostras para análise petrográfica. Estas medidas da reflectância realizaram-se segundo a norma ISO 7404/5, em luz branca sem polarizar, em imersão em óleo e utilizando uma objectiva de 50x num microscópio de luz branca Leica modelo Compact. O valor da reflectância corresponde à reflectância média das medidas efectuadas em todas as partículas orientadas ao acaso na superfície polida.

➤ **Combustão**

Os estudos de combustão não isotérmicos foram realizados numa termobalança Setaram TGA 24 caña TG. Colocaram-se 20 mg de amostra moída a uma granulometria inferior a 212 μ m num cadinho de platina e submeteram-se a uma rampa de aquecimento de 15°C/min deste a temperatura ambiente até uma temperatura de 1200°C, numa atmosfera de ar com um fluxo de 50mL/min.

O comportamento das amostras durante o processo da combustão, foi estudado a partir dos perfis de combustão cujas temperaturas características são as seguintes:

T_v – Temperatura a qual se inicia a libertação dos voláteis e se começa a detectar a perda de massa relativamente à massa inicial. Corresponde à temperatura em que a velocidade de perda de massa alcança um valor de 0,005%/s depois da perda de humidade e da absorção do oxigénio.

T_m – Temperatura à qual a perda de massa é máxima, corresponde ao máximo da curva.

T_f – Temperatura final à qual a massa se estabiliza no fim da combustão e corresponde à temperatura na qual a velocidade de perda de massa volta a ter um valor de 0,005%/s.

t_q – Tempo que decorre desde o momento em que a amostra seca começa a perder massa até estabilizar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Petrográfica e Química

4.1.1. Caracterização Petrográfica

Do ponto de vista macroscópico o azeviche da Batalha (Fig. 9) apresenta um aspecto homogéneo, compacto e sem estrutura nem textura vegetal visível. Apresenta uma intensa cor negra, um brilho vítreo lustroso e fractura concooidal, arestas cortantes e não mancha ao tacto. É pouco denso, duro (2 a 3 na escala de Mohs) evidenciando uma risca na porcelana de cor castanha.

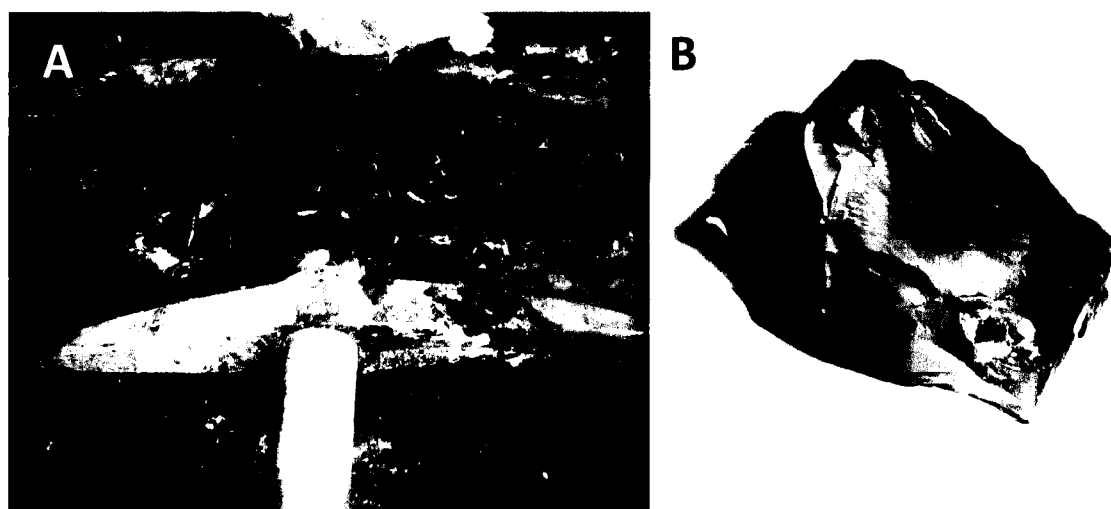


Figura 9. Local onde foi efectuada a amostragem do azeviche da Batalha (A) e um exemplar em amostra de mão (B).

Os resultados da análise maceral e do poder reflector da huminite/vitrinite na amostra do azeviche da Batalha são apresentados na tabela 2. Na mesma tabela mostram-se os resultados já publicados (Iglesias et al. 2002) para as amostras que foram usadas para comparação.

O azeviche da Batalha é constituído essencialmente por huminite (Tabela 2), no entanto também ocorre resinite. A huminite da amostra estudada apresenta um valor de poder reflector aleatório de 0,33% (Tabela 2). A huminite é constituída quase exclusivamente por ulminite (Fig. 10 A a D) e alguma textinite (Fig. 10 E a L). No entanto, foi identificado ocasionalmente corpohuminite (Fig. 10 C e D). A resinite (Fig. 10 E a L) é o maceral do

grupo da liptinite presente na amostra da Batalha. Porém, foi observada uma cutícula durante a execução da análise maceral.

Tabela 2. Composição petrográfica: Resultados da análise maceral e do poder reflector da huminite/vitrinite. Dados das amostras AJV, PGJV, WJVh e WJVI retirados de Iglesias et al. 2002.

Amostra	Composição maceral (vol%, smm)			Rr (%)
	Huminite/Vitrinite	Liptinite - Resinite	Inertinite	
BJV	96	4	0	0,33
AJV	100	0	0	0,39
PGJV	100	0	0	0,35
WJVh	100	0*	0	0,40
WJVI	100	0*	0	0,22

* vestígios de resinite

Nalguns casos foi possível observar que a huminite evidenciava fluorescência que, nalguns casos, parecia ser primária (Fig. 10 L) e noutros devida a impregnações de hidrocarbonetos (fluorescência secundária) (Fig. 10 H).

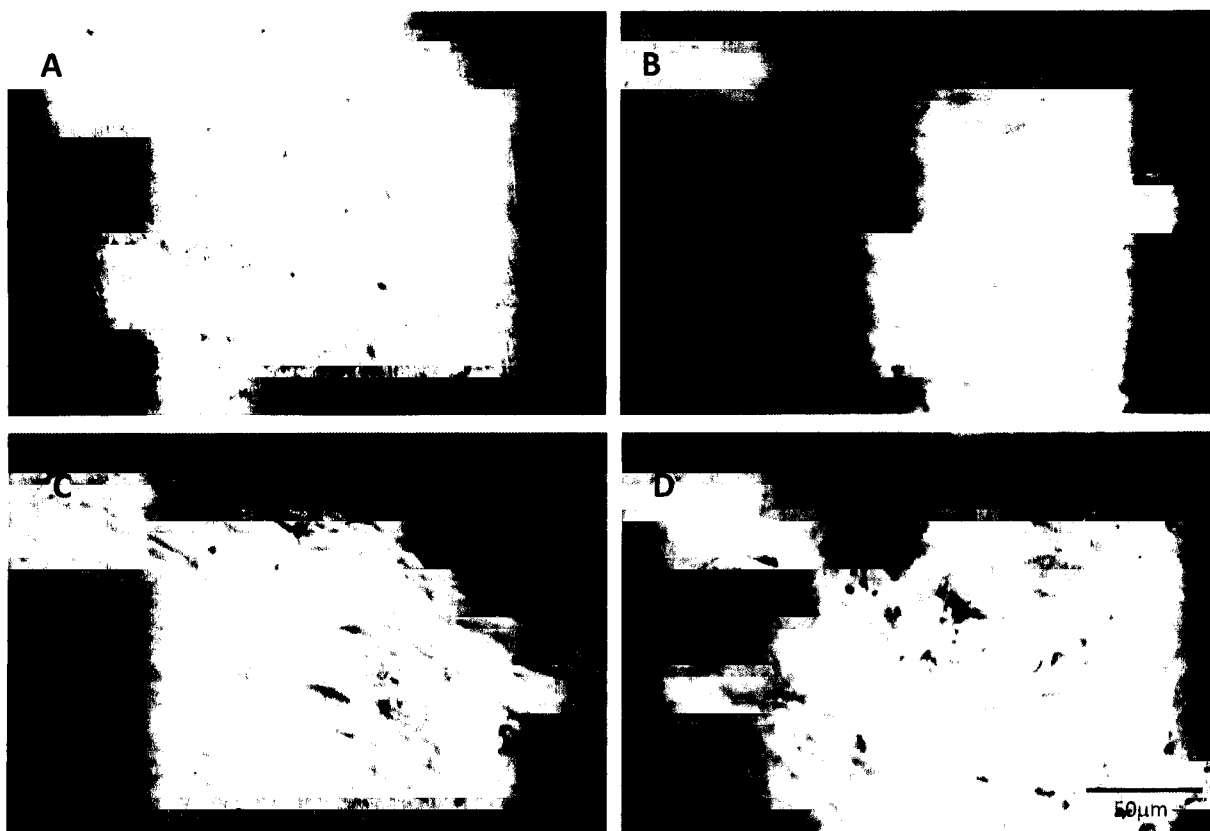


Figura 10. A e B ulminite evidenciando uma elevada gelificação; C e D ulminite e corphuminite.

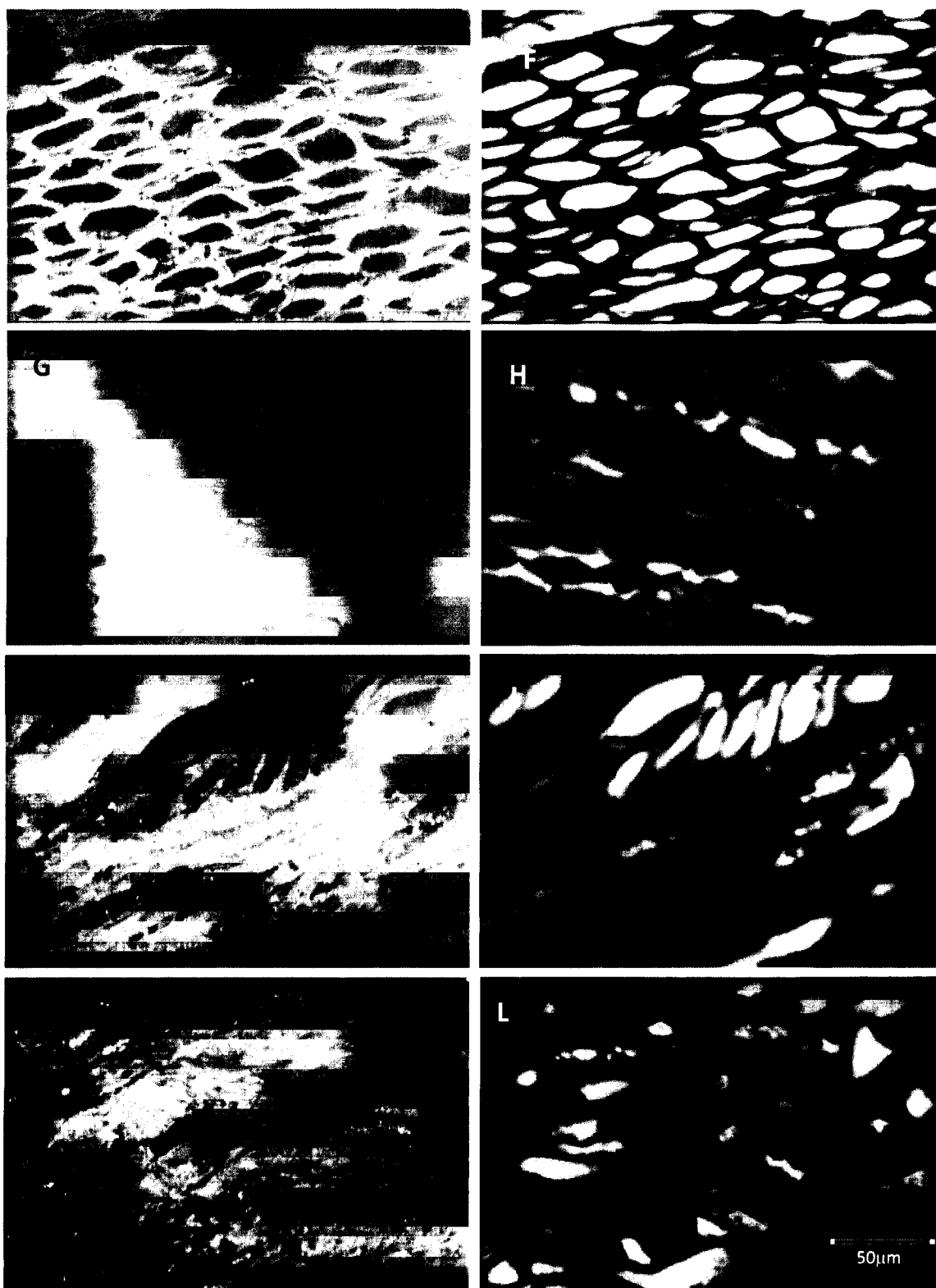


Figura 10 (continuação). E textinite com cavidades celulares preenchidas por resinite; F o mesmo representado em E observado em fluorescência. De notar a elevada intensidade da fluorescência da resinite; G ulminite com vestígios de cavidades celulares reduzidas a linhas e preenchidas por resinite evidenciando fluorescência (H). Notar a presença de glóbulos fluorescentes na ulminite devidos a impregnações de hidrocarbonetos. I textinite com cavidades celulares preenchidas por resinite com fluorescência intensa (J). K textinite com lúmenes celulares preenchidos por resinite fluorescente (L). Notar que a textinite evidencia fluorescência pouco intensa de cor acastanhada (fluorescência primária).

4.1.2. Caracterização Química

Na tabela 3 apresentam-se os resultados das análises imediata, elementar, poder calorífico e a densidade real determinados no azeviche da Batalha, assim como as razões atómicas H/C e O/C e o factor de aromaticidade calculado de modo indirecto a partir dos teores em matéria voláteis e carbono segundo a fórmula:

$$fa = [(100 - MV\% [ssc]) \times 1200] / (1240 \times C\% [ssc])$$

Na mesma tabela mostram-se os dados dos parâmetros acima mencionados das amostras usadas para comparação (Cuesta 2004).

Tabela 3. Resultados da análise imediata, elementar, factor de aromaticidade (fa) poder calorífico, razões atómicas H/C e O/C e a densidade real do azeviche da Batalha e das amostras usadas para comparação. Dados das amostras AJV, PGJV, WJVh e WJVI retirados de Cuesta 2005.

		AJV	PGJV	WJVh	WJVI	BJV
Análise Imediata	Humidade %	2,9	2,6	7,3	1,6	12,0
	Cinzas % massa [s]	1,1	1,4	2,4	2,5	2,7
	Matérias Voláteis % massa [ssc]	54,3	56,3	50,9	70,3	47,2
Análise Elementar	Carbono % massa [ssc]	84,8	80,5	82,4	82,6	76,5
	Hidrogénio % massa [ssc]	5,9	5,7	5,7	7,4	6,3
	Azoto % massa [ssc]	0,9	0,9	1,2	1,2	0,6
	Enxofre total % massa [ssc]	1,0	1,9	0,6	2,2	3,1
	Oxigénio % massa [ssc]	7,5	11,0	10,1	6,6	13,6
	<i>fa</i>	0,51	0,52	0,56	0,33	0,67
	Poder calorífico Kcal/Kg [h,sc]	8163	7823	7711	8836	6673
	H/C	0,83	0,84	0,83	1,07	0,98
	O/C	0,07	0,10	0,09	0,06	0,16
	Densidade g/cm ³	1,24	1,22	1,25	1,19	1,26

A composição química do carvão estudado indica que este é quase exclusivamente constituído por matéria orgânica visto que o teor das cinzas é muito baixo (2,7%). Apresenta um teor em humidade da amostra para a análise relativamente elevado (12,0%) quando comparado com os outros carvões de referência. Por sua vez, o teor em matérias voláteis (47,2%) é inferior às outras amostras (Tabela 3). Relativamente aos resultados da análise

elementar, o teor em carbono é o mais baixo de todos os carvões apresentados, sendo o hidrogénio (6,3 %) superior aos carvões AJV, PGJV e WJVh e inferior a WJVI, porém o teor em hidrogénio é anómalo relativamente aos valores típicos normalmente encontrados nos carvões. Na figura 11 (A) foram projectados os valores dos teores em matéria voláteis e em carbono das amostras indicadas na tabela 3, verificando-se que a projecção do azeviche da Batalha coincide com a curva definida para uma série de carvões de grau de evolução crescente. O mesmo não acontece com as amostras seleccionadas para comparação que estão todas acima desta curva.

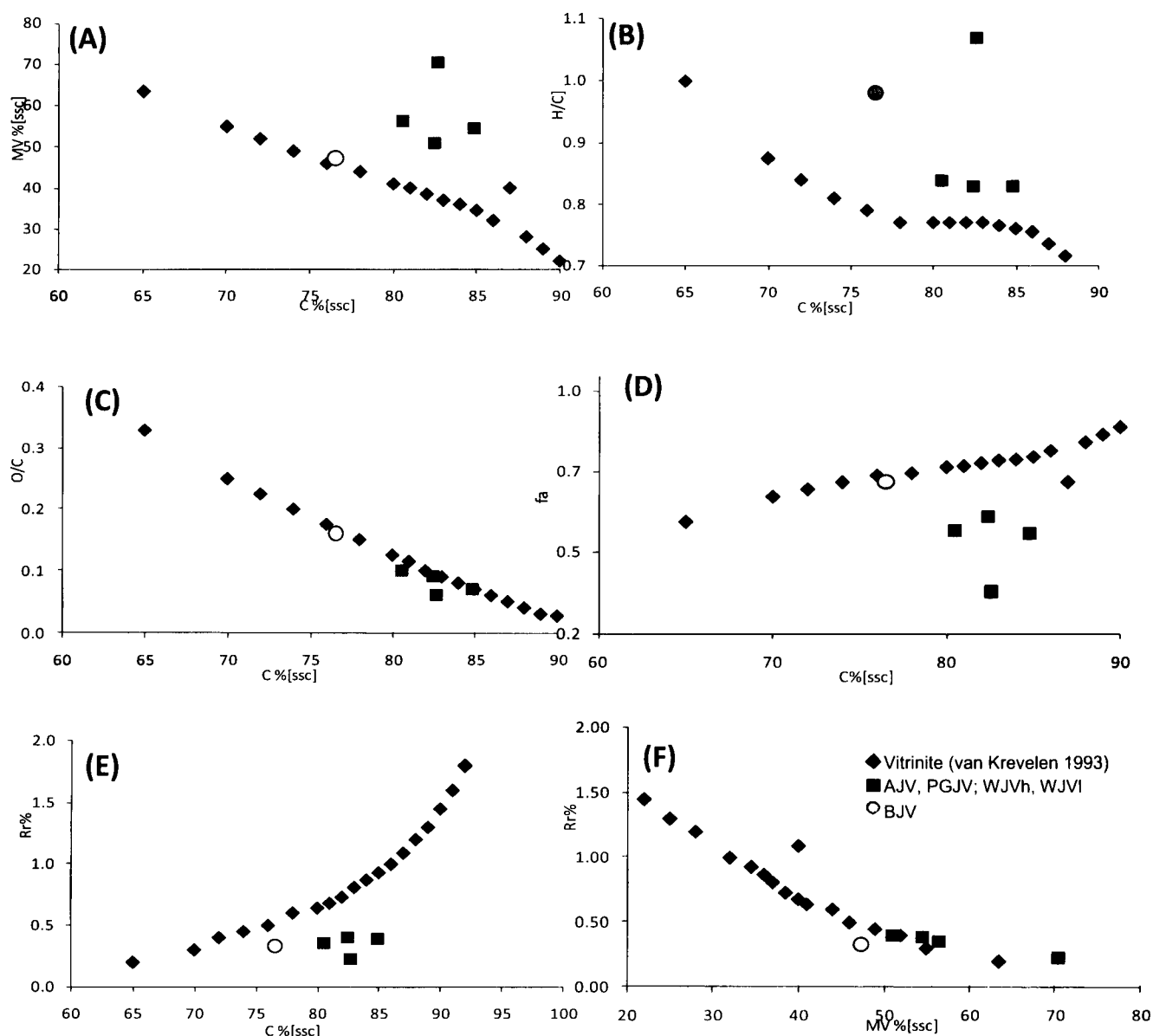


Figura 11. Correlações entre: (A) teor em matérias voláteis e teor em carbono; (B) razão atómica H/C e teor em carbono, (C) razão atómica O/C e teor em carbono, (D) factor de aromaticidade e teor em carbono, (E) reflectância da huminite/vitrinite e teor em carbono, (F) reflectância da huminite/vitrinite e teor em matérias voláteis.

O valor obtido para a razão atómica H/C é muito elevado (0,98) sendo apenas inferior a WJVI. Estes valores são anómalos quer relativamente à natureza destes carvões (húmicos e com elevada percentagem de huminite) quer quando comparados com os dados descritos para um conjunto de carvões de teor similar em carbono (Fig. 11B).

O valor elevado da razão atómica H/C confirma o carácter perhidrogenado deste carvão e justifica a sua localização no diagrama de van Krevelen (Fig. 12). Nesta figura a amostra estudada encontra-se ligeiramente deslocada relativamente à banda do cerogénio tipo III (constituído por material de origem terrestre e por isso semelhante aos carvões húmicos) e próxima do cerogénio tipo II mais hidrogenado.

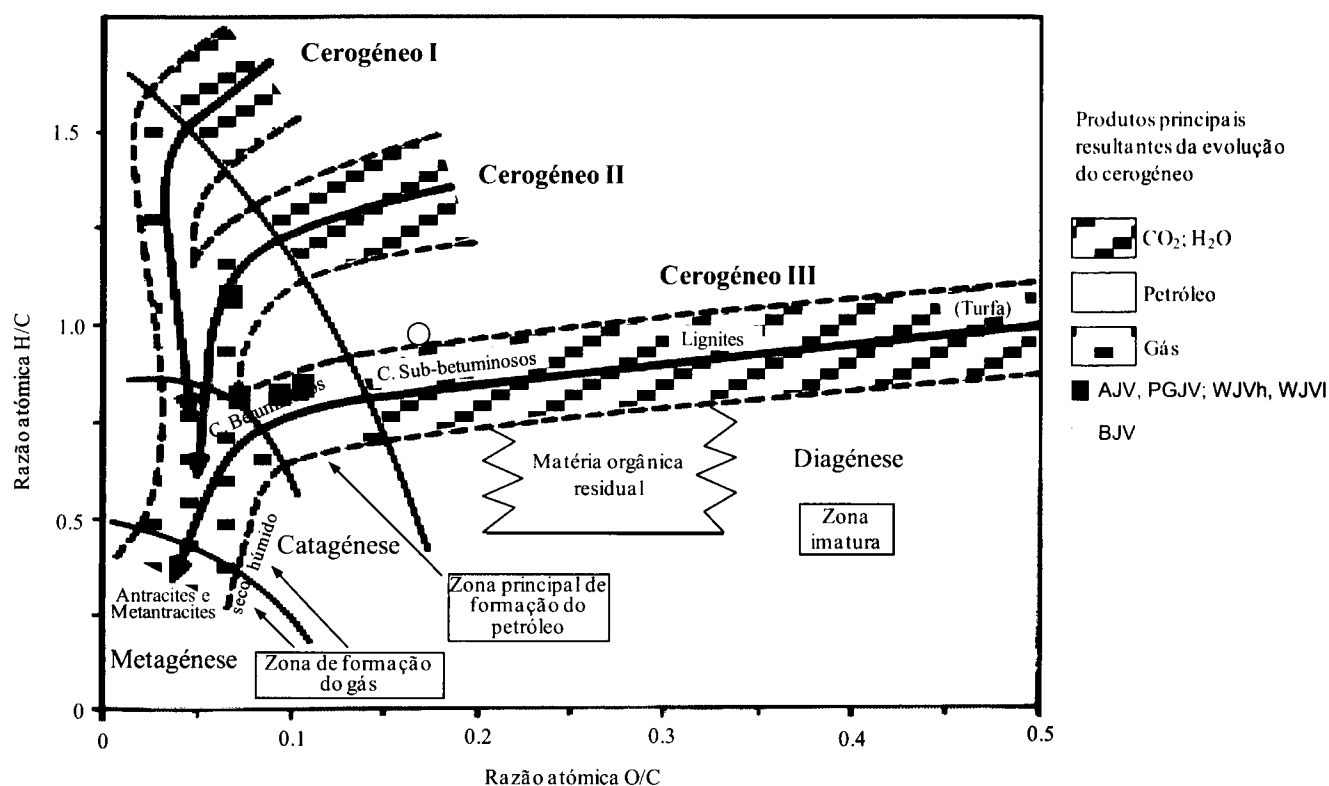


Figura 12. Diagrama H/C vs O/C (modificado de van Krevelen, 1993).

Relativamente à razão atómica O/C (0,16), a amostra apresenta valores ligeiramente superiores aos carvões usados para comparação e similares aos indicados na literatura (van Krevelen 1993) (Fig. 11C).

O valor do factor de aromaticidade (Tabela 3), calculado tal como indicado anteriormente, é o mais elevado dos carvões indicados aproximando-se da curva para carvões

não perhidrogenados indicados na bibliografia (van Krevelen, 1993) e com teor em carbono similar (Fig. 11 D).

O teor em azoto (0,6%) é ligeiramente inferior às restantes amostras. O teor em enxofre total (3,1%) é mais elevado sendo devido à presença de pirite tal como identificado no estudo petrográfico.

A relação entre os parâmetros petrográficos e químicos relacionados com a composição e o grau expressos pelo poder reflector e o factor de aromaticidade mostram que o azeviche da Batalha ocupa uma posição intermédia entre os carvões perhidrogenados e amostras de vitrino considerados não perhidrogenados (Fig.13). Por sua vez, considerando a relação entre o teor em carbono e a reflectância (ambos considerados parâmetros de grau), o poder reflector do azeviche da Batalha está deprimido comparativamente com carvões com o mesmo teor em carbono tal como acontece com todas as amostras seleccionadas para comparação (Fig. 11E e F).

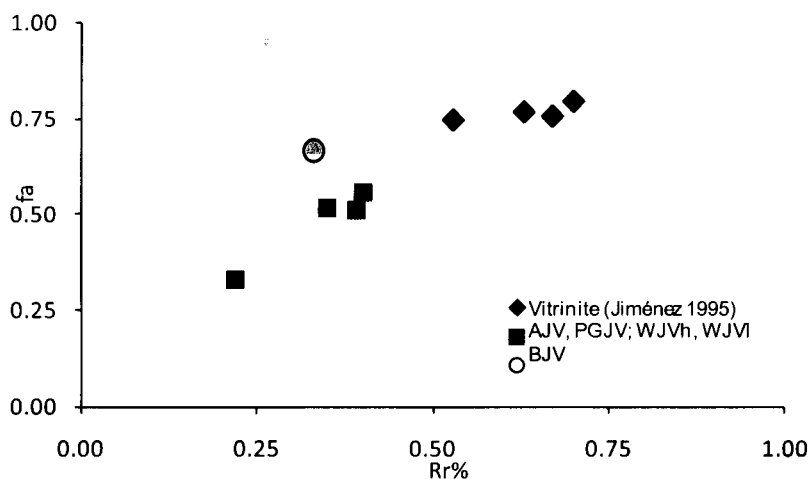


Figura 13. Relação entre o factor de aromaticidade e reflectância.

Faz-se, ainda, notar que se se considerar a reflectância da huminite/vitrinite, os teores em carbono e matérias voláteis como parâmetros de grau e respectivas equivalências estabelecidas por Stach et al. (1982) usadas para a classificação dos carvões, verifica-se que não existe correspondência entre os diferentes parâmetros físico-químicos. Este facto, mostra que os carvões perhidrogenados apresentam características particulares relativamente aos carvões não perhidrogenados (Quadro 3).

Quadro 3. Quadro de classificação dos carvões e grau de evolução baseado em parâmetros físico-químicos (modificado de Stach et al. 1982).

Grau		MV % [ssc]	R _r %	C % [ssc]	Humidade %	Poder Calorífico Btu/lb (Kcal/Kg)	Aplicabilidade dos diferentes parâmetros de grau	
Alemanha	E.U.A.	Vitrinite						
Torf	Peat	88	0,2					
Weich-	Lignite	64		ca 60	ca 75			
Matt-		60	0,3					
Glanz-	Sub-Bit. C	56			ca 35	7200 (4000)		
		48	0,4	ca 71	ca 25	9900 (5600)		
Flamm-	High Vol. Bituminous C	44	0,5					
		40	0,6	ca 77	ca 8-10	12600 (7000)		
Gasflamm-	High Vol. Bituminous B	36	0,7					
		32	0,8					
Gas-	High Vol. Bituminous A	28	1,0					
		24	1,2	ca 87		15500 (8650)		
Fett-	Medium Volatile Bituminous	20	1,4					
		16	1,6					
Ess-	Low Volatile Bituminous	12	1,8					
		8	2,0					
Mager-	Semi-Anthracite	4	3,0	ca 91		15500 (8650)		
			4,0					
Anthrazit	Anthracite							

Legenda: AJV, PGJV, WJVh, WJVI, .

4.2. Estrutura e Propriedades Físicas e Químicas

4.2.1. Análise textural e microtextural por SEM

O estudo do azeviche da Batalha por SEM permitiu mostrar que esta amostra apresenta, de uma maneira geral, um aspecto muito homogéneo, sendo constituída por uma matriz amorfa, nalguns casos, muito porosa, correspondente a lúmenes celulares de tecidos ainda preservados (Fig. 14).

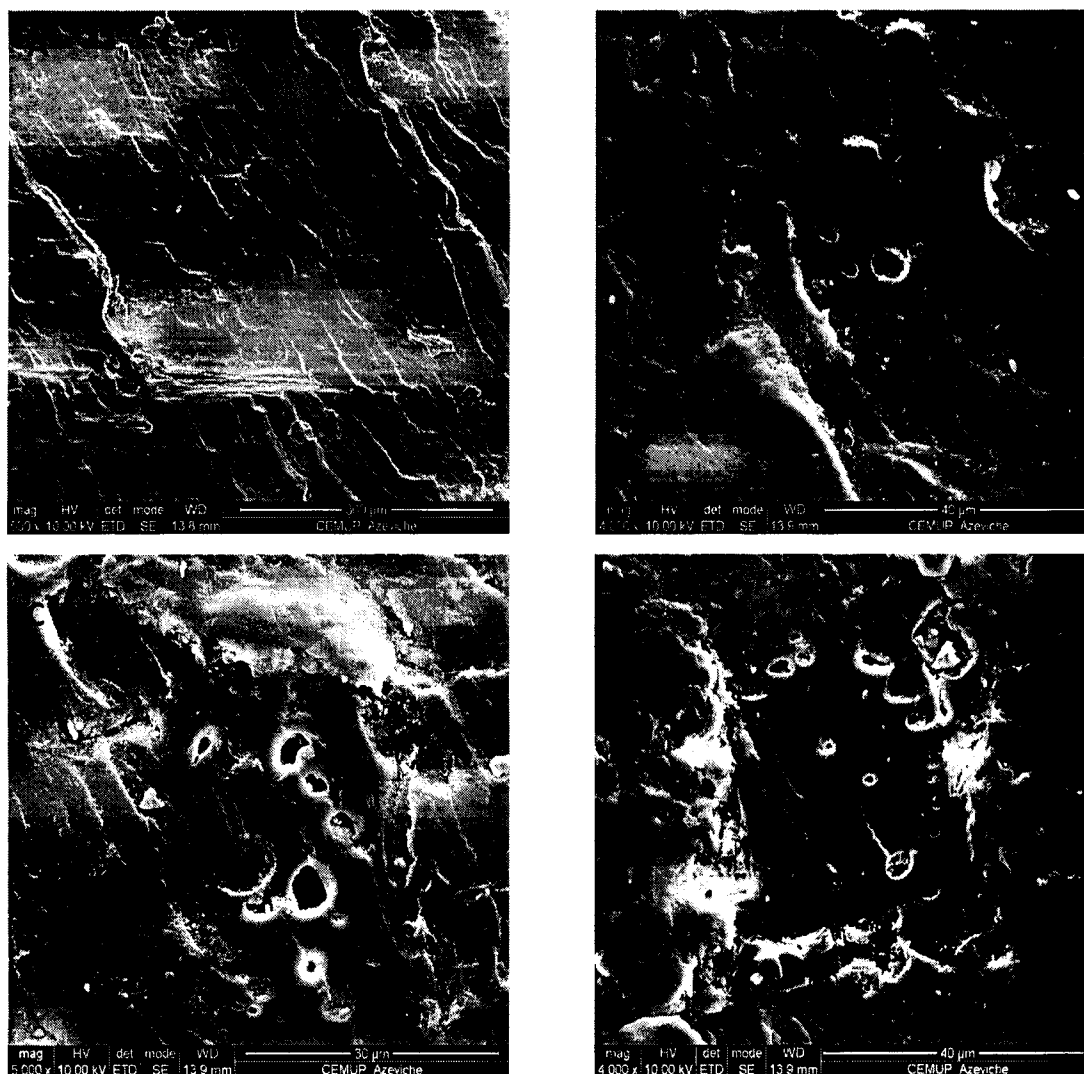


Figura 14. Aspecto homogéneo da amostra de Azeviche da Batalha. Notar a presença de lúmenes celulares aparentemente não preenchidos (B, C e D)

Foi, também, analisada a matéria mineral que preenchia as fracturas da amostra estudada, tendo sido identificados alguns minerais epigenéticos tais como, a calcite, a pirite e a barite (Fig. 15).

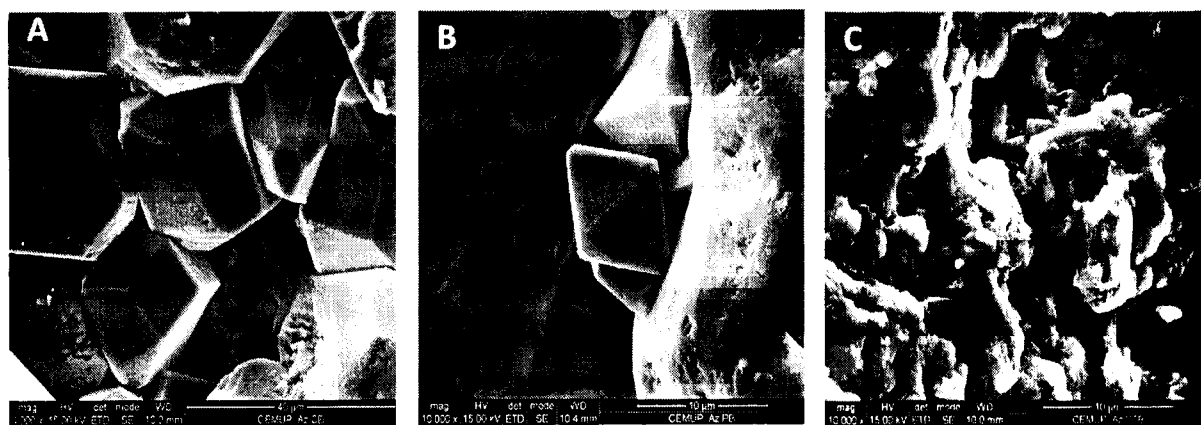


Figura 15. Alguns aspectos dos minerais epigenéticos presentes nas fracturas da amostra estudada. A- Calcite; B-Pirite; C-Barite.

4.2.2. Propriedades Texturais

Na tabela 3 apresentam-se os resultados da densidade real do azeviche da Batalha e das restantes amostras usadas para comparação.

A densidade real está estritamente relacionada com a variação do grau de evolução (dado pelo aumento da percentagem do teor em carbono). Além disso varia também para os diferentes macerais. Para o mesmo teor em carbono os diferentes macerais apresentam diferentes densidades, sendo o grupo da liptinite o que apresenta densidade mais baixa. Por outro lado, este grupo caracteriza-se por um maior teor em hidrogénio. Tendo em conta que o azeviche da Batalha tem uma composição essencialmente constituída por vitrinite (Tabela 2), a sua posição na figura 16 é anómala e intermédia entre a dos macerais do grupo da vitrinite e a do grupo da liptinite, o que pode ser atribuído ao elevado teor em hidrogénio destas amostras. Isto confirma os resultados de vários autores que indicam que os carvões perhidrogenados apresentam valores de densidade real inferior aos carvões não perhidrogenados com um teor em carbono similar. Por outro lado há que assinalar que o azeviche da Batalha se caracteriza por um alto teor em hidrogénio e que os valores da sua densidade são concordantes com a sua composição maceral, indicando por isso que os valores da densidade não só influenciam o maior ou menor teor em hidrogénio como também a origem do mesmo.

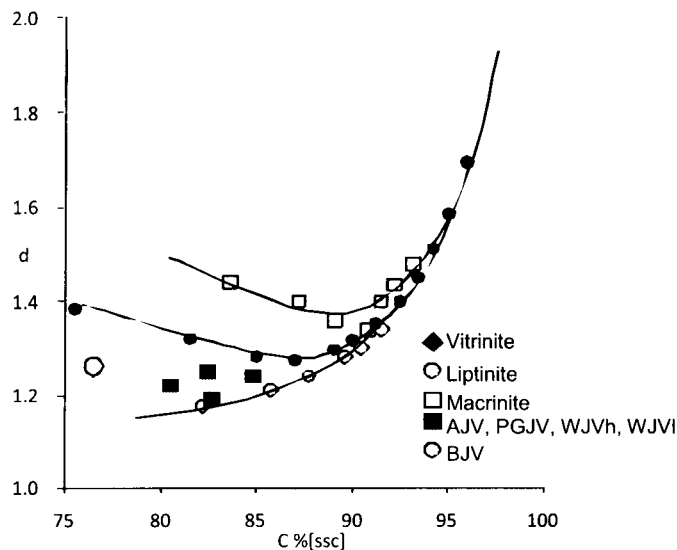


Figura 16. Análise comparativa da densidade real com o teor em carbono da amostra BJV, das amostras usadas para comparação (AJV, PGJV, WJVh e WJVI) e da vitrite, liptinite e macrinite de carvões não perhidrogenados (van Krevelen 1993).

4.2.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR).

Na figura 17 apresenta-se o espectro de Infravermelhos com Transformada de Fourier do carvão da Batalha, onde se assinalam as bandas de acordo com o quadro 2 e a figura 8. Na tabela 4 apresentam-se os dados obtidos a partir das medidas da intensidade das bandas mais úteis no espectro da amostra estudada.

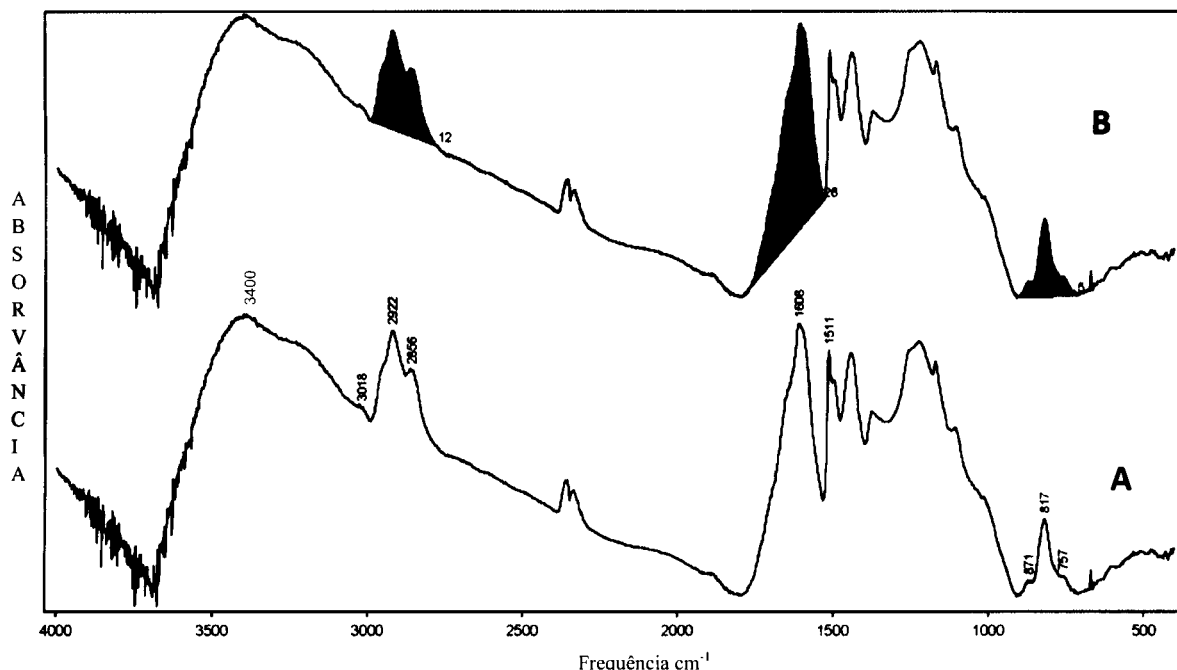


Figura 17. Espectro de Infravermelhos do azeviche da Batalha onde foram assinaladas as frequências (cm^{-1}) a que ocorrem as bandas devidas à matéria orgânica (A) e a área integrada (B).

Tabela 4. Resultados obtidos na análise semi-quantitativa por FTIR do azeviche da Batalha (BJV) e dos carvões usados para comparação (Iglesias et al. 2002).

Amostras	Tensão 3100-2700cm ⁻¹			Factor A
	Har	Hal	Har/Hal	
AJV	0,65	8,83	0,07	0,67
PGJV	0,51	8,15	0,06	0,50
WJVh	0,46	12,41	0,04	0,74
WJVI	0,28	10,94	0,02	0,87
BJV	0,42	12,00	0,04	0,32

Har- área integrada entre 3100 e 3000cm⁻¹Hal- área integrada entre 3000 e 2700cm⁻¹Factor A= Área₃₀₀₀₋₂₇₀₀ / (Área₃₀₀₀₋₂₇₀₀ + Área₁₆₀₀)

A análise dos resultados obtidos vai ser efectuada por regiões do espectro:

Região 3800-3200cm⁻¹

Esta região é característica das vibrações de tensão das ligações OH. Esta banda é uma banda muito larga e de forte intensidade com um máximo de aproximadamente de 3400cm⁻¹ devido, principalmente, a OH ligados a pontes de hidrogénio. Esta banda não foi considerada para análise semi-quantitativa (Tabela 4) já que para ela também contribuem os grupos OH provenientes tanto da humidade da própria amostra como a absorvida pelo brometo de potássio durante o processo de preparação da pastilha, cuja eliminação por secagem nunca é total.

Região 3100-2700cm⁻¹

Característica das vibrações de tensão das ligações C-H. Os grupos C-H aromáticos absorvem no intervalo 3100-3000 cm⁻¹, ao passo que os alifáticos absorvem no intervalo 3000-2700cm⁻¹. A intensidade da banda do C-H aromático é muito baixa ficando mascarada pela forte absorção da banda do hidróxilo. Porém, foi possível a medida da sua intensidade para estimar a concentração de hidrogénio aromático nesta amostra (Har, tabela 4). O hidrogénio aromático do carvão da Batalha é semelhante a WJVh e mais baixo que os carvões de Peniche e das Astúrias.

As bandas entre 3000 e 2700cm⁻¹, são características das vibrações de tensão C-H alifática. No espectro deste carvão observam-se duas bandas que se situam a 2920 e 2855 cm⁻¹. Uma vez que nestas bandas intervêm os alifáticos dos grupos CH₃ CH₂ e C-H, a melhor maneira de estimar a concentração de C-H alifático é a medida da intensidade total dada pela

área integrada entre 3000 e 2700 cm^{-1} . O hidrogénio alifático da amostra da Batalha mais uma vez é semelhante ao WJVh e neste caso superior às amostras de Peniche e das Astúrias (tabela 4).

A razão Har/Hal permite estimar a aromaticidade do hidrogénio cujos valores são apresentados na tabela 4. O valor encontrado para o azeviche da Batalha é, tal como nos casos acima referidos, igual ao valor encontrado para WJVh mas inferior aos carvões de Peniche e das Astúrias indicando, neste caso, uma aromaticidade superior para as duas últimas amostras.

O azeviche da Batalha e os carvões usados para comparação, no seu conjunto, não apresentam uma relação directa entre o carácter perhidrogenado destas amostras (ver H/C e H na tabela 3) e as intensidades das bandas correspondente aos modos de vibração das ligações H-C alifáticas (tabela 4). Esta ausência de correlação parece ser devida a variações estruturais sobre os coeficientes de extinção das bandas dos componentes alifáticos e não o reflexo da estimativa da concentração de hidrogénio alifático presente nas amostras (Cuesta 2004). Também não se verifica uma relação entre a aromaticidade do hidrogénio (Har e Har/Hal) e o teor em carbono dos mesmos carvões (Fig. 18 A e B) sugerindo que o enriquecimento em hidrogénio afectou significativamente os processos de condensação das unidades aromáticas (Cuesta 2004), se se considerar que a aromaticidade aumenta com a incarbonização e por isso com o aumento do teor em carbono.

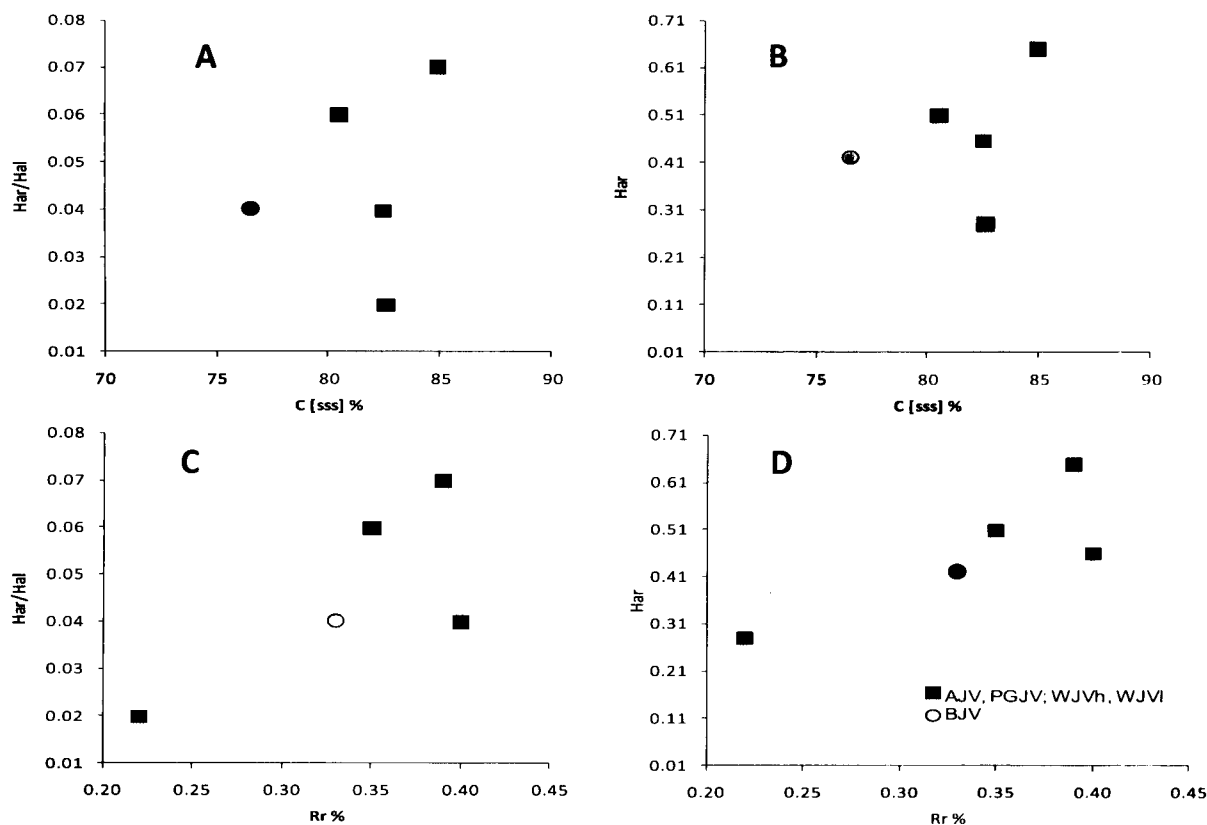


Figura 18. Correlação das relações Har/Hal e o teor em C e a reflectância da huminite /vitrinite.

Relativamente à relação entre a aromaticidade do hidrogénio (H_{ar} e H_{ar}/H_{al}) e a variação do poder reflector das amostras estudadas, verifica-se a existência de alguma relação entre estes dois parâmetros, tal como é possível observar na figura 18 (C e D).

Região 3100-2700 cm^{-1}

As bandas nesta região do espectro são características das ligações de tensão C=C aromático 1600-1450 cm^{-1} e grupos carbonilo e carboxilo 1680 e 1800 cm^{-1} . Geralmente, os espectros de FTIR de carvões de baixo grau apresentam uma forte absorção a 1700 cm^{-1} devida à vibração de tensão das ligações C=O dos grupos carboxilo e carbonilo, que diminui com o aumento da incarbonização como consequência da eliminação destes grupos. No espectro do azeviche da Batalha esta banda não é visível podendo indicar um grau de evolução superior ao indicado pela reflectância medida ($R_r=0,33\%$). Relativamente às bandas aromáticas nesta região à que destacar a presença de duas bandas a 1600 e 1500 cm^{-1} que correspondem a vibrações de tensão de anéis aromáticos (Painter et al. 1981). A sua forte intensidade pode ser explicada pela presença de grupos fenólicos (Painter et al. 1983, 1985, Solomon et al. 1982) esta banda tem sido usada na quantificação dos grupos aromáticos (Ganz & Kalkreuth 1987,1990). A partir das intensidades da banda 1600 cm^{-1} e das correspondentes tensões de vibração dos C-H alifáticos foi calculado o factor A [factor $A = \frac{\text{Área}_{3000-2700}}{(\text{Área}_{3000-2700} + \text{Área}_{1600})}$] de acordo com a definição dada por Ganz & Kalkreuth (1987) que permite uma estimativa da relação entre as estruturas alifáticas e aromáticas condensadas. O valor calculado para o carvão da Batalha (Tabela 4) é típico de cerogénio tipo III inferior ao obtido para os carvões perhidrogenados usados para comparação e que estão mais próximos dos descritos para cerogénio tipo II.

Região 900-700 cm^{-1}

As bandas que aparecem nesta zona correspondem as vibrações de flexão fora do plano das ligações C-H aromáticas. O seu estudo permite estimar a concentração de hidrogénio aromático assim como as mudanças na substituição do anel já que a frequência a que ocorrem as diferentes bandas dependes do número de ligações C-H adjacentes. O espectro do azeviche da Batalha apresenta três bandas a 871, 817 e 750 cm^{-1} cuja intensidade relativa é 1:4:1.

4.3. Propriedades Tecnológicas

O carvão tem uma grande tradição como combustível. Actualmente, a combustão é uma das principais utilizações tecnológicas e industriais do carvão. O processo global de combustão é igual ao que ocorre na maior parte dos processos de conversão de carvão (liquefacção, gaseificação, hidrogenação), apresentando uma etapa inicial de decomposição térmica em atmosfera inerte ou no vazio (pirólise). A pirólise do carvão é também a base para a produção do coque para a indústria metalúrgica. Juntamente com o uso do carvão nas aplicações clássicas, deve mencionar-se a investigação que está a ser realizada actualmente, de modo a utilizar o carvão para a obtenção de novos materiais com um valor acrescentado (carvão activado, fibras de carbono,...). Deste modo, é importante compreender o comportamento do carvão com a temperatura para um melhor e mais racional uso deste material.

Neste capítulo vamos abordar o estudo do comportamento do carvão perhidrogenado da Batalha durante o aquecimento tanto em atmosfera inerte – pirólise, como em atmosfera oxidante - combustão.

4.3.1 Propriedades térmicas: Poder calorífico.

O poder calorífico determina a eficácia de um carvão como combustível. Esta propriedade depende da relação existente entre o material não combustível (água e cinzas) e o material orgânico combustível presente no carvão. Além disso, a quantidade de calor gerada por um carvão será influenciada pela composição química e o tipo de estruturas presentes na fracção orgânica. Estas dependências são responsáveis pelo aumento do poder calorífico com o grau de incarbonização até aos carvões betuminosos medianamente voláteis (ASTM D388). Deste modo, o poder calorífico (calculado na base húmido, sem cinzas) é considerado um parâmetro de grau para lignites e carvões sub-betuminosos. Durante a passagem de lignites a carvões sub-betuminosos a diminuição do conteúdo em humidade provoca a diminuição do poder calorífico, ao passo que a diminuição do teor em oxigénio observado na evolução para carvões betuminosos é considerado o principal responsável pelo aumento deste parâmetro.

O resultado da determinação do poder calorífico (calculado na base húmido, sem cinzas) para o carvão estudado é apresentado na tabela 3. De notar que este parâmetro de grau corresponde ao valor mais baixo quando comparado com os restantes carvões (Tabela 3). Por sua vez, tendo em conta os dados já mencionados relativos à composição em matéria mineral (muito escassa) e o teor em carbono, esta amostra apresenta um elevado poder calorífico

comparativamente com carvões de igual teor em carbono ou com o mesmo poder reflector (Fig. 19).

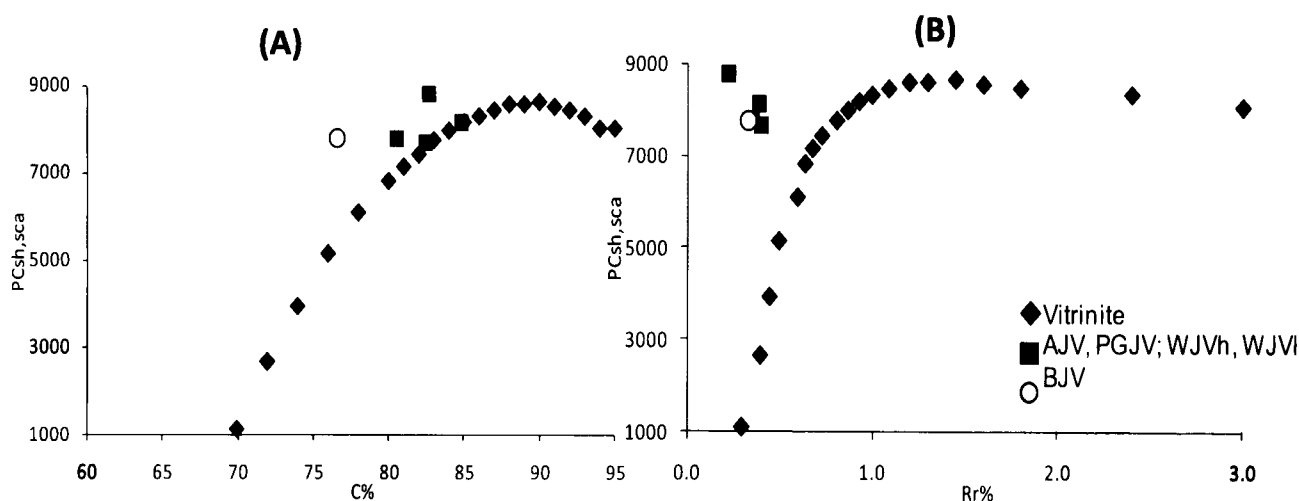


Figura 19. Análise comparativa dos valores de poder calorífico com: (A) o carbono e (B) o poder reflector, da amostra da Batalha, das amostras usadas para comparação e de uma sequência de vitrinites com teor em carbono crescente de van Krevelen 1993.

Assim os resultados aqui apresentados da determinação do poder calorífico para carvões perhidrogenados mostram que os processos de enriquecimento natural de hidrogénio afectam positivamente este parâmetro dando lugar a combustíveis mais eficazes comparativamente com os carvões com um conteúdo normal em hidrogénio. Este facto pode ser devido a que o enriquecimento em hidrogénio produz um aumento de ligações C-H alifáticos que são os que vão proporcionar uma maior libertação de calor durante a combustão.

4.3.2. Comportamento térmico durante o processo da pirólise e reactividade durante o processo de combustão isotérmica

Os resultados dos carvões usados para comparação (AJV, PGJV, WJVh e WJVI) com o azeviche da Batalha apresentados neste capítulo não correspondem aos publicados por Arenilhas et al. (2003) e Cuesta et al. (2005), uma vez que os equipamentos onde foram efectuados são novos com condições de ensaio diferentes. Deste modo, houve necessidade de repetir as análises e, conseqüentemente, obter novos resultados que se apresentam e discutem nesta dissertação.

➤ Pirólise

Na figura 20 apresentam-se as curvas da termogravimétrica em atmosfera inerte da amostra da Batalha e das amostras usadas para comparação, quer para a velocidade de perda de massa (Fig. 20 A) que a percentagem de perda de massa (Fig. 20 B). De notar que são curvas muito semelhantes em todos os casos tal como pode ser observado na figura 20.

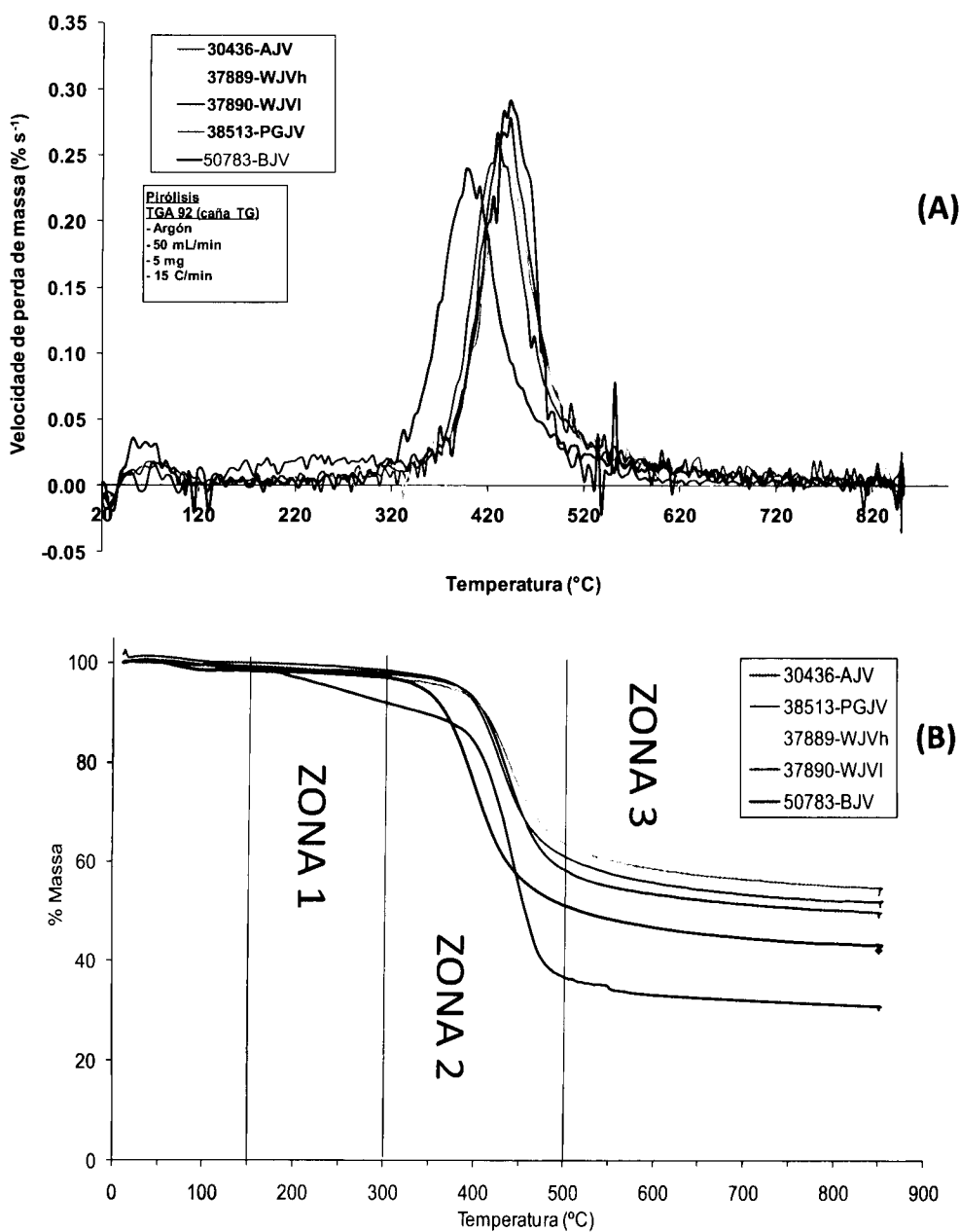


Figura 20. (A) curvas de DTG (velocidade de perda de massa); (B) curvas de TG (perda de massa), obtidas durante o processo da pirólise.

A curva DTG apresenta um primeiro máximo a temperaturas inferiores a 100°C correspondente a perda de humidade e de gases existentes nos poros. Depois deste máximo relativo, a curva mostra três diferentes sectores. No primeiro, entre os 150 e os 400°C (zona 1), compostos leves, derivados essencialmente da fase móvel de destilação, são libertados. A decomposição térmica das estruturas mais débeis da matriz carbonosa pode também ocorrer nesta fase. Um segundo máximo, situado entre 300 e 500°C (zona 2), apresenta uma intensidade consideravelmente superior ao primeiro máximo da curva e reflecte a máxima velocidade de perda de massa como consequência da degradação térmica da matriz carbonosa. A simetria deste pico é típica de carvões hidrogenados e é considerada indicativa da preponderância de reacções de despolimerização em carvões com alto teor em hidrogénio sobre as reacções de policondensação que são as que preferencialmente se produzem durante o tratamento térmico de carvões não hidrogenados (Smutkina et al. 1982).

Como já referido, a decomposição térmica do azeviche da Batalha efectua-se a temperaturas mais baixas devido provavelmente à existência de estruturas alifáticas com ligações de baixa energia de dissociação devido entre outros à presença de resinite (tabela 2) nesta amostra. Nas amostras usadas para comparação, a decomposição térmica tem lugar a temperaturas mais elevadas devido ao intenso “cracking” da matriz carbonosa com libertação de compostos de peso molecular relativamente elevado tais como hidrocarbonetos/alcatrão e gases.

Os parâmetros mais significativos deduzidos da análise termogravimétrica como a perda de massa ($P_{p110-850}$), a temperatura a que tem lugar a máxima perda de peso (T_{DTGmax}) e a temperatura do início do processo de desvolatilização (T_i) são apresentados na tabela 5. Na mesma tabela incluíram-se, ainda, os valores de perda de massa para determinados intervalos de temperatura.

Tabela 5. Parâmetros característicos da pirólise em termobalança das amostras estudadas

Amostra	$P_{p110-850}$ %	$P_{p150-400}$ %	$P_{p400-500}$ %	$P_{p500-850}$ %	T_i °C	T_{DTGmax} °C
AJV	50	6	34	10	372	443
PGJV	49	8	31	10	363	429
WJVh	46	7	29	11	373	436
WJVI	70	15	47	8	379	443
BJV	57	23	24	10	301	397

$P_{p110-850}$ – perda de massa total; P_{pA-B} – perda de massa entre A e B°C; T_i – temperatura de início da decomposição térmica, calculada como a temperatura na qual a velocidade de perda de massa é $0,005\%s^{-1}$ depois da perda de humidade; T_{DTGmax} – temperatura correspondente à máxima velocidade de perda de massa.

A perda de massa do azeviche da Batalha é de 57% correspondendo a um valor intermédio entre o máximo observado para WJVI e as restantes amostras de referência. A perda de massa apresenta uma boa correlação ($r=0,97$) com a razão atómica H/C (Fig. 21A), ou seja, as amostras que sofrem uma maior perda de massa são as que apresentam valores mais altos para a razão atómica H/C. Porém, este parâmetro apresenta apenas uma tendência com o teor em matérias voláteis tal como pode ser observado na figura 21 (B).

O azeviche da Batalha mostra os valores mais baixos quer para a temperatura do início da decomposição térmica quer para a temperatura a que tem lugar a máxima temperatura de perda de peso (Tabela 5). Este facto indica que as ligações presentes na estrutura são termicamente mais débeis do que os existentes no resto dos carvões estudados. A presença nesta amostra de resinite é responsável por este comportamento. A decomposição precoce deste constituinte aumenta a perda de massa a temperaturas mais baixas, o que justifica um valor mais elevado para o parâmetro $Pp_{150-400}$. O valor mais baixo para a velocidade máxima de perda de massa do azeviche da Batalha mostra uma menor estabilidade térmica comparativamente com as restantes amostras de referência que são mais estáveis termicamente.

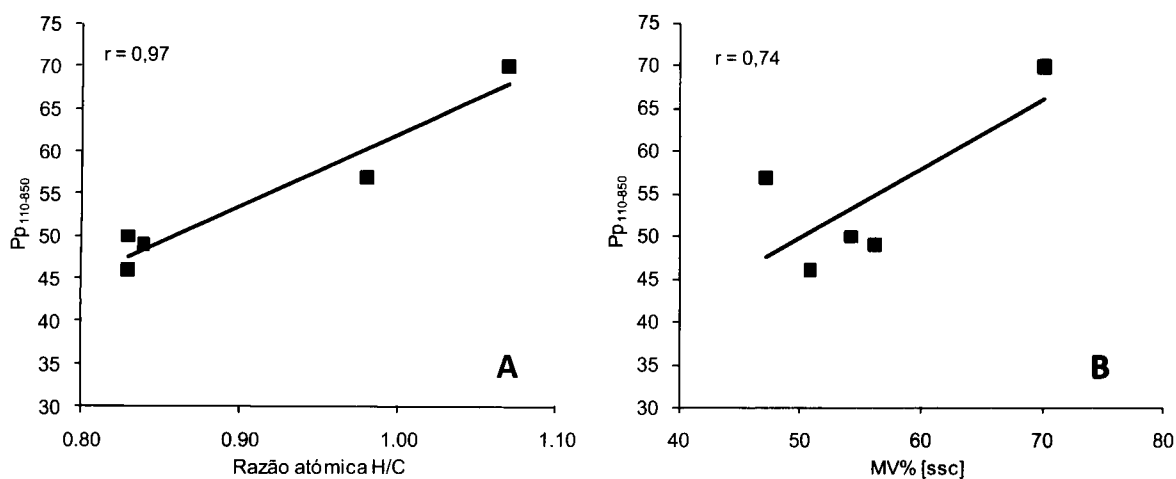


Figura 21. Correlação entre a perda de massa durante a desvolatilização e: (A) a razão atómica H/C; (B) o teor em matérias voláteis.

O parâmetro $T_{DTGmáx}$ (Tabela 5) indica que as modificações estruturais verificadas nos carvões com enriquecimento natural em hidrogénio afectam a sua termoestabilidade diminuindo-a relativamente à tendência que deveriam apresentar de acordo com o seu grau de evolução. Este pode provavelmente ser atribuído à influência da hidrogenação sobre os processos da aromatização e da condensação (Cuesta 2004). Deste modo, a estrutura

molecular dos carvões cujo enriquecimento em hidrogénio é devido à própria natureza dos precursores vegetais, como é o caso do azeviche da Batalha, são termicamente menos estáveis que os carvões com enriquecimento em hidrogénio secundário, tal como é o caso das restantes amostras usadas para comparação.

➤ **Reactividade**

O estudo da reactividade dos carbonizados obtidos no final do processo da desvolatilização, durante a pirólise, do carvão da Batalha, assim como, dos restantes carvões estudados, em atmosfera de oxigénio, realiza-se a partir dos perfis de velocidade de perda de massa (curva DTG) em função do tempo de combustão (Fig. 22).

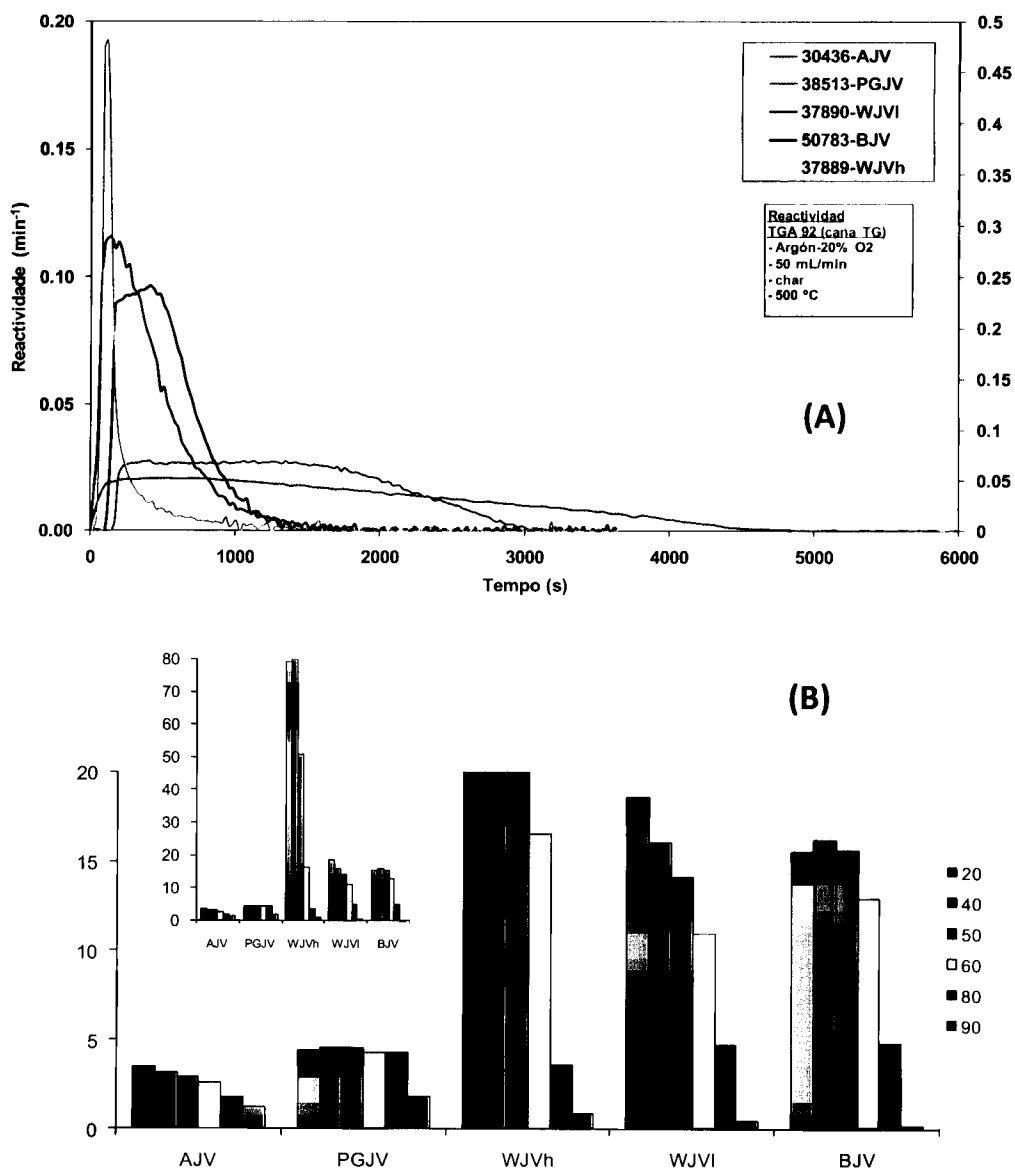


Figura 22. (A) Evolução da reactividade com o tempo de combustão; (B) reactividade a diferentes graus de conversão para o azeviche da Batalha e dos carvões usados para comparação.

A partir das curvas DTG deduzem-se uma série de parâmetros que permitem avaliar a reactividade dos carbonizados e que são: a reactividade máxima ou reactividade à qual a velocidade de desaparecimento do carbono é máxima ($R_{m\acute{a}x}$) (Jenkins et al. 1973); o tempo necessário para alcançar 90% de conversão ($t_{0,9}$), como parâmetro indicativo do tempo de residência necessário para que a combustão seja completa; e, a reactividade a diferentes graus de conversão (R_{xi} , $xi=20, 40, 50, 60, 80, 90\%$) que permite seguir a reactividade ao longo da combustão.

Durante o processo da combustão o oxigénio difunde-se até ao interior da partícula sendo absorvido e reagindo na sua superfície. A facilidade do resíduo para reagir com o oxigénio (reactividade) depende de diversos aspectos relacionados com a estrutura fisico-química dos carvões originais e a resposta ao tratamento térmico. A reactividade do carbonizado é um fenómeno complexo que depende dos efeitos combinados da mudança da estrutura física e da natureza química do carvão.

As curvas DTG para o azeviche da Batalha (Fig. 22), mostra um importante aumento da velocidade do desaparecimento do resíduo sólido durante os primeiros momentos da reacção, passando por um máximo para posteriormente diminuir significativamente. Comportamento semelhante tem a amostra WJVI. Pelo contrário a velocidade de reacção permanece praticamente constante para os carbonizados dos carvões AJV e PGJV, o que pode ser devido a que durante o processo de reacção do resíduo a renovação da superfície disponível tem lugar à mesma velocidade da combustão (Koranyi 1989). O comportamento da amostra WJVh é, no mínimo estranha e irá ser investigada num futuro próximo.

Na tabela 6 apresentam-se os valores de máxima reactividade para as amostras onde foi possível ser calculada (BJV, WJVh e WJVI).

Tabela 6. Parâmetros obtidos na análise de reactividade.

Amostra	$R_{m\acute{a}x} \times 10^4$	$t_{0,9}$ s
AJV	-	3498
PGJV	-	2472
WJVh	80,33*	1200*
WJVI	19,28	3576
BJV	17,46	3552

$R_{m\acute{a}x} \times 10^4$ - reactividade máxima; $t_{0,9}$ - tempo necessário para alcançar 90% de conversão.

* valores a investigar

A reactividade máxima da amostra da Batalha corresponde aproximadamente ao valor da reactividade obtido a 40% da conversão, por sua vez, na amostra WJVI este valor corresponde ao obtido a 20% da conversão.

Os perfis das curvas DTG (Fig. 22 A) e os valores de máxima reactividade (Tabela 6) obtidos permitem separar dois grupos dentro dos carvões estudados de acordo com o comportamento dos seus carbonizados. WJVI e BJV são carvões mais reactivos que AJV e PGJV. Porém, os histogramas (Fig. 22 B) obtidos considerando a reactividade a diferentes graus de conversão das amostras portuguesas (BJV e PGJV) apresentam uma morfologia muito similar.

➤ **Caracterização petrográfica dos resíduos (chares) obtidos na etapa final da pirólise em termobalança a 850°C.**

Análise da reflectância dos resíduos de pirólise (chares)

Em geral a quantidade de resíduo obtido em cada uma das amostras é muito escasso de acordo com a taxa de conversão (perda de massa) descrita no capítulo anterior (Tabela 5) e como se pode observar pelo número de partículas medidas nas análises de reflectância (Tabela 7).

Tabela 7. Resultados das medidas de reflectância dos resíduos da pirólise (chares) a 850°C em termobalança.

Amostra	Rr %	s	N	MVR
AJV	6,21	0,21	13	2,1
PGJV	5,91	0,25	22	2,5
WJVh	6,24	0,27	19	2,1
WJVI	6,24	0,12	8	2,1
BJV	5,82	0,15	17	2,5

Rr % - reflectância média; s - desvio padrão; N - número total de partículas medidas; MVR - matérias voláteis (%) calculadas a partir do histograma de reflectância.

A reflectância média dos resíduos é elevada em todos os casos e relativamente similar para todos eles (> 5,82%, tabela 7), ainda que se possam observar algumas diferenças. Estas diferenças correspondem às evidenciadas pelos resíduos dos carvões perhidrogenados precedentes da mesma região (Portugal), que são os que apresentam reflectância mais baixas (5,82-5,91%), mostrando valores mais elevados os resíduos derivados dos carvões das Astúrias e de Withby. Há que destacar, por outro lado, que as amostras de Withby, com origem semelhante e grau diferente (Tabela 2), os resíduos de pirólise apresentam contudo valores similares de reflectância, ou seja, atingiram um estado de evolução equivalente pelo menos em termos petrográficos.

Na figura 23 observa-se a relação encontrada para a evolução da reflectância dos resíduos da pirólise a 850°C em termobalança em relação à reflectância da ulminite dos carvões originais.

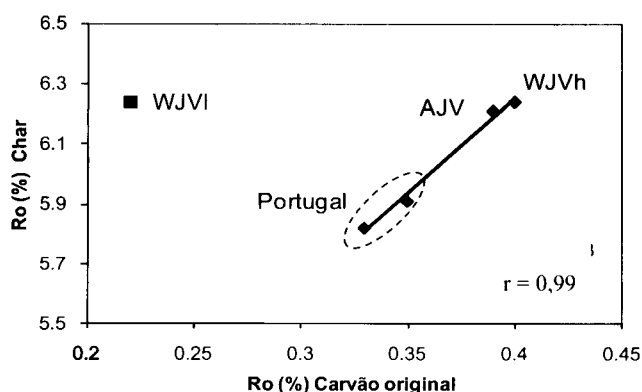


Figura 23. Reflectância dos resíduos da pirólise a 850°C em termobalança em relação à reflectância da ulminite dos carvões originais.

De acordo com a figura 23, parece existir uma relação (coeficiente de correlação 0,99) entre a reflectância inicial da ulminite dos carvões iniciais e a desenvolvida pelos chares resultantes da pirólise. Esta tendência positiva indica que os carvões com reflectância mais elevada alcançam uma reflectância mais alta nos chares correspondentes, há exceção do char do carvão WJVI, que inicialmente apresentava a reflectância mais baixa ($R_r = 0,22\%$), mas mesmo assim apresenta a mesma reflectância que o char WJVh no final do processo. Há que assinalar que ambos os carvões WJVh e WJVI são da mesma idade e da mesma área geográfica. A tendência encontrada está provavelmente relacionada com a composição inicial fundamentalmente pelos tipos de compostos presente na estrutura do carvão e a cinética do processo de pirólises. Não foi encontrada nenhum tipo de relação ou tendência entre a reflectância final dos chares obtidos por pirólise a 850°C e os diferentes teores em H, MV, ou com a razão atômica H/C. Porém obteve-se uma certa tendência com o teor em carbono tal como se observa na figura 24.

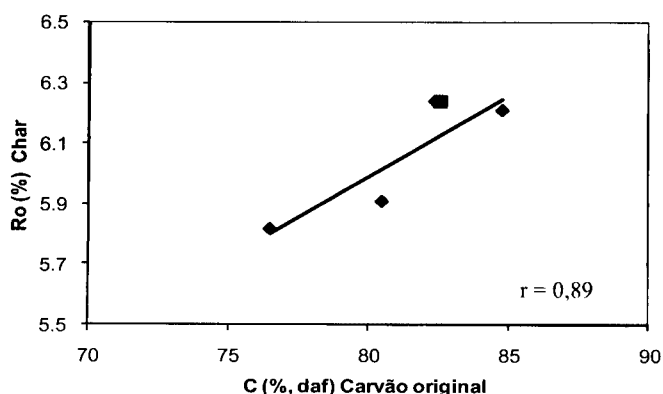


Figura 24. Reflectância dos resíduos da pirólise a 850°C em termobalança em relação com o teor em carbono dos carvões originais.

Neste caso não foi observada discrepância entre a tendência seguida pelo char de WJVI, o que indica que o problema está relacionado com a reflectância original do carvão devida ao tipo de componentes hidrogenados contidos na sua estrutura. Isto confirma, por outro lado, o referido em trabalhos prévios (Suárez-Ruiz et al. 1994b) que o teor em carbono é o parâmetro de grau mais próximo para avaliar o grau de evolução do carvão original.

Finalmente, tendo em conta que estes resíduos (chares) são fundamentalmente devidos à pirólise da vitrinite e que o seu teor em matéria mineral é vestigial, as matérias voláteis (MVR) calculadas a partir dos dados de reflectância podem considerar-se equivalentes às obtidas na análise imediata. Em todos os casos, o teor em matérias voláteis são bastante similares (Tabela 7).

Características petrográficas desenvolvidas pelos resíduos da pirólise (chares) a 850°C

Neste capítulo descrevem-se as características estruturais e texturais observadas ao microscópio nos resíduos da pirólise a 850°C na termobalança.

O resíduo da pirólise da amostra de azeviche da Batalha (BJV) é constituído por partículas não fundidas mas algo intumescidas, com uma estrutura densa/maciça que mostra um ligeiro desenvolvimento de porosidade. Esta porosidade é constituída por poros que, a esta escala, são do tipo macroporos ($dp > 50\text{nm}$). As partículas são totalmente isotrópicas (Fig. 25A e B) de bordos maioritariamente angulosos.

O resíduo de pirólise da amostra PGJV é constituído por partículas de tamanho reduzido (Fig. 25 C e D) comparativamente ao encontrado no resíduo anteriormente descrito. São partículas densas, maciças com o desenvolvimento de porosidade escasso e sempre isotrópicas. As partículas aparecem intumescidas mas em nenhum caso fundidas (Fig. 25 C e D). A reflectância destes chares é das mais baixas tal como se pode observar na tabela 7. O resíduo da amostra AJV é constituído por partículas parcialmente fundidas, que apresentam alguma porosidade ainda que geralmente sejam densas e maciças (Fig. 25 G e H). A diferença com os resíduos anteriores é que este char mostra uma anisotropia incipiente (Fig. 25 E e F), quase imperceptível, podendo passar a partículas isotrópicas. Porém, preservam bordos angulosos, tal como observado nos casos anteriores. O resíduo da pirólise da amostra das Astúrias é constituído por partículas fundidas e não fundidas (Fig. 25 E a H). Este resíduo tem uma reflectância mais elevada do que os descritos anteriormente (Tabela 7).

O char do carvão WJVh tem a uma reflectância mais elevada de todas as amostras analisadas (Tabela 7) e é constituído por partículas densas, maciças e não fundidas. São

partículas isotrópicas e de tamanho reduzido (Fig. 25 I e J) comparativamente às descritas anteriormente. A porosidade é escassa e menos desenvolvida neste char (Fig. 25 I e J).

Finalmente o resíduo que deriva da pirólise da amostra WJVI, ainda que proceda da mesma zona geográfica que o anterior e da mesma idade, é constituído por partículas claramente fundidas e de grande tamanho tal como pode ser observado na figura 25 (K e L). Todas as partículas são isotrópicas mas a sua estrutura é diferente das descritas para os resíduos anteriores. Na realidade só se observam as paredes dos resíduos já que desenvolveu uma intensa porosidade. Este resíduo tem uma reflectância igual à do char descrito anteriormente (Tabela 7).

Deste modo, pode concluir-se que à temperatura da pirólise as amostras perhidrogenados dão origem, em todos os casos a resíduos isotrópicos, constituídos por partículas que podem estar fundidas, não fundidas ou parcialmente fundidas e com o desenvolvimento de uma porosidade variável. Ainda que, aparentemente, as características de todos eles possam ser similares, a estrutura e a reflectância são variáveis verificando-se, ocasionalmente, o desenvolvimento de uma ligeira anisotropia, tal como foi descrito para o resíduo da amostra das Astúrias.

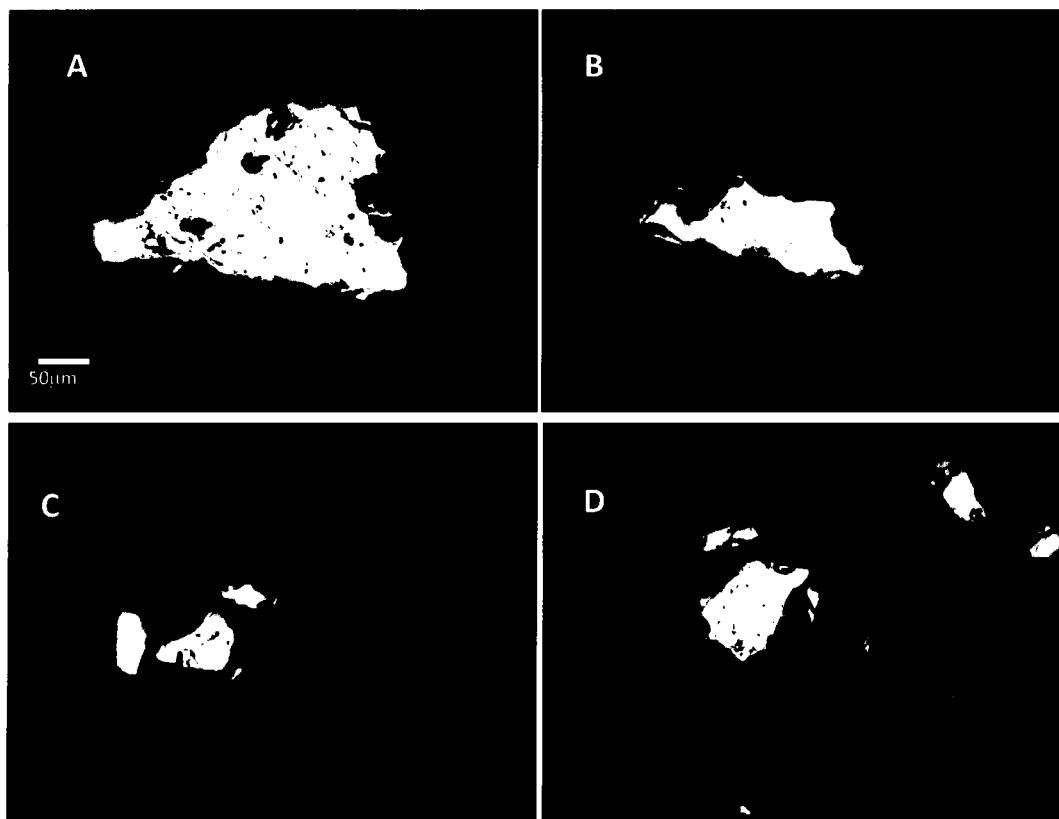


Figura 25. Aspectos petrográficos dos chares obtidos após a combustão isotérmica. A e B partículas não fundidas, intumescidas, isotrópicas e de bordos angulosos de BJV; C e D partículas de tamanho reduzido de PGJV.

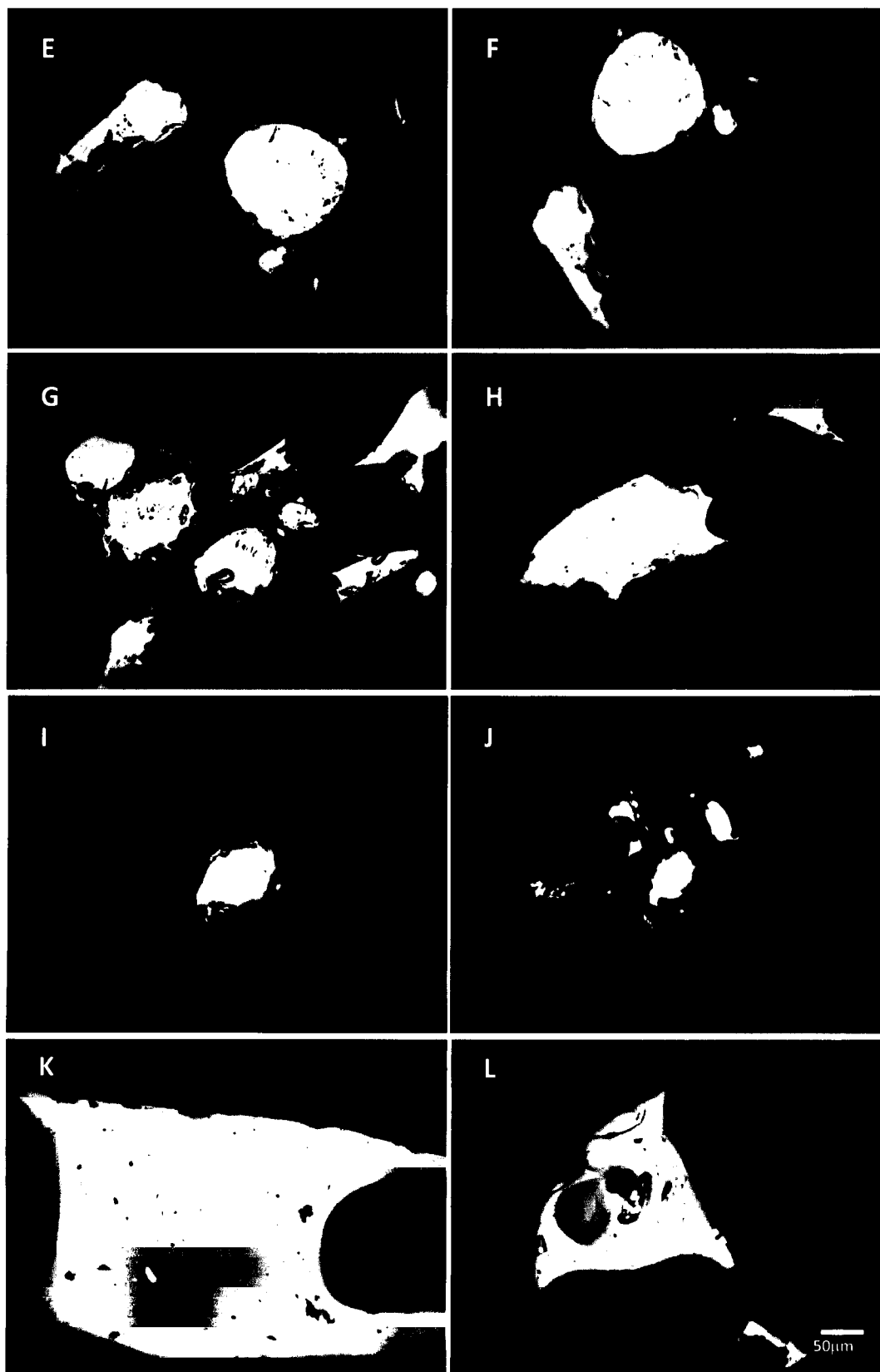


Figura 25 (continuação). Aspectos petrográficos dos chares obtidos após a combustão isotérmica. E e F (a mesma imagem rodada 90°) partículas com ligeira anisotropia e partículas não fundidas (G e H) da amostra AJV; I e J partículas de tamanho reduzido sem porosidade de WJVh; K e L partículas de grande tamanho fundidas e com porosidade de WJVI.

4.3.3. Avaliação do comportamento durante a combustão

A combustão industrial do carvão processa-se em duas etapas diferenciadas, a primeira corresponde a uma elevada desvolatilização a que se submete bruscamente o carvão. Nesta etapa, juntamente com a libertação de voláteis, verifica-se uma mudança muito importante na estrutura físico-química do resíduo sólido remanescente (char). Na segunda etapa, tanto os voláteis como o resíduo sólido reagem com o oxigénio dando lugar à ignição e combustão dos voláteis e à ignição e gasificação do resíduo sólido, respectivamente. A natureza e quantidade dos voláteis gerados pelo carvão desempenham um papel muito importante no controlo da temperatura e da estabilidade da chama na combustão, assim como na ignição do resíduo. Durante a evolução dos voláteis, as reacções podem ser de dois tipos: reacção homogénea (gás-gás) se os voláteis que envolvem o sólido impedem o acesso do oxigénio ao material carbonoso; ou heterogénea (gás-sólido), se o oxigénio entra em contacto com o material carbonoso. Uma vez que estas reacções dependem principalmente do tamanho da partícula carbonosa, é habitual que se produzam simultaneamente reacções heterogéneas e homogéneas verificando-se a combustão do sólido e dos voláteis conjuntamente. A combustão dos voláteis gera, além disso, um fluxo de calor que origina o aquecimento do sólido favorecendo a sua ignição. O processo de gaseificação do resíduo sólido é mais lento que a desvolatilização e ignição de voláteis e, por isso, a conversão global alcançada durante a combustão do carvão será favorecida pela eficácia com que o resíduo sólido reaja com o oxigénio.

Não tendo em conta as variações das condições experimentais, o processo da combustão depende fundamentalmente da composição e do grau do carvão (Álvarez et al. 1998). Ambos os factores determinam a quantidade e a natureza dos voláteis, assim como, o desenvolvimento textural e a concentração de centros activos do resíduo sólido. Deste modo, o teor excepcionalmente elevado de hidrogénio do azeviche da Batalha e dos restantes carvões aqui referidos podem ter um comportamento específico durante a combustão.

O processo da combustão isotérmica foi anteriormente apresentado assim como a reactividade do char de todos os carvões aqui estudados. Neste capítulo, iremos abordar a combustão não isotérmica a que foram sujeitas as mesmas amostras.

Na figura 26 são apresentadas as velocidades de perda de massa quando uma amostra de carvão é queimada em presença do ar, por tanto, correspondem a curvas DTG obtidas durante o aquecimento dos carvões em atmosfera de oxigénio. Estes perfis de combustão permitem a comparação dos carvões relativamente as suas propriedades combustíveis e proporcionam informação deste as primeiras etapas até à combustão completa da amostras.

Os perfis de combustão de todas as amostras são característicos de carvões perhidrogenados e diferentes dos carvões com teor em hidrogénio considerado normal. Nestes perfis distinguem-se vários processos e obtêm-se, além disso, uma série de temperaturas características. A perda de humidade é a principal responsável pelo máximo da curva DTG que aparece a cerca de 100°C (Fig. 26 A). Uma vez terminado este processo o perfil de combustão apresenta, normalmente, um aumento da massa que é atribuído à absorção química do oxigénio (Cumming & Laughlin 1982). Este aumento é menos evidente na amostra WJVI (Fig. 26 A) onde se observa, inclusive, uma perda de massa

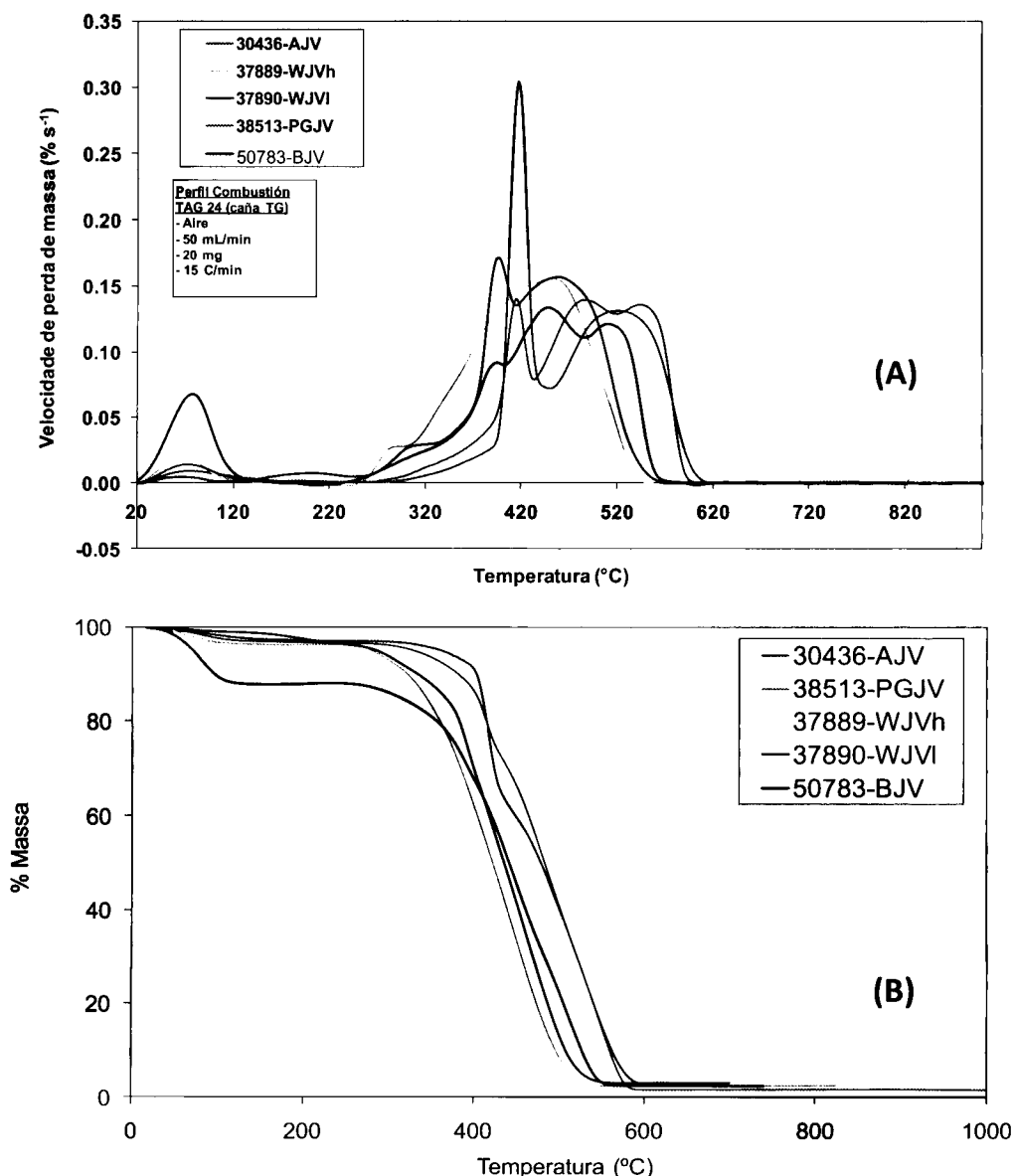


Figura 26. (A) curvas de DTG (velocidade de perda de massa); (B) curvas de TG (perda de massa), obtidas durante o processo da combustão.

Os parâmetros característicos dos perfis de combustão dos carvões perhidrogenados aqui estudados são apresentados na tabela 8 e correspondem: à temperatura à qual a velocidade de perda em massa é 0,005%/s depois da perda de humidade da absorção química do oxigénio (**T_v**); à temperatura à qual a velocidade de perda de massa é de 0,005%/s (**T_f**); às temperaturas de máxima velocidade de reacção (**T1 e T2**); e, o tempo de queima (**t_q**).

Tabela 8. Parâmetros característicos dos perfis de combustão para os carvões perhidrogenados.

Amostra	T _v °C	T _f °C	T1 °C	T2 °C	t _q s
AJV	318	605	418	520	2400
PGJV	297	592	414	(457/543)	2360
WJVh	261	541	-	453	2175
WJVI	252	555	397	457	2174
BJV	261	563	(394)	(450/510)	2280

T_v – temperatura à qual a velocidade de perda em massa é 0,005%/s depois da perda de humidade e da absorção química do oxigénio; **T_f** – temperatura à qual a velocidade de perda de massa é de 0,005%/s; **T1 e T2** – temperaturas de máxima velocidade de reacção; **t_q** – tempo de queima. Os valores entre parênteses correspondem a temperaturas dos picos que necessitam de esclarecimento posterior.

A temperatura do início da combustão do azeviche da Batalha é das mais baixas e semelhante aos carvões de Whitby. O perfil de combustão da amostra AJV apresenta dois picos entre as temperaturas T_v e T_f. O primeiro deles é atribuído à combustão dos voláteis, ao passo que o segundo está ligado com a combustão do resíduo sólido, podendo distinguir-se perfeitamente os processos de combustão dos voláteis e da gaseificação do char. O perfil de combustão da WJVI é muito semelhante ao anteriormente descrito, porém o pico dos voláteis não é tão pronunciado. No perfil de combustão do WJVh não é possível a distinção entre estas duas fases uma vez que, a combustão dos voláteis se sobrepõe à combustão do resíduo sólido. O perfil de combustão do azeviche de Peniche mostra um primeiro pico correspondente à combustão dos voláteis. Por sua vez, a região correspondente à combustão do resíduo sólido não apresenta, como no perfil da AJV, uma temperatura máxima mas sim dois picos. Este comportamento carece ainda de algum estudo suplementar. Por último, o perfil de combustão do azeviche da Batalha apresenta um pico inicial muito ténue que parece corresponder ao T1 a uma temperatura inferior às restantes amostras (396 °C, tabela 8). Na verdade a temperatura de início de desvolatilização durante a pirólise é, sem dúvida, a mais baixa de todas as amostras estudadas, tal como referido anteriormente (veja-se tabela 5). Faz-se notar, ainda, que a perda de massa do carvão da Batalha na fase inicial da combustão é mais evidente do

que as restantes amostras (Fig. 26 B). Este facto, indica que a desvolatilização se processou mais cedo devido à presença de resinite tal como evidenciado durante o processo da pirólise (Fig.20.A). Os outros dois picos, sem dúvida mais evidentes, não parecem corresponder às temperaturas T1 e T2 uma vez que ocorrem a temperaturas mais elevadas não compatíveis com as características deste carvão, razão pela qual poderão corresponder a T2 mas necessitam de estudo suplementar. Refere-se, ainda, que apesar das diferenças relativas à intensidade dos picos, a morfologia dos perfis de combustão dos carvões portugueses é similar.

Apesar dos problemas acima discutidos, os valores das temperaturas a que se produzem os máximos atribuídos, respectivamente, à combustão das matéria voláteis e do resíduo sólido (T1 e T2) são parâmetros que permitem comparar o diferente comportamento dos carvões durante o processo da combustão e relacionar este comportamento com aspectos estruturais das amostras. A temperatura T1 é claramente inferior no carvão BJV o que indica que a máxima velocidade de perda de voláteis tem lugar a uma menor temperatura. Este resultado é totalmente consistente com o comportamento destes carvões durante a pirólise o que esta relacionado com a menor temperatura observada no parâmetro T_{DTGmax} (Tabela 5) e associada, entre outros à presença de resinite

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no estudo do azeviche da Batalha e da comparação feita com carvões perhidrogenados das Astúrias, de Peniche e Whitby permitiram obter as seguintes conclusões:

- O carvão da Batalha é um carvão húmico (matéria orgânica do tipo III), constituído maioritariamente por macerais do grupo da huminite (ulminite), derivados da gelificação intensa de constituintes ligno-celulósicos, com resinite a preencher cavidades celulares da textinite. Porém, o teor em hidrogénio, os valores elevados da razão atómica H/C e o tipo de curvas obtidas por termogravimetria são característicos de matéria orgânica tipo II.

- Este carvão caracteriza-se por apresentar propriedades físicas e químicas anómalas em relação aos carvões não perhidrogenados ou “normais”.

Estas propriedades são:

- (i) a reflectância da huminite apresenta valores mais baixos do que os esperados (“supressão da reflectância”). O valor do poder reflector encontrado não correlaciona com outros parâmetros químicos de grau, sendo a densidade real muito baixa relativamente aos carvões não perhidrogenados com teor em carbono similar;

- (ii) Do ponto de vista químico, este carvão apresenta um teor em matéria voláteis e carbono semelhante aos carvões não perhidrogenados, um teor em hidrogénio elevado e uma aromaticidade intermédia entre os carvões perhidrogenados e não perhidrogenados.

- O enriquecimento em hidrogénio influencia as suas propriedades tecnológicas, a saber:

- (i) o azeviche da Batalha apresenta uma baixa termoestabilidade com uma desvolatilização a temperaturas mais baixas do que a dos outros carvões perhidrogenados devido, entre outras causas, à existência de resinite na sua composição;

- (ii) neste carvão não é evidente a combustão das matérias voláteis e a combustão do char;

- (iii) os chares obtidos são constituídos por partículas não fundidas apenas um pouco intumescidas isotrópicas e de bordos angulosos, características próprias de carvões de baixo grau de evolução;

(iv) o elevado teor em hidrogénio favorece o poder calorífico deste carvão razão pela qual pode ser considerado um bom combustível.

- O estudo comparativo com os carvões perhidrogenados mostrou que o azeviche da Batalha apresenta características e comportamento semelhante ao carvão de Whitby superior (WJVh). Por sua vez o azeviche de Peniche mostra características e comportamento análogo ao azeviche das Astúrias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez D., Borrego A.G., Menéndez R, & Bailey J. 1998. An unexpected trend in the combustion behaviour of hvBb coals as shown by the study of their chars. *Energy and Fuels* 12: 849-855.
- Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J. J., Cuesta, M. J., Iglesias, M. J. & Suárez-Ruiz, I. 2003. Thermal behaviour during pyrolysis of low rank perhydrous coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69: 371-385.
- ASTM D 2015-96 – Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. *Annual Book of ASTM Standards 1997. Vol05.05 Gaseous Fuels; Coal and Coke: 231-239.*
- ASTM D388-05- Standard Classification of Coals by Rank. *Annual Book of ASTM Standards 2007. Vol05.06 Gaseous Fuels; Coal and Coke: 244-250.*
- Belin, S. 1994. Backscattered electron imaging applied to source rock sedimentology: a comparison with conventional methods in organic petrology. *Bull. Centres Rech. Explor-Prod Elf Aquitaine* vol 18: 165-187.
- Blanco, C., Azpíroz, M. & Valdés, A 2008. Relationship between the working quality of Asturian Jet (Spain) and their structure using parameter defined by H-NMR. *Archaeometry*. pp: 877-866.
- Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. Folha 27A- Vila Nova de Ourém. *Serviços Geológicos*. Lisboa. 1998.
- CEMUP, 2006. Caracterização morfológica e microanalítica de superfícies e interfaces utilizando métodos de elevada resolução espacial: SEM/EDS, XPS, AES.
- Cuesta, M. J. 2004. Caracterización de vitrinitas perhidrogenadas. Influencia del enriquecimiento en hidrógeno en su comportamiento durante la evolución térmica y la oxidación. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 362pp.
- Cuesta, M. J., Rubiera, F., Arenillas, A., Iglesias, M. J., Suárez-Ruiz, I. & Pis, J. J. 2005. Evaluation of the combustion behaviour of perhydrous coals by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 81: 333-337.
- Cumming, J.W. & McLaughlin. J. 1982 The Thermogravimetric behaviour of coal. *Thermochimica acta* 57: 253-272.
- Dias, A, J, G: 2005. “Reavaliação do potencial petrolífero do onshore da Bacia Lusitaniana, Portugal”. Tese de Doutoramento. Universidade do Porto. Faculdade de Ciências 142pp.
- Flores, D., 1996. Estudo Petrológico e Geoquímico dos carvões da Bacia de Rio Maior. Universidade do Porto, Porto, vol. 1. Tese de Doutoramento. 102pp.
- Ganz, H. & Kalkreuth, W., 1987. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evaluation of source rock and oil shale potentials. *Fuel*, 66: 708-711.
- Ganz, H. & Kalkreuth, W., 1990. The potential of infrared spectroscopy for the classification of kerogen, coal and bitumen. *Sci. Technol.*, 43: 116-117.
- Iglesias, M.J., Jiménez, A., Laggoun-Défarge, F. & Suárez Ruiz, I., 1995. FTIR Study of pure vitrains and associated coals. *Energy and Fuels*, 9(3): 458-466.
- Iglesias, M., Jiménez, A., del Río, J. C. & Suárez-Ruiz, I. 2000. Molecular characterization of vitrinite in relation to natural hydrogen enrichment and depositional environment. *Organic Geochemistry*, 31: 1285-1299.
- Iglesias M.J., Cuesta, M.J. & Suárez-Ruiz. I., 2001. Structure of tars from low-temperature pyrolysis of pure vitrinites. Influence of rank and composition of the raw materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58/59: 255- 284.
- Iglesias M.J., del Río, J. Laggoun-Défarge, F., Cuesta, M.J. & Suárez-Ruiz, I., 2002. Control of the chemical structure in perhydrous coals by FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62/1: 1-34.

- Iglesias, M. J., del Rio, J. C., Laggoun-Défarge, F., Cuesta, M. J. & Suárez-Ruiz, I. 2003. Chemical-structural characterization of solvent and thermal extractable material from perhydrous vitrinites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68/69: 387- 407.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 77: 349-358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (2001). The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 80: 459-471.
- International Handbook of Coal Petrography, Supplement to the 2nd Ed. International Committee for Coal Petrology (ICCP), Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow. 1971.
- International Standard ISO 1171, 1981. Solid Mineral Fuels. Determination of Ash. International Standard, 2nd ed., 6 pp.
- International Standard ISO 562, 1981. Hard Coal and Coke. Determination of Volatile Matter Content. International Standard, 2nd ed., 5 pp.
- International Standard ISO 589, 1981. Hard Coal. Determination of Total Moisture. International Standard, 2nd ed., 6 pp.
- International Standard ISO 7404-2: 1985 – Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 2: Preparation of coal samples. 8pp.
- International Standard ISO 7404-5: 1994 – Methods for the petrographic analysis bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. 12pp.
- Jenkins, R.G., Nandi, SP. & Walter, P.L. 1973. Reactivity of heat treated coals in air at 500°C. *Fuel* 52: 288-293.
- Jiménez, A. 1995. Estudio del grupo vitrinita en carbones de distinto rango. Determinación de sus propiedades y relaciones con su génesis. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 255 pp.
- Jiménez, A. 1995. Estudio del grupo vitrinita en carbones de distintos rango. Determinación de sus propiedades y relaciones con sus genesis. Tesis Doctoral. Universidad de Salamncna. 255pp.
- Jiménez, A., Iglesias, M. J., Laggoun-Défarge, F. & Suárez-Ruiz, I. 1998a. Study of physical and chemical properties of vitrinites. Inferences on depositional and coalification controls. *Chemical Geology*, 150: 197-221.
- Jiménez, A., Iglesias, M. J. & Suárez-Ruiz, I. 1998b. Gray-king pyrolysis of vitrains: new insights into the chemical structure of vitrinites and implications for the increase in reflectance. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46: 127-145.
- Jiménez, A., Iglesias, M. J., Laggoun-Défarge, F. and Suárez-Ruiz, I. 1999. Effect of the increase in temperature on the evolution of the physical and chemical structure of vitrinite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50: 117-148.
- Jornal da Batalha. Mensário Ano XVI nº 192, Julho 2006.
- Koranyi, A. 1989. The relationship between specific reactivity and the pore structure of coal chars during gasification. *Carbon*, 27: 55-61.
- Kullberg, J, C, R; 2000. Evolução tectónica mesozóica da Bacia Lusitaniana. Tese de Doutoramento. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias 208pp.
- Laggoun-Défarge, F., Lallier-Verges, E., Suárez-Ruiz, I., Cohaut, N., Jiménez, A., Landais, P. & Prado, J. G. 1994. Evolution of vitrinite ultrafine structure during artificial thermal maturation. In: *Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations*. Eds P. K. Mukhopadhyay and W. G. Dow, American Chemical Society Symposium Series. ACS Books. 12(570): 194-200.
- Laggoun-Defarge, F., Rouzaud, J. N., Iglesias, M. J., Suárez-Ruiz, I., Buillit, N. & Disnar, J. R. 2003. Coking properties of perhydrous low-rank vitrains. Influence of pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67: 263-276.

- Manuppella, G., Telles Antunes, M., Costa Almeida, C.A., Azerêdo, A.C., Barbosa, B., Cardoso, J.L., Crispim, J.A., Duarte, L.V., Henriques, M.H., Martins, L.T., Ramalho, M.M., Santos, V.F., & Terrinha P. 2000. Notícia explicativa da folha 27-A Vila Nova de Ourém. Departamento de Geologia Instituto Geológico Mineiro.
- Marques, M.M. e Flores, D., 2003. Petrologia dos combustíveis Fosseis. In: Seminário de Recursos Geológicos Energéticos. A visão da Geologia Económica. Resumos, pp: 40-47. Departamento de Geociências da Universidade de Évora, Janeiro 2003.
- Norma NP 3605: 1992 – Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Análise Petrográfica. Determinação da composição em grupos de macerais. 10 pp. IPQ. Lisboa.
- Norma NP 3606: 1992 – Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Análise Petrográfica. Determinação ao microscópio do poder reflector da vitrinite. 20 pp. IPQ. Lisboa.
- Painter, P., Snyder, R.W., Starsinic, M., Coleman, M., Kuehn, D.W. & Davis, A., 1981. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectrosc.*, 35, 5: 475-485
- Painter, P., Starsinic, M., Coleman, M., 1985. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Vol. 4: 169-241.
- Painter, P., Starsinic, M., Squires, E. & Davis, A., 1983. Concerning the 1600cm^{-1} region in the ir spectrum of coal. *Fuel*, 62: 742-744.
- Pena dos Reis, R; 2003. Evolução Geológica da Bacia Lusitânica. XXIII Curso de Actualização de Professores de Geociências – 8 a 10 de Maio de 2003. Associação Portuguesa de Geólogos. Resumo das Comunicações, Coimbra. pp: 5-9.
- Pereira, V. 1983. Panorama e perspectivas dos lignitos em Portugal, 1983. *Geonovas*, n.º5: 49-53.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Ribeiro, A., 1996. Tectonics of the lusitanian basin. Final report, proj. Milupobas, contract n° jou2-ct94-0348, icte/gg/geofcul, Lisboa, vol. 1; Anexos.
- Sardinha, O., 1991. Amuletos e ex-votos da Beira Interior na colecção do Museu Nacional de Arqueologia e Etnologia. 24-31. *Caderno de Cultura*, n.º 3, Junho, pp. 24-31.
- Smutkina, Z.S., Sekriou, V.I., Titova, T. A. & Skripchenko, G.B. 1982 . a derivatographic investigation of batch autoclave residues. *Proceedings of International Conference of Coal Science Dusseldorf 7-9, 9 Verlag Gluckauf, Essen*, 453- 458.
- Solomon, P.R., Hamblen, D.G. & Carangelo, R.M., 1982. Applications of Fourier Transform infrared spectroscopy in Fuel Science. In: E.L. Fuller Jr., Ed., *Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques*. p. 77-131. American Chemical Society. Washington, DC. (ACS Symposium N°205).
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. & Teichmüller, R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. 3rd Ed. 535pp. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Suárez-Ruiz, I., Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F., Iglesias, M.J. & Prado, J.G., 1994a. Petrographic characteristics of the Spanish Jurassic Jet. 46th Annual Meeting of the ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology). Abstracts, Abstracts, 1 pp. and ICCPNews n° 10 (January, 1995), pp.7.
- Suárez-Ruiz, I., Iglesias, M. J., Jiménez Bautista, A., Laggoun-Défarge, F. & Prado, J. G. 1994b. Petrographic and geochemical anomalies detected in the Spanish Jurassic jet. In: *Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations*. (P. K. Mukhopadhyay and W. G. Dow, Editors). American Chemical Society Symposium Series. ACS Books. 6(570): 76-92.
- Suárez-Ruiz, I., Jiménez, A., Iglesias, M.J., Laggoun-Defarge, F. & Prado, J.G. 1994c. Influence of the resinite on huminite properties. *Energy and Fuels*, 8 (6): 1417-1424.
- Suárez-Ruiz, I., Iglesias, M. J., Jiménez, A., Cuesta, M. J. & Laggoun-Défarge, F., 2006. El Azabache de Astúrias: características físico-químicas propiedades y génesis. *Trabajos de Geologia, Universidad de Oviedo*, 26: 9-18.
- Suárez-Ruiz, I. & Iglesias., M.J, 2007. Spanish Jet: Something than a Gemstone with Magical Proprieties. *Energeia*, Vol 18, n°1: 1-6.

- Sýkorova, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G.H. & Flores, D. 2005. Classification of huminite-ICCP System 1994. *Internat. J. Coal Geol.*, 62: 85-106.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, D., Diessel, C.F.K., Littke, R. & Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. 704 pp. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Valentim, V., Flores, D., Costa, A., Guedes, A. & Marques, M., 2006. Pequena nota acerca da ocorrência de azeviche em Portugal. VII Congresso Nacional de Geologia (Estremoz, Portugal). Livro de Resumos, Vol. III: 989-991.
- van Krevelen, D.W., 1993. *Coal. Typology-Physics-Chemistry-Constitution*. 3th Ed. 979pp. Elsevier. Amsterdam.
- www.whitby.uk.com (consultado em Maio de 2008).