

**ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN CARBÓN
ANTRACITA TRATADO TÉRMICAMENTE**

**ANA CRISTINA MONCAYO RIASCOS
MARÍA TERESA HERNÁNDEZ CUASMAYÁN**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI-COLOMBIA**

2026

**ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN CARBÓN
ANTRACITA TRATADO TÉRMICAMENTE**

**ANA CRISTINA MONCAYO RIASCOS
MARÍA TERESA HERNÁNDEZ CUASMAYÁN**

DIRECTOR: JUAN SEBASTIÁN GUERRERO PÉREZ, Ph.D.
CODIRECTOR: JUAN MANUEL TRUJILLO GRISALES, M.Sc.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI-COLOMBIA**

2026

A Dios, por guiarnos y darnos la fortaleza necesaria para culminar este proceso.

*A nuestras madres, por su apoyo incondicional, paciencia y amor durante cada etapa de
nuestra formación académica.*

*A quienes, de una u otra manera, estuvieron presentes y contribuyeron a que este logro fuera
posible.*

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad del Valle por brindarnos las herramientas académicas, científicas y humanas que hicieron posible nuestra formación profesional y el desarrollo de este trabajo.

Nuestro más sincero agradecimiento al profesor Juan Sebastián Guerrero, director del trabajo de grado, por su acompañamiento, disposición y valiosos aportes en este proceso.

De manera muy especial, agradecemos al profesor Juan Manuel Trujillo, quien no solo fue nuestro codirector, sino una guía fundamental para alcanzar el nivel académico de este trabajo. Su exigencia, compromiso y confianza fueron determinantes para que este proyecto pudiera llevarse a cabo y culminarse con éxito.

Agradecemos a los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por su aporte a nuestra formación profesional y a la consolidación de principios éticos en el ejercicio de la ingeniería.

Al Grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón, por poner a nuestra disposición sus equipos, conocimientos y apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

Al Tecnoparque SENA Nodo Cali, y en especial a Jherson Díaz, encargado de la línea de Biotecnología y Nanotecnología, por su orientación, disposición y paciencia en la obtención de los datos requeridos para este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN	6
2. INTRODUCCIÓN	8
3. MARCO TEÓRICO	10
3.1 Antecedentes	10
3.1.1 Tratamiento térmico de carbones	10
3.1.2 Estudios previos sobre cinética de combustión	11
3.2 Carbón mineral	11
3.2.1 Caracterización del carbón: análisis próximo y último	12
3.2.2 Clasificación del carbón	12
3.3 Combustión de carbón	14
3.3.1 Pirólisis y combustión de volátiles	15
3.3.2 Combustión del carbonizado	15
3.4 Termogravimetría	16
3.5 Reactividad y modelos de reacción	17
3.6 Análisis cinético	18
3.6.1 Deconvolución de picos: Modelo Fraser-Suzuki	20
3.6.2 Método integral de Coats-Redfern	21
3.7 Espectroscopía Raman	22
4. OBJETIVOS	24
4.1 Objetivo general	24
4.2 Objetivos específicos	24
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
5.1 Análisis próximo y último	25
5.2 Tratamiento térmico	25
5.3 Espectroscopía Raman	27
5.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	27
5.4.1 Análisis Cinético de la Oxidación	29
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
6.1 Caracterización del carbón crudo	31
6.2 Obtención de carbonizados	32
6.2.1 Rendimientos máxicos de carbonizados	32
6.2.2 Análisis de varianza	35

6.2.3 Ajuste de modelo y superficie de respuesta.....	35
6.3 Caracterización de los carbonizados mediante Raman y TGA	37
6.3.1 Espectroscopía Raman.....	37
6.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	49
7. CONCLUSIONES.....	64
8. RECOMENDACIONES	66
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
10. ANEXOS.....	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del carbón según ASTM.	13
Tabla 2. Diseño experimental.	25
Tabla 3. Variables experimentales.	27
Tabla 4. Análisis próximo, último y de cenizas de la muestra de carbón crudo de Cundinamarca, Yacopí.....	31
Tabla 5. ANOVA de Rendimientos del carbono fijo.....	35
Tabla 6. Coeficientes del modelo de rendimiento.....	36
Tabla 7. Bandas identificadas en la espectroscopía Raman de la muestra original y carbonizadas.....	39
Tabla 8. Constantes del modelo del coeficiente Gr y Am.	46
Tabla 9. Porcentaje final de muestras oxidadas y composiciones másicas de carbono fijo y ceniza en la masa final del tratamiento térmico y termogravimetría para el carbón de Yacopí, Cundinamarca.	51
Tabla 10. Parámetros de oxidación de las muestras del carbón Antracita.	54
Tabla 11. Parámetros cinéticos de la combustión del carbón antracita de Yacopí, Cundinamarca; crudo y tratado térmicamente.	61
Tabla 12. Resumen estructural por condición de operación de cada muestra.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación teórica de grupos funcionales de una molécula de carbón (Yan et al, 2020)	14
Figura 2. Zonas de la combustión del carbón. $rsr = kcb$ corresponde a la velocidad controlada por reacción química y $rsd = kgcb$ a la velocidad controlada por difusión de oxígeno. La curva muestra la transición entre los regímenes cinético (I), mixto (II) y difusivo (III) (Cutimbo, 2017).	16
Figura 3. Equipo de análisis termogravimétrico (Buitrago & Ovalle, 2018).	17
Figura 4. Esquema del sistema de combustión. (Cutimbo, 2017).	18
Figura 5. Deconvolución Espectro Raman de primer orden. (Ghosh et al., 2016).	23
Figura 6. Gráfico de proceso para las muestras tratadas por pirólisis.	26
Figura 7. Esquema de proceso para las muestras carbonizadas y analizadas por termogravimetría.	28
Figura 8. Rendimiento másico de los carbonizados (a) global y (b) base seca libre de cenizas y materia volátil.	33
Figura 9. Superficie de respuesta del modelo ajustado para los rendimientos base seca libre de humedad y ceniza (%RBSLCMV); (a) ángulo izquierdo, (b) ángulo derecho.	37
Figura 10. Zonas primarias (1000 – 1800 cm ⁻¹) y secundaria (2200 – 3500 cm ⁻¹) de las bandas Raman de carbón antracita crudo.	38
Figura 11. Zonas primarias (1000 – 1800 cm ⁻¹) y secundaria (2200 – 3500 cm ⁻¹) de las bandas Raman de carbón antracita carbonizado a 1600 °C – 150 min.	39
Figura 12. Espectroscopía Raman con deconvolución del carbón de Yacopí- Cundinamarca; muestra cruda (a) ; tratadas a 1600 °C por 150 minutos (b)	41
Figura 13. Área bajo la curva de la función ajustada a la banda G (Ag) de la muestra a diferentes temperaturas y tiempos.	42
Figura 14. Áreas bajo la curva de la función ajustada a la banda D (Ad).	43
Figura 15. Parámetro de ordenamiento (Gr) en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento.	44
Figura 16. Evolución del indicador global de desorden Raman relativo (Am) en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento.	44
Figura 17. Superficies de respuesta del modelo ajustado para los parámetros Gr.	46
Figura 18. Superficies de respuesta del modelo ajustado para los parámetros Am.	47
Figura 19. Termogramas de las muestras de carbón: muestra cruda (gris); (a) tratadas a 1600 °C por 150 minutos (rojo) y 30 minutos (azul); (b) 1200 °C por 90 min (azul); (c) 800 °C por 30 minutos (rojo) y 150 minutos (azul).	50

Figura 20. Análisis termogravimétrico diferencial (DTG) de las muestras de carbón: muestra cruda (gris); (a) tratadas a 1600 °C por 150 minutos (rojo) y 30 minutos (azul); (b) 1200 °C por 90 min (azul); (c) 800 °C por 30 minutos (rojo) y 150 minutos (azul).	53
Figura 21. Deconvolución de las curvas $-dW/dT$ correspondientes a los carbones: tratados a 1600 °C por 150 minutos (a) y 30 minutos (b) ; 1200 °C por 90 min (c) ; 800 °C por 30 minutos (d) y 150 minutos (e)	56
Figura 22. DTGA ajustado por Fraser Suzuki – muestra 1600 °C por 30 minutos.	59
Figura 23. Gráfica de Arrhenius para la muestra 1200 °C por 90 minutos - método de Coats-Redfern.	60

1. RESUMEN

Este estudio analizó el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura y la reactividad de un carbón antracita colombiano crudo y tratado térmicamente, con el propósito de comprender su comportamiento cinético frente a la combustión. Para ello, se realizaron ensayos de recocido a distintas temperaturas y tiempos de residencia, complementados con análisis de espectroscopía Raman y termogravimetría (TGA). El procesamiento de datos incluyó la deconvolución de los espectros Raman con la función de Lorentz y los termogramas mediante la función Fraser–Suzuki, cuya evaluación cinética se realizó a través del método integral de Coats–Redfern (modelo A2, nucleación y crecimiento bidimensional).

Los resultados del tratamiento térmico evidenciaron que la temperatura es el factor de control dominante, con un efecto más de tres veces superior al tiempo de residencia sobre el rendimiento másico. A 1600 °C se registró una pérdida de masa cercana al 12%, asociada a la eliminación de volátiles, mientras que a 800 °C se observaron rendimientos altos, superiores al 100%.

El análisis TGA evidenció principalmente transiciones asociadas a procesos de oxidación y fenómenos difusivos del oxígeno, reflejados en las variaciones de masa y en la aparición de diferentes etapas de reacción. Estos cambios térmicos y químicos fueron complementados con los resultados de espectroscopía Raman, que mostraron la evolución de la estructura carbonosa: una disminución relativa de los defectos (banda D) y un incremento en la intensidad de la banda G, lo que sugiere una reorganización hacia dominios de hibridación sp^2 .

Desde la perspectiva cinética, el ajuste con el modelo planteado confirmó un aumento significativo de la energía de activación, pasando de aproximadamente 145 kJ/mol en la muestra cruda a más de 190 kJ/mol en el carbonizado a 1600 °C. Este incremento refleja una menor reactividad frente a la oxidación como consecuencia del mayor grado de grafitización.

Los resultados demuestran que el recocido térmico transforma la estructura del carbón y esto también se ve reflejado en su reactividad. Aunque no se identificó un punto óptimo de operación en las condiciones evaluadas en cuanto al grado de ordenamiento presentado por los espectros Raman, los hallazgos ofrecen una base sólida para explorar rangos de tratamiento más amplios y orientar a que se aprovechen potencialmente las antracitas colombianas en

procesos energéticos y en aplicaciones de materiales donde la estabilidad térmica sea un requisito.

Palabras clave: Carbón antracita, termogravimetría, espectroscopía Raman, cinética de combustión, recocido térmico, energía de activación.

2. INTRODUCCIÓN

El carbón mineral es un combustible fósil, resultado de una serie de transformaciones geotérmicas sobre restos vegetales acumulados en lugares pantanosos, lagunas y deltas fluviales, principalmente durante el período carbonífero de la era primaria hace 359 millones de años (National Geographic, 2010). Debido a la gran variedad de especies vegetales, a las condiciones de tiempo, presión y temperatura del proceso de carbonización, este material presenta distintas formas en la naturaleza; establecidas en orden ascendente según su contenido de carbono y poder calorífico como turba, lignito, bituminoso, antracita y grafito (O’Keefe, J et al., 2013).

Según datos de la Agencia Nacional de Minería, la producción de carbón colombiano representa el 89,9% de la producción latinoamericana. Colombia, que es el quinto mayor exportador de carbón del mundo con bajo contenido en cenizas y menos emisiones de dióxido de azufre, es uno de los países con mayores reservas probadas de carbón antracita y bituminoso de América Latina, con una contribución del 52,9% (4.554 millones de toneladas) (Agencia Nacional de Minería, 2021).

Para aprovechar la disponibilidad del carbón mediante tecnologías de alta eficiencia, es necesario una caracterización detallada de sus propiedades. El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica ampliamente utilizada para estudiar la cinética de los procesos térmicos del carbón, gracias a su rapidez y bajo costo. Este método somete la muestra a degradación térmica en atmósferas controladas (oxidativa, reductora o inerte), simulando fenómenos como pérdida de masa, oxidación o transiciones de fase, lo que permite determinar reactividad, velocidades de reacción y parámetros termodinámicos (Guerrero et al., 2010). Además, el TGA ha sido aplicado en la industria agrícola para analizar residuos como bagazo de caña de azúcar o desechos de café, facilitando el diseño de calderas mejoradas para procesos de secado (Bonelli et al., 2002). Sin embargo, su utilidad se ve limitada en sistemas complejos con desvolatilizaciones superpuestas, reacciones secundarias o efectos catalíticos, requiriendo modelos matemáticos para interpretar los datos (Zapata et al., 2014).

Por otra parte, la espectroscopía Raman es una herramienta clave para caracterizar la estructura molecular de materiales carbonosos. Esta técnica se basa en la dispersión inelástica de la luz, detectando modos vibracionales de baja frecuencia que revelan la presencia de estructuras aromáticas (anillos de grafeno) y alifáticas (cadenas hidrocarbonadas) en el material (Negri et al., 2004). Estos datos permiten evaluar el grado de grafitización, la presencia de impurezas y

la estabilidad térmica del material, información crucial para aplicaciones en almacenamiento de energía o materiales compuestos (Jiang et al., 2019).

En este trabajo se describen los fenómenos presentes en el proceso de combustión de dos tipos de muestras de carbón: antracita crudo y recocido, por medio de microanálisis termogravimétricos (TGA), y análisis de espectroscopía Raman; ajustando los datos al modelo matemático de Fraser Suzuki y al método no isoconvencional de Coats-Redfern, con el fin de describir la descomposición cinética de estas muestras. Lo que considera esta información relevante en la búsqueda de alternativas económicas para la producción de compuestos tecnológicos y la industria carbonífera.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Antecedentes

El carbón mineral ha sido ampliamente estudiado por su importancia energética e industrial, particularmente en procesos termoquímicos como la combustión. Investigaciones como las de Cutimbo (2017) han demostrado que el tratamiento térmico modifica significativamente su estructura y reactividad, pudiendo generar materiales carbonosos con propiedades particulares. Sin embargo, persisten vacíos en la caracterización cinética detallada de estos procesos, especialmente en lo que respecta al efecto de variables como la temperatura de tratamiento sobre los parámetros cinéticos. Este trabajo se basa en el uso de técnicas como termogravimetría y espectroscopía Raman para analizar estas transformaciones, con el objetivo de establecer relaciones entre las condiciones de procesamiento y el comportamiento reactivo del material.

3.1.1 Tratamiento térmico de carbones

El tratamiento térmico de carbones induce modificaciones profundas en su estructura molecular y propiedades fisicoquímicas. Como demostraron Zhao et al. (2015) en su caracterización de briquetas de antracita, este proceso genera cambios significativos como la reducción de humedad, que incrementa el poder calorífico, y la descomposición de compuestos volátiles con liberación de gases (CH_4 , CO , CO_2). Estos hallazgos coinciden con lo reportado por Xiao et al. (2016) sobre el aumento del contenido de carbono fijo y la reorganización de estructuras aromáticas durante la pirólisis a altas temperaturas.

En el contexto colombiano, Barrera et al. (2014) evidenciaron que estos procesos varían significativamente según el tipo de carbón. Sus estudios en antracitas nacionales revelaron un comportamiento térmico particular debido a su bajo contenido volátil (<10%) y alto grado de metamorfismo, requiriendo condiciones específicas para optimizar su aprovechamiento energético, tal como señala el Plan Energético Nacional (UPME, 2022). Esta variabilidad resalta la importancia de los modelos cinéticos para comprender los mecanismos moleculares involucrados.

Las recomendaciones del Comité de Cinética del ICTAC (Koga et al., 2020) proporcionan el marco metodológico para analizar estos procesos complejos. Su enfoque permite determinar parámetros clave como energías de activación y mecanismos de reacción, particularmente

relevantes para carbones antracita donde, como señala la UPME (2022), existen vacíos de conocimiento sobre su comportamiento termoconversivo. Investigaciones recientes han avanzado en esta dirección: Xiao et al. (2016) caracterizaron la formación de estructuras carbonáceas intermedias durante la pirólisis, mientras que Zhao et al. (2015) cuantificaron los cambios texturales mediante técnicas avanzadas.

Este estudio busca profundizar en el entendimiento del proceso de combustión de un carbón de alto rango, tratado térmicamente en atmósfera inerte, mediante un análisis cinético detallado. Integra técnicas avanzadas de caracterización con los últimos desarrollos en modelado cinético. Los resultados obtenidos contribuirán a optimizar los procesos de tratamiento térmico para este recurso energético, alineándose con los objetivos de desarrollo tecnológico del sector energético nacional. Además, permitirán generar conocimiento específico sobre la formación de estructuras intermedias y su impacto en las propiedades finales del carbón tratado, abriendo nuevas posibilidades para su aprovechamiento industrial.

3.1.2 Estudios previos sobre cinética de combustión

En Colombia, el Grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón (GCTC) de la Universidad del Valle ha liderado investigaciones pioneras sobre el tratamiento térmico de carbones y su impacto en procesos de combustión. Las investigaciones han avanzado en la caracterización cinética de materiales carbonosos mediante análisis termogravimétrico. El estudio de Barraza-Burgos et al. (2015) en la Universidad del Valle sobre 'Thermogravimetric characteristics and kinetics of pyrolysis of coal blends' demostró la viabilidad de modelar parámetros cinéticos en mezclas de carbones, estableciendo correlaciones entre las condiciones de pirólisis y las energías de activación. Estos hallazgos se complementan con trabajos previos como el de Londoño-Amaya (2012), quien calculó parámetros cinéticos para pirólisis de asfáltenos de crudos pesados, evidenciando que la metodología de análisis térmico es transferible a diferentes matrices orgánicas. No obstante, persiste un vacío en la literatura local respecto al estudio específico de antracitas tratadas térmicamente, particularmente en la cuantificación de su comportamiento durante la combustión.

3.2 Carbón mineral

El carbón mineral es un tipo de combustible fósil que se originó a partir de la descomposición de restos vegetales que fueron enterrados durante un período de millones de años. Se trata de una roca sedimentaria de color negro que contiene una alta concentración de carbono, así como

también cantidades variables de otros elementos como hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno (León, 2006).

3.2.1 Caracterización del carbón: análisis próximo y último

El conocimiento de las propiedades químicas y físicas del carbón es estratégico para mejorar el rendimiento de los procesos energéticos. El análisis próximo y el análisis último son dos técnicas utilizadas para caracterizar muestras orgánicas como alimentos, biomasa, combustibles y otros materiales de origen biológico. El análisis próximo, también conocido como análisis de proximidad o análisis elemental, se utiliza para determinar la composición química aproximada de una muestra en términos de sus componentes principales. Estos componentes suelen incluir la humedad, las cenizas, la materia volátil y el carbono fijo. El análisis próximo se lleva a cabo en varias etapas, como el secado de la muestra para eliminar la humedad, la calcinación de las cenizas residuales para medir el contenido mineral o inorgánico, y la combustión de la materia volátil para determinar el contenido de carbono fijo. Esta técnica proporciona información importante sobre la composición general de la muestra y se utiliza en diversos campos, como la producción de alimentos, la evaluación de la calidad de los combustibles y la caracterización de la biomasa para fines energéticos.

Por otro lado, el análisis último, también conocido como análisis elemental completo o análisis elemental total, se realiza para determinar la composición química completa de la muestra, incluyendo todos los elementos presentes. Este análisis implica la medición precisa de los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y otros elementos presentes en la muestra. Se utilizan técnicas específicas, como la combustión en un entorno controlado y la detección de gases liberados, para obtener información detallada sobre la composición elemental de la muestra. El análisis último se utiliza en investigaciones químicas, evaluación de muestras ambientales y caracterización de materiales complejos (Becerra, 2014). Ambas técnicas empleadas para caracterizar y comprender las propiedades químicas de las muestras orgánicas.

3.2.2 Clasificación del carbón

Existen varios tipos principales de carbón mineral, entre los que se encuentran la antracita, el bituminoso y el sub-bituminoso. La antracita es considerada una de las formas más puras de carbón, ya que contiene el mayor porcentaje de carbono fijo. Por esta razón, es también la forma de carbón más energética. El carbón bituminoso es el tipo más común y se utiliza ampliamente en la generación de electricidad, así como en la producción de acero y otros

productos industriales. Por último, el carbón sub-bituminoso es una variedad intermedia que utiliza principalmente en la generación de electricidad y en la producción de coque (Zhang et al., 2025).

La norma ASTM clasifica el carbón en función de su calidad y aplicaciones. Para los carbones de alta calidad, la clasificación se basa en el porcentaje de carbono fijo y de materia volátil. Para el resto de los carbones, la clasificación se basa en el poder calorífico superior como se puede ver en la **Tabla 1** (Zapata et al., 2014).

Tabla 1. Clasificación del carbón según ASTM.

Categoría	Subcategoría	% Materia volátil (en base seca y libre de ceniza)	% Carbono fijo (en base seca y libre de ceniza)	Poder Calorífico Superior, (MJ/kg)
Antracita	Meta-Antracita	< 2	> 98	-
	Antracita	2 a 8	92 a 98	-
	Semi-Antracita	8 a 14	86 a 92	-
Bituminoso	Bajo nivel volátil	14 a 22	78 a 86	-
	Medio nivel volátil	22 a 31	69 a 78	-
	Alto nivel volátil A	> 31	< 69	> 32.6
	Alto nivel volátil B	-	-	30.2 a 32.6
	Alto nivel volátil C	-	-	26.7 a 30.2
	Sub-Bituminoso A	-	-	24.4 a 26.7
	Sub-Bituminoso B	-	-	19.3 a 22.1
Sub-Bituminoso	Sub-Bituminoso C	-	-	22.1 a 24.4
Lignito	Lignito A	-	-	14.6 a 19.3
	Lignito B	-	-	< 14.6

Aunque la clasificación del carbón basada en su contenido de materia volátil, carbono fijo y poder calorífico permite una selección inicial para procesos de combustión, esta no proporciona información sobre la disposición molecular de las estructuras orgánicas en su matriz compleja y amorfa. Investigaciones recientes han puesto de manifiesto que el comportamiento de combustión del carbón no se explica únicamente por los valores derivados del análisis próximo, sino que guarda una relación con aspectos estructurales de mayor profundidad, entre ellos la aromaticidad, la longitud de las cadenas alifáticas y el grado de orden interno (Qiu et al., 2022). En consecuencia, se hace necesario recurrir a técnicas de caracterización más avanzadas, capaces de superar las limitaciones de los análisis convencionales.

La **Figura 1** presenta la estructura molecular de un carbón, caracterizada mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN en estado sólido (CP/MAS), donde se observan núcleos aromáticos unidos mediante puentes alifáticos y grupos funcionales oxigenados (Hambly, Fletcher et al., 1998). Este modelo estructural, pese a su carácter simplificado, ha sido

corroborado experimentalmente mediante técnicas como ^{13}C -RMN, FTIR y difracción de rayos X. Yan et al. (2020) confirmaron que carbones de rango bajo a medio presentan sistemas aromáticos condensados, acompañados de cadenas alifáticas y grupos funcionales como carboxilos y fenoles, cuya disposición incide directamente en su comportamiento durante la combustión. La cuantificación de estos rasgos estructurales mediante espectroscopías avanzadas puede predecir los patrones de descomposición térmica y la emisión de compuestos volátiles.

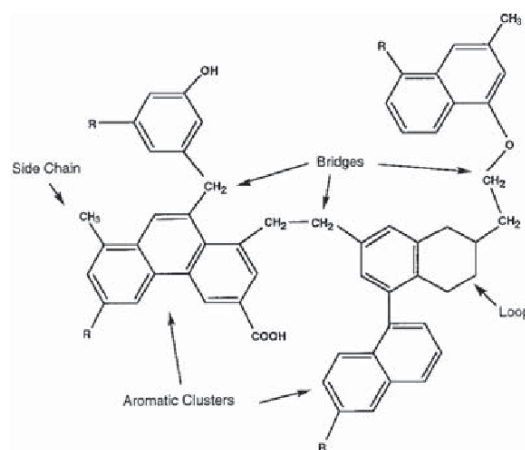


Figura 1. Representación teórica de grupos funcionales de una molécula de carbono (Yan et al, 2020)

3.3 Combustión de carbón

El carbón representa un recurso energético de amplia distribución global, cuyo aprovechamiento eficiente requiere comprender los mecanismos involucrados en su oxidación térmica. Este proceso se ve afectado por múltiples factores, entre los que destacan el tipo de carbón, el tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento, la temperatura de reacción, la reactividad intrínseca del material carbonizado y las propiedades texturales del mismo (Speight, 2019).

La composición orgánica del carbón permite predecir propiedades tecnológicas y su comportamiento durante la combustión. En consecuencia, la liptinita, con alto contenido de materia volátil y baja aromaticidad, favorece la aparición de una flama estable; la vitrinita, que es el maceral predominante, participa activamente en la combustión; mientras que la inertinita disminuye la reactividad al ser más inerte. Adicionalmente, algunos elementos de la composición inorgánica como calcio y potasio actúan como catalizadores inherentes en la gasificación con atmósfera oxidativa, siendo el potasio y sus sales los de mayor actividad reportada (Cutimbo, 2017).

El proceso de combustión ocurre en tres etapas principales que pueden desarrollarse en paralelo o en secuencia: (i) liberación de humedad, (ii) pirólisis y combustión de volátiles, y (iii) gasificación u oxidación del residuo sólido carbonoso (Dwivedi et al., 2021).

3.3.1 Pirólisis y combustión de volátiles

Las reacciones de pirólisis implican la descomposición térmica del carbón en el rango de 300–550 °C, produciendo tres fracciones principales: (i) carbonizado (residuo sólido no destilable), (ii) alquitranes (líquidos destilables con estructuras superiores a C6), y (iii) gases livianos. Durante este proceso, la macromolécula carbonosa se fractura en radicales libres que generan especies hidrocarbonadas de bajo peso molecular, las cuales constituyen la materia volátil (Ju et al., 2021).

La combustión de los volátiles ocurre a través de reacciones homogéneas gas–gas y representa entre el 70 % y 80 % del calor total liberado. Este calor retroalimenta la partícula, promoviendo mayor desvolatilización mediante reacciones heterogéneas sólido–gas. La composición y proporción de los productos de pirólisis dependen del tipo de carbón, la velocidad de calentamiento, la presión y la temperatura final alcanzada (Hower et al., 2022).

3.3.2 Combustión del carbonizado

La oxidación del carbonizado constituye la etapa más lenta y determinante en la combustión de carbón. Su estructura porosa y el área superficial interna controlan la accesibilidad del oxígeno, influyendo directamente en los procesos de gasificación y combustión. Durante la desvolatilización, la liberación de compuestos a través de los poros incrementa el área superficial, especialmente la de los microporos (Cutimbo, 2017).

La velocidad de oxidación está controlada por la cinética de reacción, por la transferencia de masa, o por la combinación de ambas, dependiendo de la temperatura, el tamaño de partícula y la porosidad. Aunque se ha llevado a cabo numerosas investigaciones, la oxidación del carbonizado sigue sin comprenderse plenamente debido a la complejidad de sus mecanismos de reacción (Saha & Dally, 2022; Niksa, 2022).

Generalmente se distinguen tres regímenes: (i) control cinético a bajas temperaturas o partículas finas, (ii) régimen mixto donde coexisten reacciones químicas y difusión intraparticular, y (iii) control difusivo a altas temperaturas, donde el oxígeno reacciona de

forma casi instantánea en la superficie del carbón (Gómez, 2010). Estos regímenes se ilustran en la **Figura 2**, que muestra las diferentes zonas de la combustión del carbón.

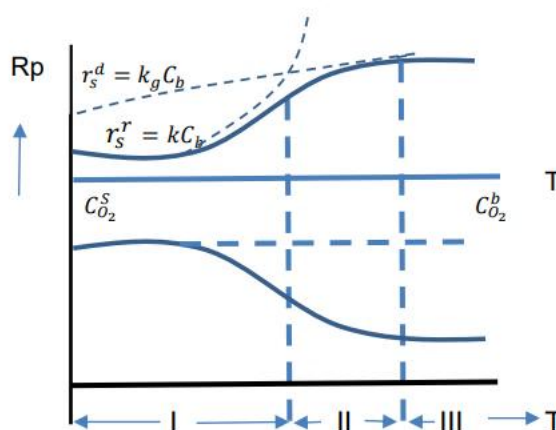


Figura 2. Zonas de la combustión del carbón. $r_s^r = kc_b$ corresponde a la velocidad controlada por reacción química y $r_s^d = k_g c_b$ a la velocidad controlada por difusión de oxígeno. La curva muestra la transición entre los regímenes cinético (I), mixto (II) y difusivo (III) (Cutimbo, 2017).

3.4 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para medir los cambios de masa de una muestra con relación al tiempo o la temperatura. En un análisis TGA convencional, se coloca la muestra en un horno y se somete a un programa de calentamiento controlado. A medida que se incrementa la temperatura, se registra de manera continua la pérdida o ganancia de masa de la muestra; utilizando un equipo como el que se muestra en la **Figura 3**.

Tiene aplicaciones en campos como la química, la ciencia de materiales y el análisis térmico, entre otros. Proporciona información valiosa sobre la estabilidad térmica de la muestra, la descomposición de compuestos, la desorción de gases y la oxidación. Además, se utiliza para determinar la composición de muestras complejas, como polímeros, alimentos, combustibles y productos farmacéuticos. A menudo se combina con otros métodos analíticos, como la espectroscopía infrarroja o la espectrometría de masas, para obtener información adicional acerca de los cambios químicos y físicos que ocurren durante el calentamiento de la muestra. Esto permite llevar a cabo un análisis más completo y lograr una mejor comprensión de las propiedades y el comportamiento del material en cuestión (Guerrero et al., 2010).

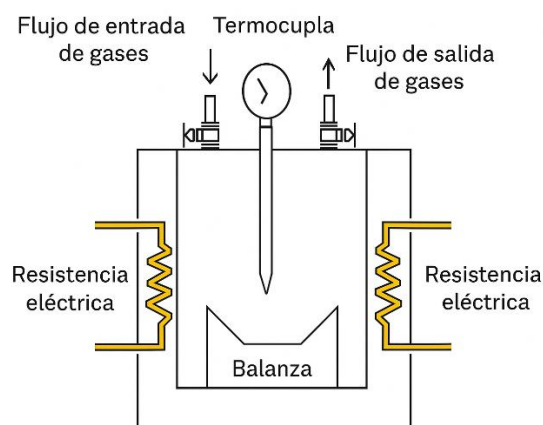


Figura 3. Equipo de análisis termogravimétrico (Buitrago & Ovalle, 2018).

3.5 Reactividad y modelos de reacción

El análisis termogravimétrico (TGA) se usa para evaluar la reactividad del carbón durante la combustión, simulando condiciones de lecho fijo en atmósferas oxidantes. Mediante los programas de calentamiento controlado (isotérmico o no isotérmico) se estima parámetros cinéticos asociados a las reacciones de descomposición. Al derivar los datos suministrados por el programa se generan curvas de termogravimetría diferencial (DTG), que identifican etapas de reacción y facilitan la comparación de rendimiento entre combustibles (Rojas & Barraza, 2009), lo que permite desarrollar modelos cinéticos precisos.

En este contexto, la etapa limitante en la combustión es la reacción de los carbonizados, debido a su influencia directa sobre la velocidad global de combustión (Bai et al., 2016). La **Figura 4** ilustra de manera esquemática el sistema de combustión, en el cual la muestra interactúa con el flujo de gases oxidantes, lo que permite comprender cómo factores como la presión parcial de oxígeno, la porosidad y el tamaño de partícula condicionan la transferencia de masa y la cinética de reacción (Cutimbo, 2017). La velocidad aparente de reacción puede expresarse como función del orden de reacción con respecto al oxígeno, la energía de activación, la constante de los gases y la temperatura, mientras que los fenómenos difusivos y estructurales de la partícula deben considerarse en la formulación del modelo cinético (Picheau et al., 2022).

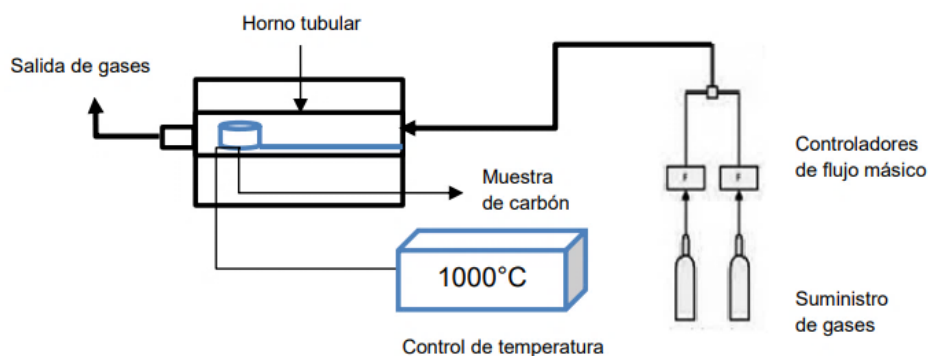


Figura 4. Esquema del sistema de combustión. (Cutimbo, 2017).

Sin embargo, la complejidad de los fenómenos involucrados en la combustión del carbonizado ha llevado a autores como Gao et al. (2010), Tas & Yürüm (2011) y Zhou et al. (2014) ha proponer aproximaciones simplificadas. Una de las más comunes consiste en describir el proceso de combustión como una reacción de primer orden, lo cual resulta válido bajo condiciones de exceso de aire y bajas cantidades de muestra en el TGA, reduciendo así los efectos de transferencia de masa y calor (Picheu et al., 2022; Walker et al., 1959).

En paralelo, el desarrollo de modelos de reacción ha buscado representar matemáticamente las trayectorias químicas de descomposición. Aunque en procesos como la combustión no existe un mecanismo estándar que abarque toda su complejidad, se han planteado diferentes enfoques que permiten una primera aproximación a los mecanismos globales (Rojas, Barraza, & Barranco, 2008). Estos modelos se agrupan en tres categorías principales: (i) modelos globales de reacción simple, (ii) modelos de reacciones múltiples y (iii) modelos semiglobales. Este último es uno de los más utilizados en el estudio de la combustión de carbono, ya que asocia los picos característicos de los termogramas con la descomposición de compuestos predominantes como materia volátil, carbono fijo, y compuestos minerales inorgánicos. A pesar de las limitaciones derivadas de la variabilidad composicional de cada materia prima, el modelo semiglobal sigue siendo ampliamente empleado por su capacidad de ajustar y describir de manera adecuada la mayor parte de los fenómenos observados experimentalmente (Buitrago & Ovalle, 2018; Picheu et al., 2022).

3.6 Análisis cinético

El modelado del proceso de combustión admite múltiples enfoques, siendo el modelo empírico de cinética global el más elemental. Este método utiliza la ecuación de Arrhenius para correlacionar las velocidades de pérdida de masa con la temperatura, basándose en datos

experimentales obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA). La expresión fundamental para la descomposición de un sólido (Wang et al., 2011) se define como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.1)$$

Donde,

α es el grado de conversión, que cuantifica la fracción de muestra descompuesta en el tiempo t , y se calcula como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3.2)$$

Donde m_0 es la masa inicial, m_f masa final y m es la masa en un tiempo t .

$f(\alpha)$: función dependiente del mecanismo de reacción, que refleja la modelización fisicoquímica del proceso.

$k(T)$: constante de velocidad a una temperatura T , regida por la relación de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

Donde,

E_a : energía de activación ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A : factor pre-exponencial (s^{-1})

R : constante universal de los gases ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : temperatura absoluta (K).

Sustituyendo la **Ecuación 3.3** en la **Ecuación 3.1**, se obtiene la forma integral:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

Esta ecuación permite determinar los parámetros cinéticos (E_a , A) mediante ajuste de datos experimentales, sin embargo, $f(\alpha)$ puede expresarse dependiendo del modelo de reacción. En condiciones no isotérmicas se usa un calentamiento lineal descrito por:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.5)$$

Donde,

T_0 : temperatura inicial (K)

β : velocidad de calentamiento (K·s⁻¹)

t : tiempo (s).

La **Ecuación 3.4** puede extenderse para representar datos no isotérmicos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = f(\alpha) \cdot A e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (3.6)$$

Esta ecuación representa la forma diferencial de un modelo no isotérmico. La forma integral de la Ecuación 3.6 es:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (3.7)$$

Reemplazando $\frac{Ea}{RT}$ por x , la Ecuación 3.7 se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{Ea \cdot A}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{Ea \cdot A}{\beta R} p(x) \quad (3.8)$$

Dado que $p(x)$ no posee una solución analítica, se emplean métodos de aproximación, tanto isoconversionales como no isoconversionales para su evaluación. Estos métodos se basan en el principio isoconversional, el cual establece que la velocidad de reacción a un grado de conversión específico depende únicamente de la temperatura; por eso se conocen como métodos libres de modelos (An & Guo, 2022).

3.6.1 Deconvolución de picos: Modelo Fraser-Suzuki

Cuando la reacción es heterogénea, es necesario emplear métodos alternativos, como los métodos isoconversionales, de manera individualizada a cada uno de los componentes que participan en la reacción global. La separación de los distintos compuestos que integran la reacción total se denomina proceso de deconvolución. Este procedimiento puede llevarse a cabo mediante funciones de distribución probabilística, como las de Weibull o Gauss, no obstante, la función de Fraser-Suzuki ha despertado un interés creciente debido a su asimetría y versatilidad operativa (Suárez, 2016).

La **ecuación 3.9** corresponde a la función Fraser-Suzuki, una regresión no lineal cuyos parámetros a , s , r y σ ajustan respectivamente la amplitud, la asimetría, factor de forma y el ancho de la curva de la función. Esta función describe una propiedad termo física como masa o calor, en función de la temperatura (Svoboda & Málek, 2014).

$$\frac{dy}{dT} = a \cdot e^{\left[-\ln(2) \cdot \left(\frac{\ln\left(1+2s\frac{T-r}{\sigma}\right)}{s} \right)^2 \right]} \quad (3.9)$$

Mediante este enfoque es posible analizar cada componente de forma independiente y estudiar su perfil de descomposición mediante la integración de la función bajo condiciones iniciales previamente calculadas. Estas condiciones se establecen a partir de las temperaturas iniciales de descomposición, las cuales pueden identificarse en la curva DTG. La integral de la función Fraser-Suzuki con respecto a la temperatura (**ecuación 3.10**) tiene la forma $e^{[-a(x-b)^2]}$, que no tiene solución en términos de funciones elementales, por lo que se resuelve en términos de la función error (erf) o también llamada primitiva gaussiana (**ecuación 3.11**).

$$y(T) = \int a \cdot e^{\left[-\ln(2) \cdot \left(\frac{\ln\left(1+2s\frac{T-r}{\sigma}\right)}{s} \right)^2 \right]} dT \quad (3.10)$$

$$y(T) = \frac{a\sigma\sqrt{\pi}}{2s\sqrt{\ln(2)}} \cdot \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\ln(2)}}{s} \ln \left(1 + 2s \frac{T-r}{\sigma} \right) \right) \right] + C \quad (3.11)$$

Donde C es la constante de integración.

3.6.2 Método integral de Coats-Redfern

El método de Coats-Redfern, de tipo integral no isoconversional, aproxima la función $p(x)$ mediante un desarrollo en serie de Taylor; eligiendo un modelo de reacción para procesos no isotérmicos, según la ICTAC (Cutimbo, 2017)., el $f(\alpha)$ se puede expresar como:

$$f(\alpha) = n * (1 - \alpha) * (-\operatorname{Log}[1 - \alpha])^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.12)$$

Donde n corresponde al orden de reacción. Al integrar la expresión anterior, es necesario incorporar las condiciones iniciales del proceso, las cuales, al igual que en la etapa de deconvolución, resultan específicas para cada pseudocomponente. De esta forma, se obtiene la siguiente relación:

$$\int \frac{1}{n*(1-\alpha)*(-\text{Log}[1-\alpha])^{\frac{n-1}{n}}} d\alpha = \int A * e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (3.13)$$

La resolución de la ecuación diferencial es:

$$\alpha[T] = 1 - e^{\left(\frac{(-1)^{-1/n} A e^{\frac{Ea}{RT}}}{\beta} + \frac{C[1]}{n} + \frac{(-1)^{-1/n} A E a \text{ExpIntegralEi}\left[-\frac{Ea}{RT}\right]}{R\beta} \right)^n} \quad (3.14)$$

La solución se presenta en su forma general, por lo que incluye la constante $c1$, que representa la condición inicial de cada ecuación. Para obtener la solución particular correspondiente, debe sustituirse el valor específico de dicha condición en cada caso.

3.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman constituye una herramienta fundamental para el estudio de materiales carbonosos, pues permite explorar sus modos vibracionales y rotacionales, proporcionando información directa sobre la estructura y el grado de orden. En el rango de 1000 a 1800 cm^{-1} se localizan las señales de primer orden, donde aparecen las bandas más representativas de estos sistemas. La banda D, ubicada alrededor de 1350 cm^{-1} , se asocia a defectos estructurales y a la presencia de bordes en las láminas de carbono, mientras que la banda G, próxima a 1580 cm^{-1} , refleja la vibración de enlaces C=C en dominios grafiticos ordenados (Ferrari & Robertson, 2004; Guo et al., 2022). La relación entre ambas constituye uno de los parámetros más empleados para inferir el grado de desorden y aromaticidad de un carbón.

Dado el carácter estadístico del proceso Raman bifotónico, los espectros suelen analizarse mediante deconvolución, técnica que consiste en ajustar varias funciones de distribución a los datos experimentales, como se muestra en la **Figura 5**. Generalmente se emplean funciones Gaussianas o Lorentzianas, lo que permite descomponer las contribuciones superpuestas y vincular características estructurales de la muestra con los parámetros obtenidos en el ajuste (Tagliaferro et al., 2020; Guo et al., 2022). En este estudio se utilizaron funciones Lorentzianas, debido a que representan de manera más adecuada la morfología de las señales Raman. Su expresión matemática se presenta en la Ecuación (3.15):

$$y = \frac{2A*w}{\pi(4*(x-xc)^2+w^2)} \quad (3.15)$$

donde A corresponde al área bajo la curva, w al ancho a media altura y xc a la posición central de la banda.

A frecuencias superiores, entre 2200 y 3400 cm^{-1} , se encuentran señales de segundo orden vinculadas a sobretonos y combinaciones de modos vibracionales. Estas contribuciones, generalmente asociadas con interacciones entre capas de grafito y con procesos de apilamiento de dominios aromáticos, aportan información adicional sobre el avance de la grafitización y la evolución estructural en función del tratamiento térmico (Schuepfer et al., 2020; Thapliyal et al., 2022).

En el marco del análisis cinético de la combustión, el Raman ofrece un valor añadido al relacionar los cambios estructurales con la reactividad frente a atmósferas oxidantes. Variaciones en la intensidad relativa de las bandas D y G, junto con la evolución de los sobretonos de segundo orden, permiten inferir la disponibilidad de sitios activos y la facilidad de oxidación del material. De este modo, la espectroscopía Raman actúa como puente entre la caracterización estructural a escala microscópica y el comportamiento macroscópico medido mediante termogravimetría, contribuyendo a explicar la evolución de parámetros cinéticos en antracitas sometidas a recocido térmico.

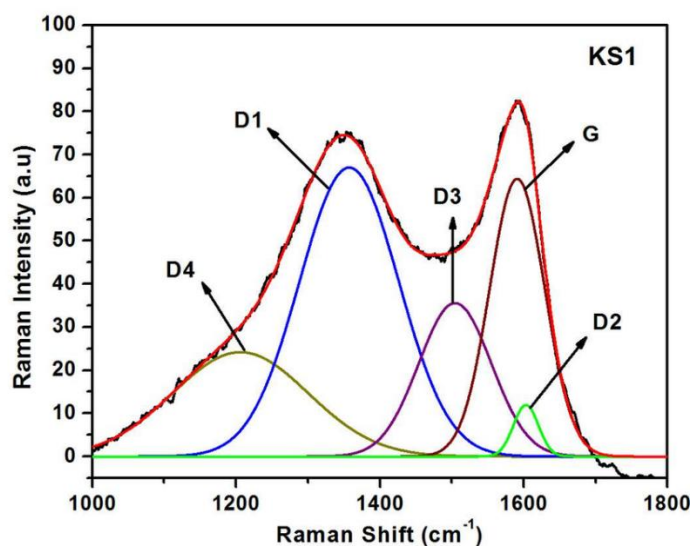


Figura 5. Deconvolución Espectro Raman de primer orden. (Ghosh et al., 2016).

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento cinético de la combustión de un carbón antracita colombiano crudo y tratado térmicamente.

4.2 Objetivos específicos

- Determinar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento del recocido térmico.
- Establecer el efecto de la temperatura sobre la presencia de pseudomateriales en el recocido térmico en un carbón antracita.
- Definir los parámetros cinéticos de la combustión de un carbón antracita colombiano crudo y tratado térmicamente.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Análisis próximo y último

Para la caracterización del carbón antracita, se llevaron a cabo ensayos de análisis próximo mediante un analizador termogravimétrico modelo TGA 701 S4C LECO, del cual se determinaron: la humedad, el contenido de materia volátil, las cenizas y el carbono fijo, conforme a los procedimientos estandarizados en las normas ASTM D3173 (ASTM Standards, 2021-1), D3175 (ASTM Standards, 2020), D3174 (ASTM Standards, 2018) y D3172 (ASTM Standards, 2015), respectivamente. La composición elemental se realizó en un analizador CHN 828 MC LECO para el carbono, hidrógeno y nitrógeno, y en un analizador CS 844MC LECO para el azufre; siguiendo las normas ASTM D5373 (ASTM Standards, 2021-2) y ASTM D4239 (ASTM Standards, 2017). Además, se empleó fluorescencia de rayos X para caracterizar los elementos mayores presentes en las cenizas. El tamaño de los carbones es inferior a 250 μm (pasante de malla Tyler 60).

5.2 Tratamiento térmico

Para el tratamiento térmico se realizó un diseño experimental 2^2 con repetibilidad y 2 puntos centrales. Se sometió cada muestra a un proceso de tratamiento térmico en pirólisis durante todas las corridas, realizando un proceso por lotes donde las muestras se dispusieron en crisoles de dióxido de magnesio. Se usó el horno de alta temperatura Nabertherm GmbH, ubicado en el laboratorio del Grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón. Se realizó un diseño factorial 2^2 (T: 800/1600 °C; t: 30/150 min) con punto central (1200 °C; 90 min) como se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Diseño experimental.

Corrida	Tiempo de residencia (min)	Temperatura de recocido (°C)
1	150	800
2	30	800
3*	90	1200
4	30	1600
5	150	1600

* punto central con dos corridas

A partir de estos experimentos se determinaron los rendimientos masicos en base seca y libre de ceniza por diferencia de pesos para cada punto experimental y se realizó un análisis de

varianza teniendo en cuenta la materia volátil de cada muestra de carbón para determinar la influencia de las variables manejadas en el proceso experimental (temperatura y tiempo de residencia).

La **Figura 6** muestra el balance de materia en el proceso de carbonización, que permite evaluar el rendimiento global (%R) y en base seca libre de materia volátil y ceniza (%R_{BSLCMV}). El rendimiento global se calcula como la relación entre el peso inicial (m_i) y final del material (m_f), mientras que el rendimiento en base seca libre de materia volátil y ceniza se obtiene al comparar la cantidad de carbono fijo que permanece después del proceso (m_{Fcf}) con el carbono fijo original del carbón crudo (m_{Fci}). Considerando que la materia volátil (m_{Vmi}) y el agua (m_{Hi}) no están presentes en la masa final, esta se compone únicamente de cenizas (m_{Asi}) y carbono fijo (m_{Fcf}); y a pesar de que las cenizas puedan ganar o perder peso debido a reacciones con oxígeno, las especies principales que componen las cenizas, óxidos de silicio, de aluminio y de hierro (**Tabla 4**), no suelen reaccionar con el oxígeno (Li et al., 2024; Ascensão et al., 2022), por lo que, para el cálculo se puede aproximar a un valor constante.

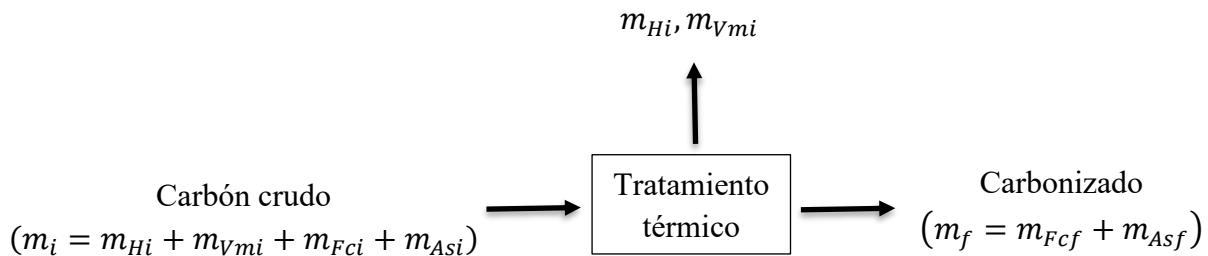


Figura 6. Gráfico de proceso para las muestras tratadas por pirólisis.

$$m_i = m_{Hi} + m_{Vmi} + m_{Fci} + m_{Asi} \quad (5.1)$$

$$m_f = m_{Fcf} + m_{Asf} \quad (5.2)$$

$$m_{Asi} = m_{Asf} \quad (5.3)$$

$$\%R = 100 * \frac{m_f}{m_i} \quad (5.4)$$

$$\%R_{BSLCMV} = 100 * \frac{m_{Fcf}}{m_{Fci}} \quad (5.5)$$

$$\%R_{BSLCMV} = 100 * \frac{m_f - m_{Asf}}{m_{Fci}} \quad (5.6)$$

$$\%R_{BSLCMV} = 100 * \frac{m_f - m_{Asi}}{m_{Fci}} \quad (5.7)$$

Con el fin de identificar las condiciones de operación que optimizan dicho rendimiento, se efectuó un análisis de varianza (ANOVA) y la construcción de una superficie de respuesta para las muestras de carbón. Para ello se implementó un algoritmo en MATLAB (**Anexo 10.2**), basado en un modelo de regresión lineal con términos de interacción. Las variables independientes consideradas fueron la temperatura de operación (ξ_1) y el tiempo de residencia (ξ_2), normalizadas según los valores de referencia presentados en la **Tabla 3** y las **ecuaciones 5.8-5.10**.

Tabla 3. Variables experimentales.

Variable	Factor	Unidad de medida
x1	Temperatura (ξ_1)	°C
x2	Tiempo (ξ_2)	Min

$$x_1 = \left(\frac{\xi_1 - 1200}{400} \right) \quad (5.8)$$

$$x_2 = \left(\frac{\xi_2 - 90}{60} \right) \quad (5.9)$$

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_{12}x_1x_2 \quad (5.10)$$

5.3 Espectroscopía Raman

Previo al análisis las muestras fueron pesadas y compactadas en el porta muestras del equipo. Cada muestra se analizó en un Espectrofotómetro Raman Thermo Scientific, modelo DXR Smart Raman, a una intensidad laser de 532 nm.

5.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El equipo utilizado para este análisis fue un TGA/DSC marca Binder. Las muestras se pesaron entre 1 mg y 2 mg, dependiendo de la densidad de la muestra. Para determinar la composición de los carbonizados obtenidos, se realizó un balance de masa considerando que los ensayos termogravimétricos se efectuaron en atmósfera de aire. Es importante destacar que el análisis TGA se llevó a cabo sin flujo de gas controlado, es decir, en condiciones de aire estático dentro del horno del equipo en un rango de temperatura desde 30°C - 900°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min.

Esta configuración experimental implica que la oxidación del material ocurrió principalmente con el oxígeno presente inicialmente en la cámara del equipo, con un intercambio limitado con el ambiente exterior durante el calentamiento. Bajo estas condiciones, es posible observar la degradación térmica en presencia de oxígeno, aunque no corresponde a un régimen de flujo oxidante continuo como el típicamente empleado en estudios cinéticos convencionales.

Considerando esta particularidad experimental, los balances de masa se plantearon teniendo en cuenta las pérdidas asociadas tanto a la descomposición térmica residual como a la oxidación parcial del residuo carbonoso. Las ecuaciones correspondientes se fundamentan en el esquema presentado en la **Figura 7**.

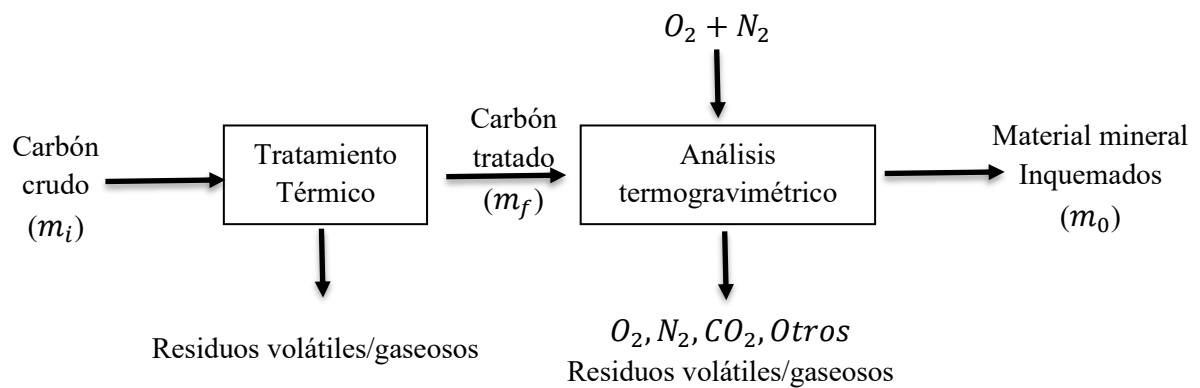


Figura 7. Esquema de proceso para las muestras carbonizadas y analizadas por termogravimetría.

Para profundizar en el estudio de los procesos oxidativos en los termogramas, se requiere un procesamiento matemático basado en la derivación de la curva de peso. Este enfoque permite cuantificar visualmente la velocidad de oxidación y discriminar entre los distintos mecanismos reaccionales involucrados. Adicionalmente, esta técnica posibilita la detección de pseudocomponentes mediante el análisis de los máximos en las curvas derivadas (Banash, 2021).

El fundamento matemático del análisis termogravimétrico derivativo (DTG) se expresa en la **ecuación 5.11**, donde dW/dT representa la velocidad de cambio de masa (W) en función de la temperatura (T); β corresponde a la velocidad de calentamiento definida experimentalmente; y $f(T, W)$ es una función dependiente de la temperatura y masa muestral, típicamente modelada como el producto entre una expresión de Arrhenius y una función empírica ajustada a los datos.

$$\frac{dW}{dT} = \frac{1}{\beta} * f(T, W) \quad (5.11)$$

La **ecuación 5.11**, empleada tradicionalmente en análisis cinéticos, se utilizó en este trabajo para generar las curvas derivativas dW/dT e identificar el pico máximo de degradación $(dW/dT)_{max}$ y los puntos térmicos de oxidación (T_i y T_f).

5.4.1 Análisis Cinético de la Oxidación

Con el propósito de determinar los parámetros cinéticos que gobiernan los procesos de oxidación de las muestras carbonizadas, se procesaron los datos termogravimétricos empleando un algoritmo desarrollado en MATLAB R2025a (**Anexo 10.3**). El procedimiento consideró dos etapas principales: (i) la descomposición de la curva de velocidad de reacción (DTGA) en pseudocomponentes y (ii) la aplicación del método integral de Coats-Redfern, bajo el supuesto de un modelo de nucleación tipo Avrami-Erofeev (A2).

5.4.1.1 Descomposición de la curva DTGA en pseudocomponentes: Deconvolución mediante la función Fraser-Suzuki

La curva derivada de conversión (DTG) se modeló como la suma de procesos elementales, representados por la función Fraser-Suzuki (**Ecuación 3.9**). Cada pseudocomponente se ajustó de manera independiente y el modelo global de la curva DTG se obtuvo como la suma de estos términos (**Ecuación 3.11**).

El área bajo cada pseudocomponente se calculó mediante integración numérica, lo cual permitió determinar la contribución másica relativa de cada proceso de descomposición.

5.4.1.2 Determinación de parámetros cinéticos por el método de Coats-Redfern

El comportamiento cinético se evaluó utilizando la expresión diferencial general de velocidad (**Ecuación 3.1**) junto con la ley de Arrhenius (**Ecuación 3.3**). Para condiciones no isotérmicas, se consideró la relación presentada en la **Ecuación 3.6**, cuya resolución integral fue linealizada según el método de Coats-Redfern (**Ecuaciones 3.12–3.14**).

En este estudio se adoptó el modelo A2 (nucleación y crecimiento bidimensional), cuya función cinética es:

$$f(\alpha) = 2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}} \quad (5.12)$$

Esta expresión se implementó en el código de MATLAB para el cálculo de energías de activación (**Anexo 10.3**) para linealizar la ecuación de Coats-Redfern y ajustar los datos

experimentales. A partir de la pendiente y el intercepto de la recta obtenida, se calcularon la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A), valores que describen la cinética del proceso de combustión bajo las condiciones estudiadas.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Caracterización del carbón crudo

La **tabla 4** muestra el análisis próximo, último y de cenizas de un carbón proveniente de Cundinamarca, Yacopí (mina colombiana), el cual fue caracterizado por el Servicio Geológico Colombiano, en Bogotá.

Tabla 4. Análisis próximo, último y de cenizas de la muestra de carbón crudo de Cundinamarca, Yacopí.

Porcentaje masico (%p/p)					
Análisis próximo	Humedad residual (% <i>Hi</i>)	Ceniza (% <i>Asi</i>)	Materia volátil (% <i>Vmi</i>)	Carbono fijo (% <i>Fci</i>)	
	3.44	9.57	3.21	83.78	
Análisis último	C	H	N	S	O*
	84.46	1.01	0.80	0.64	0.09
Análisis de cenizas	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
	57.90	1.17	17.92	12.80	2.23

* calculado por diferencia

El carbón proveniente de Yacopí, Cundinamarca, se caracteriza por un alto contenido de carbono fijo y una baja proporción de humedad y materia volátil, lo que es indicativo de un elevado grado de carbonificación y una buena estabilidad estructural frente a tratamientos térmicos. El análisis próximo muestra una humedad residual de 3,44 % p/p, una materia volátil de 3,21 % p/p, un contenido de ceniza de 9,57 % p/p y un carbono fijo de 83,78 % p/p. La combinación de bajos contenidos de humedad y volátiles sugiere que, durante los procesos de secado y calentamiento, la pérdida de masa asociada a evaporación y descomposición inicial es limitada, favoreciendo una mayor estabilidad del material durante las etapas tempranas del tratamiento térmico.

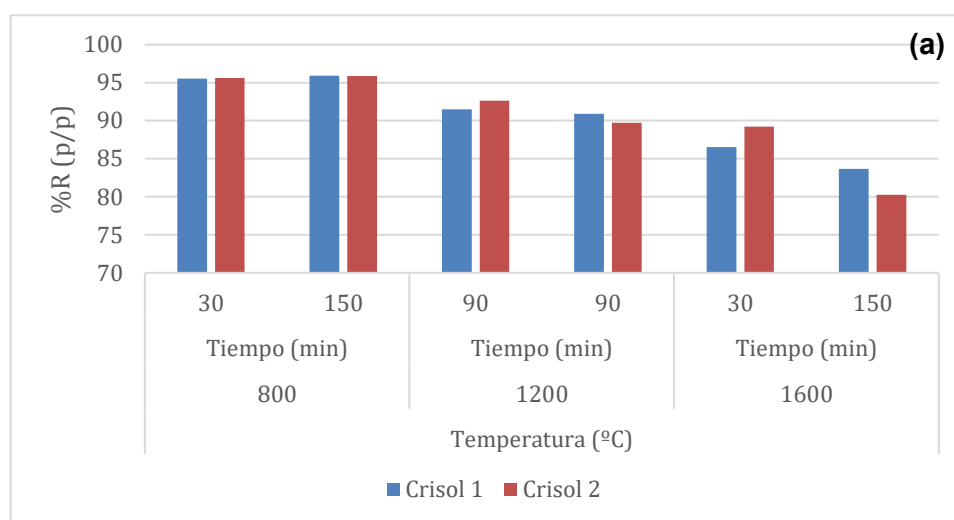
El análisis último confirma la naturaleza de alto rango del carbón, con un contenido de carbono elemental de 84,46 % p/p y valores bajos de hidrógeno (1,01 % p/p), nitrógeno (0,80 % p/p), azufre (0,64 % p/p) y oxígeno calculado por diferencia (0,09 % p/p). Esta composición refleja una matriz carbonosa dominada por estructuras aromáticas altamente condensadas, característica de carbones con elevado grado de carbonificación.

En cuanto a la fracción mineral, la ceniza, presenta una composición dominada por SiO_2 (57,90 % p/p) y Al_2O_3 (17,92 % p/p), acompañada de una proporción significativa de Fe_2O_3 (12,80 % p/p) y menores contenidos de CaO (2,23 % p/p) y TiO_2 (1,17 % p/p). Esta composición sugiere una matriz de ceniza de naturaleza principalmente aluminosilicática, térmicamente estable, que puede influir en el comportamiento del carbón durante los tratamientos térmicos. En conjunto, las características del carbón de Yacopí lo posicionan como un material adecuado para estudios de carbonización y tratamientos térmicos de alta temperatura, donde se busca analizar la evolución estructural sin una degradación química prematura.

6.2 Obtención de carbonizados

6.2.1 Rendimientos máxicos de carbonizados

Utilizando las tres temperaturas de carbonización y los tres tiempos de residencia, la **Figura 8** muestra los rendimientos de materia volátil y base seca libre de cenizas).



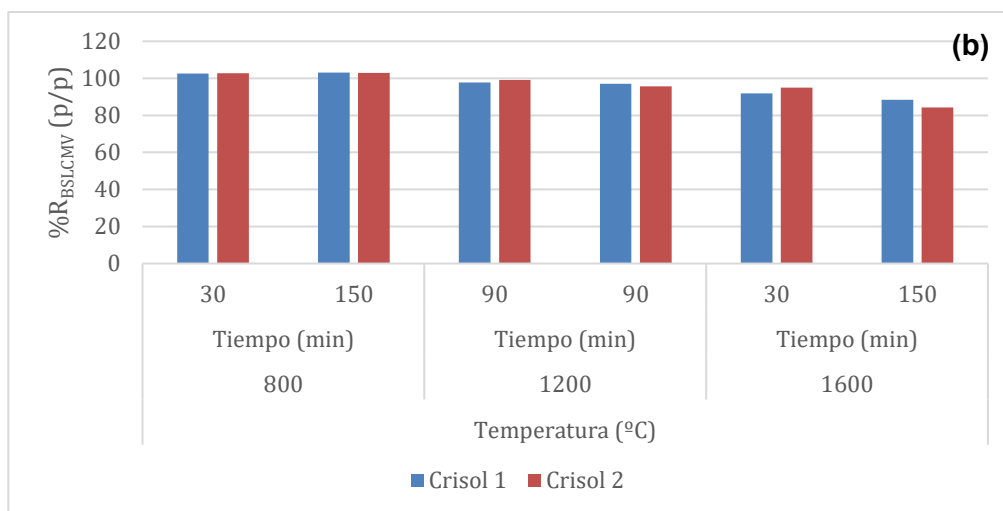


Figura 8. Rendimiento másico de los carbonizados (a) global y (b) base seca libre de cenizas y materia volátil.

Los resultados muestran que hay una tendencia a la disminución del rendimiento másico del carbono fijo conforme aumentan la temperatura y el tiempo de residencia. Los menores rendimientos se produjeron a la temperatura de 1600 °C y tiempo de residencia de 150 min.

Sin embargo, a 800°C se presentan algunas particularidades, rendimientos superiores al 100% (entre 102.62% y 103.75%), lo que resulta contradictorio desde el punto de vista termoquímico. Esto podría explicarse por los fenómenos de recombinación química durante las primeras etapas de la carbonización. Algunos estudios señalan que los carbones pueden experimentar una ganancia de masa aparente debido a la incorporación de gases atmosféricos en la matriz carbonosa, particularmente cuando contienen grupos funcionales oxigenados o incluso la formación de compuestos intermedios con mayor masa que el material original (Marsh & Rodríguez, 2006). Este efecto es más pronunciado en carbones con alta reactividad superficial, como los bituminosos.

Las sobreestimaciones del rendimiento gravimétrico a temperaturas elevadas se han reportado ampliamente en procesos de pirólisis y carbonización, y suelen asociarse a la formación y depósito de carbono secundario. A temperaturas superiores a 700 °C, los compuestos volátiles provenientes del craqueo de alquitranes y de hidrocarburos ligeros pueden sufrir reacciones de reforma o deshidrogenación sobre la superficie del char, generando una capa adicional de carbono sólido (Ravenni, 2018; Ravenni et al., 2019). Este fenómeno puede incrementar la masa aparente del sólido incluso sin cambios reales en la fracción mineral.

Asimismo, cuando el proceso se realiza en condiciones con bajo flujo de gas de arrastre, existe una mayor probabilidad de re-adsorción, repolimerización o deposición de estos compuestos condensables sobre la matriz carbonosa, lo cual contribuye a la sobreestimación del rendimiento gravimétrico (Yan et al., 2011).

A medida que la temperatura aumenta la estructura del carbón se ordena progresivamente. A temperaturas superiores a 1200°C, el carbón sufre transformaciones estructurales profundas que modifican sustancialmente sus propiedades. Lu et al. (2002) en su estudio encontraron que se produce una condensación progresiva de estructuras aromáticas que incrementa el orden estructural, junto con la eliminación de grupos funcionales residuales (hidroxilos, carboxilos) y la liberación de especies ligeras atrapadas en la matriz carbonosa. Xiao et al. (2016) añaden que en este rango térmico se liberan especies ligeras atrapadas en la matriz carbonosa, contribuyendo a la pérdida de masa.

La presencia de oxígeno residual en el sistema, incluso en concentraciones inferiores al 0.5% v/v puede influir significativamente en estos procesos. (Gao et al., 2024) han demostrado que el carbón en proceso de calentamiento puede generar especies oxidantes intrínsecas a partir de su propia descomposición térmica, las cuales en combinación con trazas de O₂ ambiental son capaces de promover reacciones de oxidación no deseadas que afecten los rendimientos finales. Estas reacciones secundarias son significativas en el rango de 1000–1200 °C, donde la reactividad de la matriz carbonosa facilita la formación de peróxidos y otros intermediarios oxidantes.

A pesar de los fenómenos reactivos descritos, los análisis en base seca libre de ceniza y materia volátil confirman que se conserva una proporción significativa del carbono fijo original. Para evaluar el efecto de las variables operativas sobre el rendimiento en base seca libre de ceniza y materia volátil, se empleó ANOVA y regresión lineal con términos de interacción, identificando correlaciones significativas entre condiciones de procesamiento y rendimientos (base seca libre de cenizas). Este análisis proporciona bases cuantitativas para optimizar el proceso.

6.2.2 Análisis de varianza

El análisis de varianza se realizó considerando dos variables cuantitativas de control (temperatura y tiempo de residencia) con sus respectivos niveles experimentales. Los resultados del ANOVA para los rendimientos de carbono fijo se presentan en la **Tabla 5**.

Tabla 5. ANOVA de Rendimientos del carbono fijo.

Fuente de variación	Grados de libertad (df)	Suma de cuadrados (ss)	Media de cuadrados (ms)	Factor de distribución F	F críticos (5% significancia)
Temperatura (i)	2	320.75	160.38	42.85	3.98
Tiempo (j)	2	280.50	140.25	37.47	3.98
Error	11	41.20	3.75	-	-
Total	15	642.45	-	-	-

El análisis de varianza confirmó que tanto la temperatura como el tiempo de residencia tienen un efecto significativo sobre el rendimiento en base seca libre de ceniza y materia volátil, ya que en ambos casos los valores de F superaron ampliamente el valor crítico de 3.98 ($\alpha = 0.05$). Sin embargo, la temperatura resultó ser el factor más determinante, con un valor F de 42.85 y una contribución cercana al 50 % de la variabilidad explicada, más de tres veces superior al efecto atribuido al tiempo de residencia. Este último, aunque también influyente ($F = 37.47$), mostró un impacto comparativamente menor. La diferencia está en que la temperatura sería la que gobierna directamente la cinética de descomposición y reorganización aromática, mientras que el tiempo actuaría solo como modulador que facilita la culminación de dichas transformaciones. Es decir, extender el tiempo de residencia sin alcanzar un nivel térmico suficiente no produce mejoras sustanciales en el carbono fijo, lo que reafirma a la temperatura como el factor de control dominante en la carbonización.

6.2.3 Ajuste de modelo y superficie de respuesta

En la **Tabla 6** se muestran los coeficientes del modelo estimados para los rendimientos del carbón.

Tabla 6. Coeficientes del modelo de rendimiento.

Parámetro	Valor
B_0	96,90%
B_1	-6.58%
B_2	-1.96%
B_{12}	-2.23%
B_1/B_2	3.36
R^2	0.934

Los resultados del modelo confirman que la temperatura es la variable que más pesa en el rendimiento de carbono fijo. El coeficiente B_1 (-6,58 %) indica que al pasar de 800 a 1200 °C el rendimiento baja en promedio un 6,58 %. En comparación, el tiempo de residencia apenas alcanza un efecto menor ($B_2 = -1,96$ %). La relación $B_1/B_2 = 3,36$ deja ver que la temperatura gobierna el proceso, lo cual tiene sentido en un carbón de rango alto; aun así, sorprende lo limitado del papel del tiempo, distinto a lo que suele describirse en carbones bituminosos.

En cuanto a la interacción, el valor negativo ($B_{12} = -2,23$ %) muestra que, cuando se combinan condiciones extremas, la pérdida es mayor que la suma de los efectos por separado. Este resultado coincide con lo reportado por Zhang et al. (2022) en antracitas, quienes lo relacionaron con reacciones de gasificación aceleradas dentro de microporos.

El ajuste del modelo ($R^2 = 0,934$) se puede considerar satisfactorio. Queda, sin embargo, un 6,6 % de variabilidad sin explicar. Una posible razón es la heterogeneidad mineralógica de las muestras: fases como pirita o carbonatos podrían influir en la cinética, descomposición y en la formación de productos intermedios. La superficie de respuesta (**Figura 9**) muestra que el rendimiento de carbono fijo disminuye progresivamente al aumentar la temperatura, lo que se podría asociar con la intensificación de procesos de descomposición y gasificación secundaria; el tiempo de residencia, en cambio, tiene un efecto más limitado y solo acentúa la caída del rendimiento en condiciones de alta temperatura y largos periodos de tratamiento, donde tiempos más largos permiten que las reacciones de oxidación o gasificación avancen con mayor profundidad dentro de la estructura carbonosa. En conjunto, la superficie revela una tendencia descendente sin un punto óptimo definido, lo que refuerza la conclusión de que la temperatura es la variable de control dominante en la carbonización de estas antracitas.

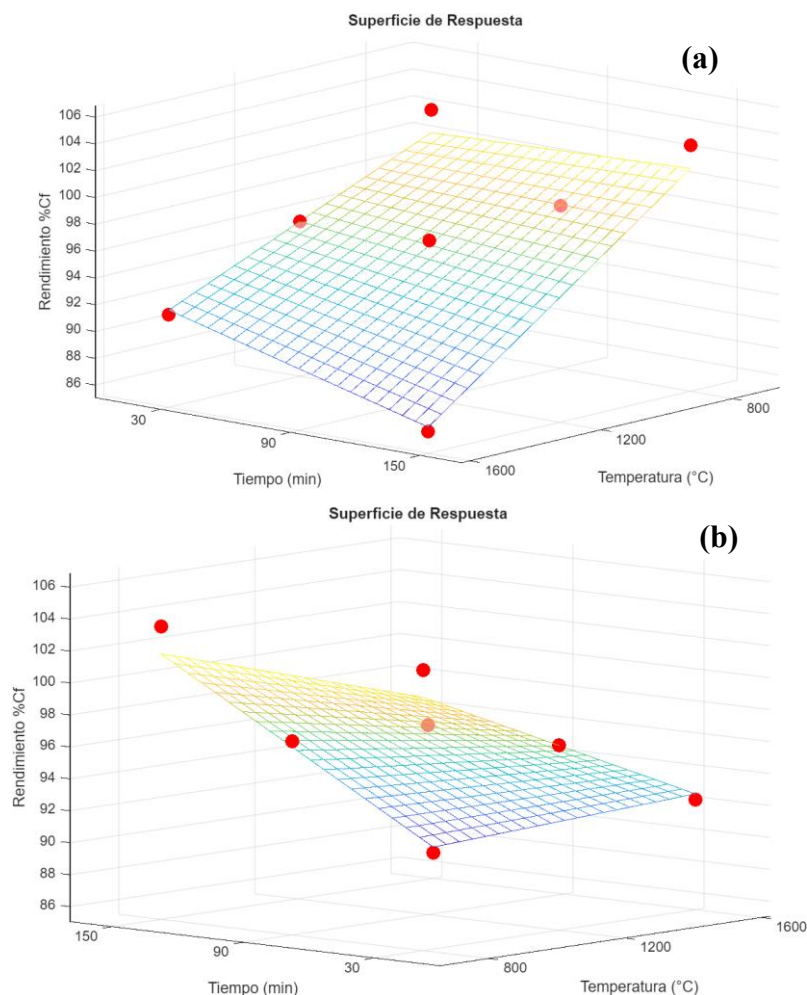


Figura 9. Superficie de respuesta del modelo ajustado para los rendimientos base seca libre de humedad y ceniza (%RBSLCMV); (a) ángulo izquierdo, (b) ángulo derecho.

6.3 Caracterización de los carbonizados mediante Raman y TGA

La caracterización estructural de la antracita sometida a los diferentes tratamientos térmicos se abordó mediante espectroscopía Raman y análisis termogravimétrico (TGA). La primera técnica se empleó para evaluar los cambios en el grado de ordenamiento estructural y el avance del proceso de grafitización, mientras que el TGA permitió establecer las temperaturas características de degradación y reconocer diferencias en la estabilidad térmica de las muestras. La aplicación conjunta de ambas metodologías proporcionó una visión complementaria de la evolución del material bajo las condiciones experimentales estudiadas.

6.3.1 Espectroscopía Raman

En la **Figura 10** se puede observar el espectro para la antracita cruda de Yacopí, mientras que en la **Figura 11** se observa el espectro para el tratamiento a condiciones altas (1600 °C y 150

minutos). La comparación revela la transición estructural entre el carbón original y el carbonizado bajo condiciones extremas. En ambas muestras sobresalen las bandas D ($\sim 1330\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), de mayor intensidad relativa, lo que concuerda con lo reportado para carbones y fibras sometidos a procesos de alta temperatura (Bokobza et al., 2015; Li et al., 2023). Por otra parte, la banda D refleja defectos estructurales, mientras que la G se asocia al ordenamiento grafitico, observándose en la muestra tratada una tendencia hacia mayor grafitización.

En la antracita cruda también se distingue un hombro en torno a $1230\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, identificado como la banda D₃ o SL, relacionada con dominios aromáticos pequeños y con restos alifáticos. Este rasgo disminuye tras el tratamiento a condiciones altas, indicando la pérdida de estructuras menos ordenadas y de cadenas laterales asociadas a la matriz carbonosa (Merlen et al., 2017; Li et al., 2023).

Respecto a la región secundaria, en ambas condiciones se aprecian bandas como 2D, D+G y 2G, aunque con intensidades mucho menores que las fundamentales. Por ello, el análisis se concentró en la región primaria, dado que la evolución en la intensidad relativa y en la posición de los picos constituye un indicador confiable de la transición estructural hacia un mayor ordenamiento grafitico.

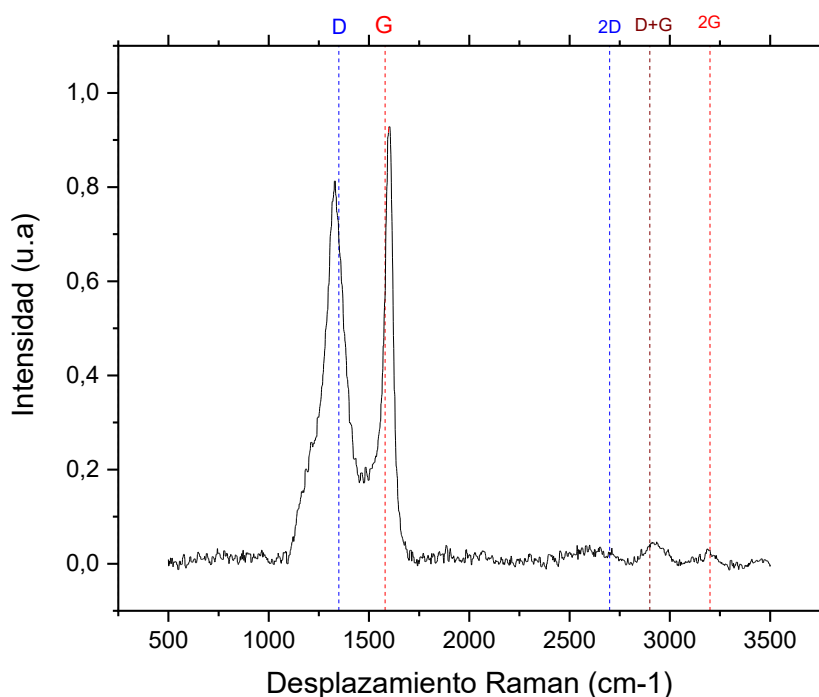


Figura 10. Zonas primarias ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) y secundaria ($2200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) de las bandas Raman de carbón antracita crudo.

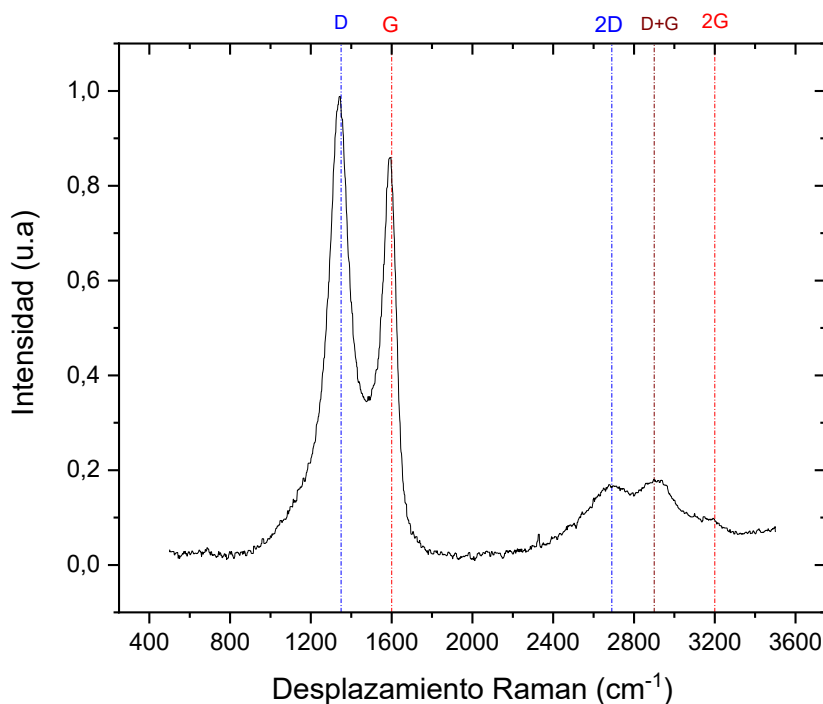


Figura 11. Zonas primarias (1000 – 1800 cm⁻¹) y secundaria (2200 – 3500 cm⁻¹) de las bandas Raman de carbón antracita carbonizado a 1600 °C – 150 min.

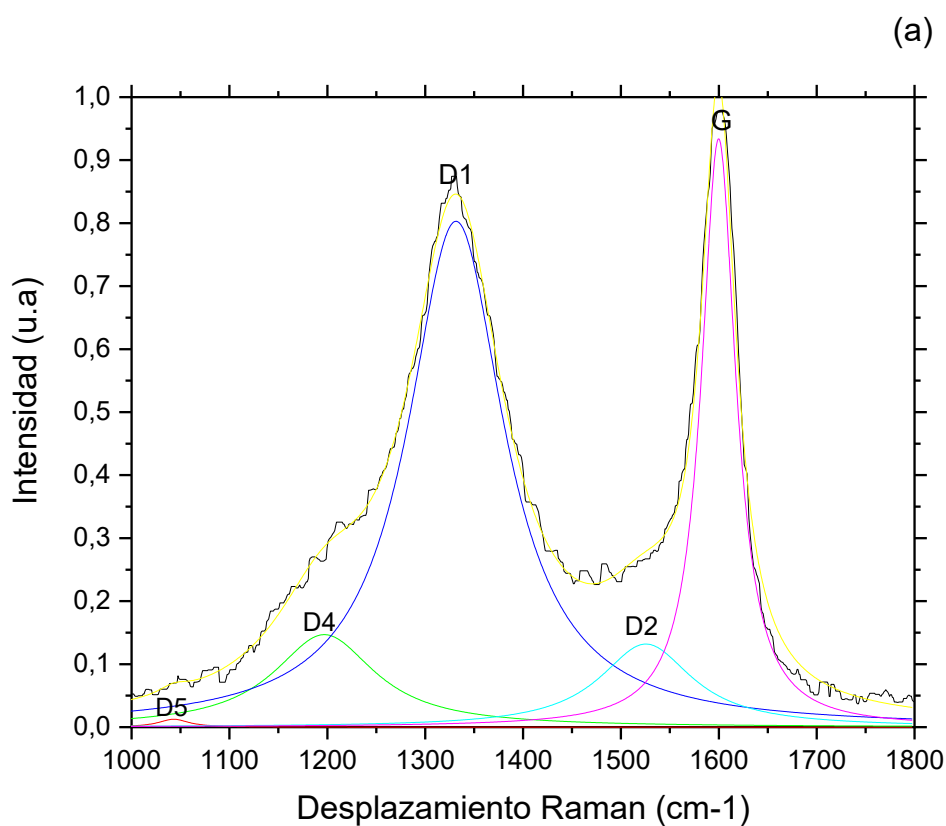
6.3.1.1 Deconvolución espectros de Raman

En este análisis, además de las bandas características D y G, se identificaron otras señales mediante el método de cinco puntos, asociadas tanto a la estructura interna del carbón como a los productos formados durante la carbonización, en concordancia con lo reportado por Deldicque et al. (2023), Li et al. (2023) y Yamagishi et al. (2023). La **Tabla 7** resume las bandas observadas en los espectros. El procedimiento de deconvolución se realizó en el software OriginPro 2018, empleando funciones Lorentzianas (**Ecuación 3.15**) de acuerdo con la morfología de cada señal. Los resultados de este ajuste se ilustran en la **Figura 12**, donde se muestran las curvas deconvolucionadas para cada espectro en todos los casos, los ajustes alcanzaron un coeficiente de determinación no inferior a $R^2 = 0,98$.

Tabla 7. Bandas identificadas en la espectroscopía Raman de la muestra original y carbonizadas.

Banda (cm ⁻¹)	Nombre	Asignación principal	Implicación estructural	Referencias
975–1075	D ₅ / SR	Vibraciones C–C, C–O, enlaces sp ³ , grupos funcionales	Presencia de carbono alifático, heteroátomos o regiones desordenadas	Sadezky et al. (2005)

1150–1200	D ₄ / S	Polienos, cadenas alifáticas, enlaces sp ² –sp ³	Indica carbono desordenado y funcionalización	Ferrari & Robertson (2000); Sadezky et al. (2005)
~1230	D ₃ / SL	Estiramientos C–O, modos alifáticos/aromáticos	Funcionalización y estructuras mixtas sp ² /sp ³	Sadezky et al. (2005)
1250–1350	D ₁	“Respiración” de anillos aromáticos activada por defectos	Defectos, bordes en dominios aromáticos sp ²	Ferrari & Robertson (2000); Li et al. (2023)
1480–1550	D ₂ / GR	Carbono amorfo sp ² , vibraciones fuera de plano	Grado de amorfización y desorden intermedio	Deldicque et al. (2023); Yamagishi et al. (2023)
1570–1600	G	Estiramiento C=C (modo E _{2g} , sp ²)	Carbono aromático ordenado, dominios gráficos	Ferrari & Robertson (2000)



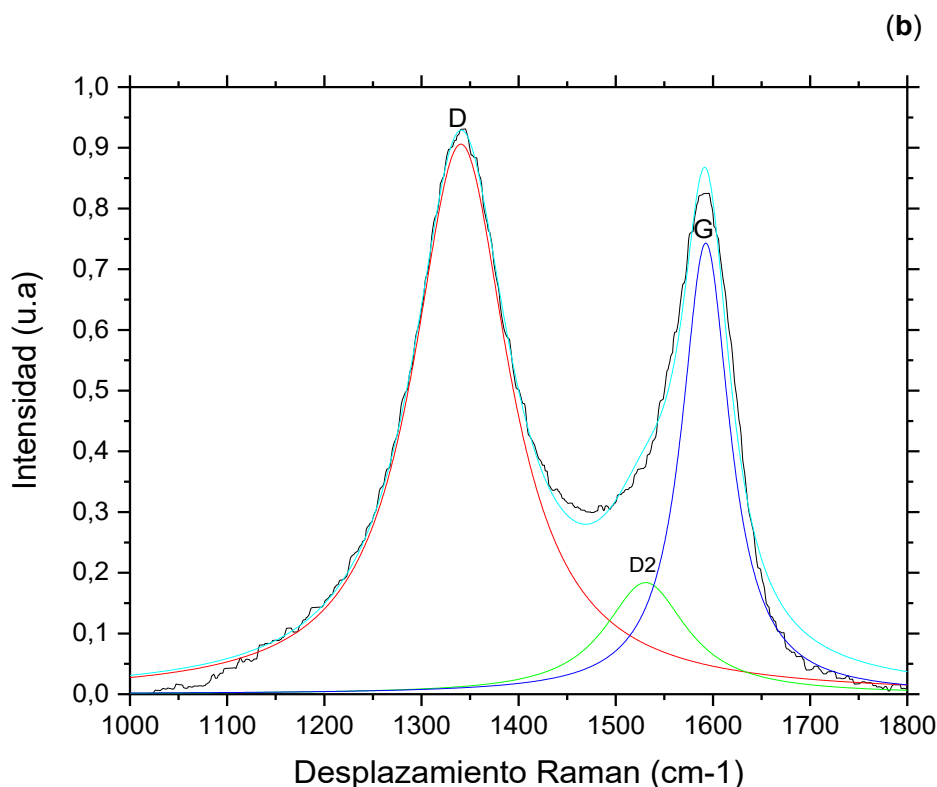


Figura 12. Espectroscopía Raman con deconvolución del carbón de Yacopí- Cundinamarca; muestra cruda **(a)**; tratadas a 1600 °C por 150 minutos **(b)**.

La descomposición de los espectros Raman (ver **anexo 10.7** para las diferentes temperaturas y tiempos de residencia) permitió seguir la transformación estructural del carbón inducida por el tratamiento térmico. Tal como se ha descrito en la literatura, la banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) se asocia con defectos en la red y desorden estructural, mientras que la banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) corresponde al modo de vibración de los enlaces C=C en dominios grafiticos (Ferrari & Robertson, 2000; Sadezky et al., 2005). La separación en sub-bandas facilitó, además, la identificación de contribuciones específicas, como aquellas ligadas a especies amorfas (D_n) y a defectos topológicos (D_2), lo que permitió un análisis más detallado de las modificaciones estructurales (Li et al., 2006; Yamagishi et al., 2023).

Al comparar los carbonos crudos con los carbonizados se advierte una reducción de las señales vinculadas a estructuras amorfas, acompañada por un incremento relativo en la intensidad de la banda G. Este comportamiento concuerda con el mecanismo de grafitización térmica descrito en estudios previos, donde la acción del calor favorece la reorganización de la red y la formación de estructuras aromáticas policíclicas más extensas (Sadezky et al., 2005; Yamagishi et al., 2023). De manera complementaria, el aumento de la intensidad de la banda D se explica

por la condensación de especies menores en redes de hidrocarburos aromáticos de más de siete anillos, unidas por enlaces simples, lo que amplía la distribución asociada a la señal centrada en 1350 cm^{-1} .

La persistencia de la sub-banda D_2 en todas las muestras, observada en la deconvolución de los espectros Raman, indica que ciertos defectos estructurales permanecen incluso después del tratamiento térmico. De acuerdo con Ferrari & Robertson (2000) y Li et al. (2006), esta señal se asocia a defectos topológicos como vacancias y bordes de grano, los cuales no se eliminan por completo durante la reorganización de la matriz carbonosa y la presencia de estos defectos es relevante porque afectan propiedades clave como la reactividad y la estabilidad térmica en procesos de combustión.

Para cuantificar estas tendencias se calcularon las áreas bajo la curva de las distintas bandas, con énfasis en D y G por su reconocida importancia en la caracterización de materiales de carbono. Los valores obtenidos, presentados en las **Figuras 13** y **14**, permiten una comparación directa entre carbones crudos y carbonizados y sirven como base para la discusión cuantitativa que se expone a continuación.

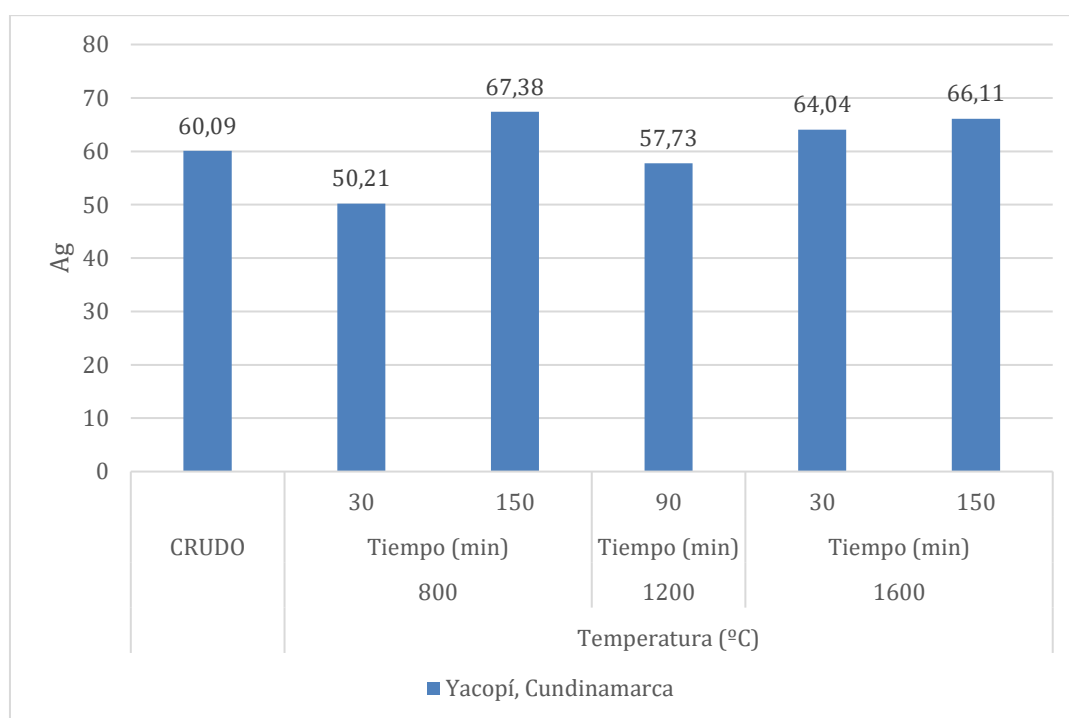


Figura 13. Área bajo la curva de la función ajustada a la banda G (A_g) de la muestra a diferentes temperaturas y tiempos.

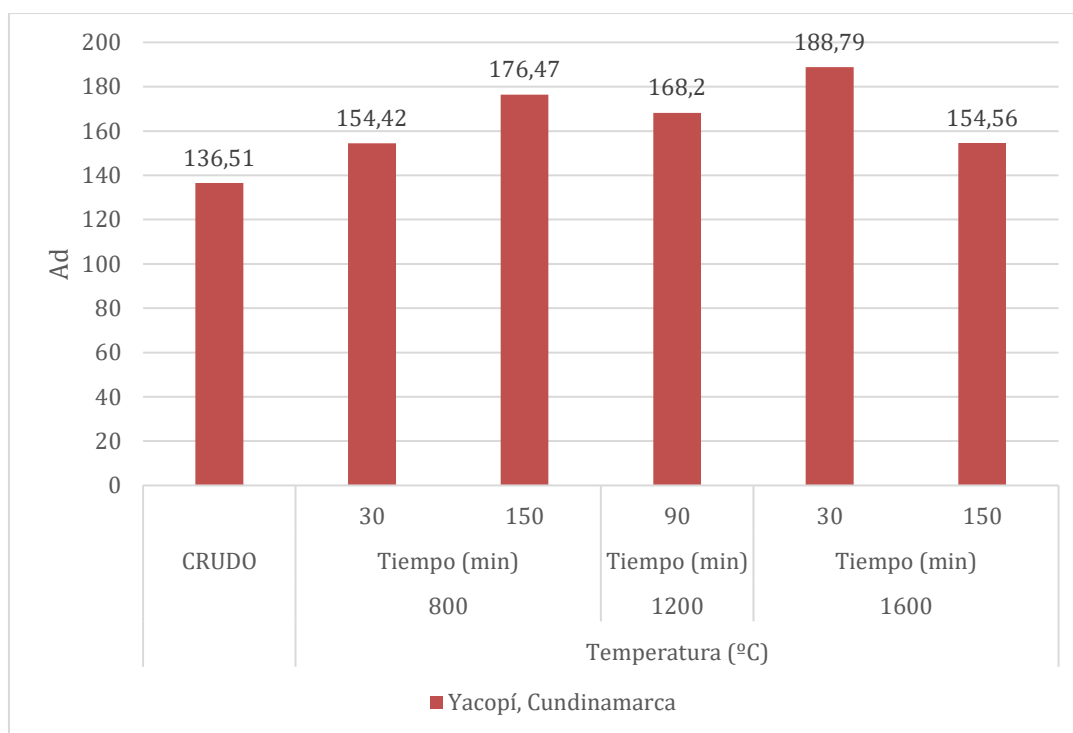


Figura 14. Áreas bajo la curva de la función ajustada a la banda D (Ad).

Para cuantificar los cambios en el ordenamiento estructural observados en los espectros Raman, se recurrió a dos parámetros utilizados en la literatura (Beyssac et al., 2002; Ferrari & Robertson, 2004; Yamagishi et al., 2023). El primero es el parámetro **Gr**, definido como la relación entre el área de la banda D₁ y la banda G ($Gr = A_{D1}/A_G$), que permite estimar de manera indirecta el grado de organización estructural; valores más bajos son indicativos de un mayor nivel de ordenamiento gráfico. De manera complementaria, se calculó el parámetro **Am**, definido como la relación entre el área total de las sub-bandas D (D₁, D₂, D₃, D₄ y D₅) y el área de la banda G. Este parámetro se interpreta como un indicador global del desorden Raman relativo (D_{total}/G) y permite evaluar la contribución amorfa relativa del material carbonoso. En general, el tratamiento térmico modifica la contribución relativa de la banda G y de las sub-bandas D, de modo que una disminución de Am indica una reducción de las contribuciones amorfas y altamente desordenadas respecto a las estructuras aromáticas con hibridación sp² asociadas a la banda G. Los valores de Am y Gr obtenidos para las diferentes condiciones experimentales se presentan en las **Figuras 15 y 16**, donde se muestra la evolución estructural de las muestras carbonizadas en comparación con el carbón crudo.

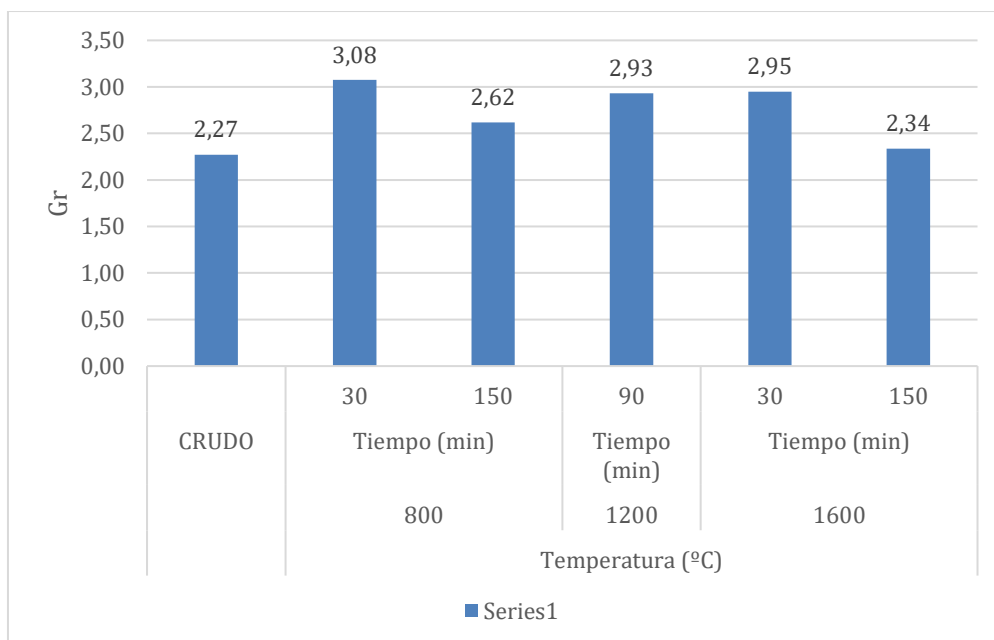


Figura 15. Evolución del parámetro de ordenamiento (Gr) en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento.

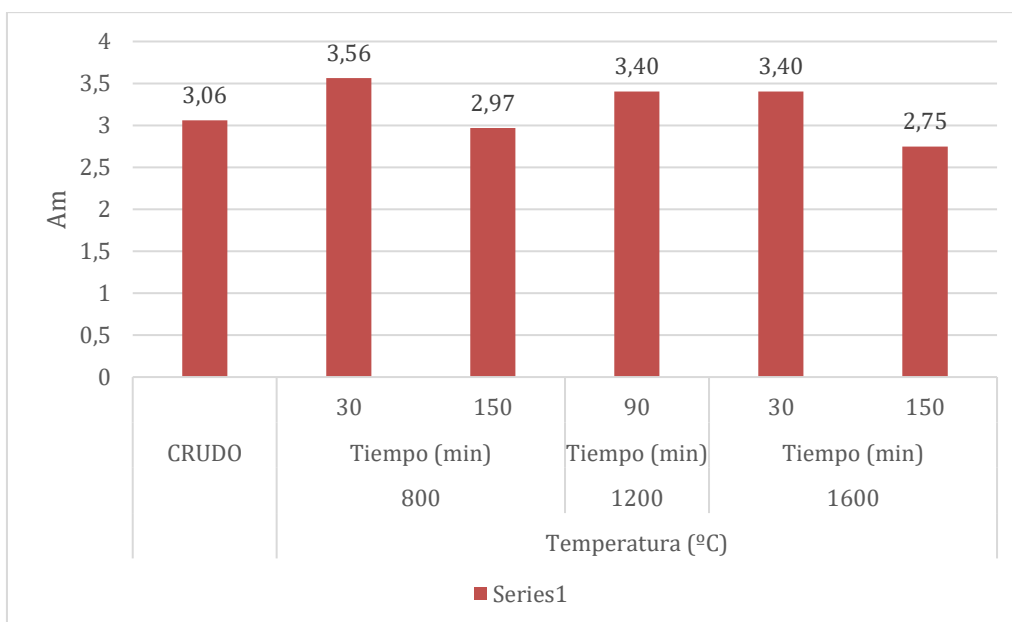


Figura 16. Evolución del indicador global de desorden Raman relativo (Am) en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento.

Los valores del parámetro Gr indican que la antracita cruda presenta un valor inicial de 2,27. Tras el primer tratamiento térmico a 800 °C durante 30 minutos, Gr aumenta hasta 3,08, lo que evidencia un incremento en la contribución relativa de la sub-banda D₁ respecto a la banda G. Este comportamiento se asocia a la generación de defectos estructurales, bordes y dominios aromáticos de tamaño finito como resultado de la reorganización inicial de la matriz carbonosa

inducida por la liberación de compuestos volátiles, fenómeno comúnmente observado en carbones tratados a temperaturas moderadas (Xie et al., 2019). Al extender el tiempo de residencia a 150 minutos a la misma temperatura, el valor de Gr desciende a 2,62, lo que indica una reducción relativa de la contribución D_1/G y sugiere una reorganización estructural parcial de la matriz carbonosa. No obstante, dado que este valor permanece por encima del correspondiente al carbón crudo, no se evidencia un grado de organización aromática superior al del material original bajo estas condiciones de tratamiento, en concordancia con lo reportado para chars sometidos a tiempos prolongados de exposición térmica (Dong et al., 2009).

En los ensayos realizados a 1200 °C, los valores del parámetro Gr se mantienen en un rango similar (2,93 para 90 minutos), lo que indica que la relación relativa entre la contribución de la sub-banda D_1 y la banda G no presenta una variación monotonica con el tiempo de tratamiento. Este comportamiento es compatible con la coexistencia de dominios aromáticos con distintos grados de organización, en los que regiones más condensadas y estructuralmente estables coexisten con defectos y bordes persistentes. La presencia simultánea de estas contribuciones se refleja en los espectros Raman mediante una banda G bien definida junto con la permanencia de la banda D , en concordancia con observaciones reportadas para la evolución térmica de antracitas (Ahmad et al., 2024)

El comportamiento observado a 1600 °C resulta particularmente contrastante. Tras 30 minutos de tratamiento térmico, el parámetro Gr alcanza un valor de 2,95, lo que indica un incremento en la contribución relativa de la sub-banda D_1 respecto a la banda G , asociado a una reorganización estructural acompañada de la generación de bordes, defectos y dominios aromáticos de tamaño finito. Al extender el tiempo de residencia a 150 minutos, Gr disminuye hasta 2,34, un valor cercano al correspondiente al carbón crudo, lo que indica una reducción relativa de la contribución D_1/G y sugiere una reorganización estructural parcial de la matriz carbonosa. No obstante, dado que este valor no desciende por debajo del material original, no se evidencia una grafitización neta superior a la del carbón crudo bajo las condiciones evaluadas.

De manera complementaria, el análisis del parámetro Am muestra que, para tiempos prolongados de tratamiento a esta temperatura, se produce una disminución de la contribución amorfa relativa, lo que indica la eliminación progresiva de estructuras orgánicas desordenadas y una mayor condensación aromática. Estos resultados sugieren que, a 1600 °C, el tratamiento térmico favorece simultáneamente la reducción de fracciones amorfas y la generación de

defectos y bordes asociados a dominios aromáticos finitos, dando lugar a una reorganización estructural compleja que no sigue una progresión lineal hacia un orden grafitico pleno. Este comportamiento es consistente con lo reportado en estudios de tratamientos térmicos de antracitas y procesos de grafitización a alta temperatura, en los que exposiciones prolongadas pueden inducir reorganización estructural sin alcanzar una grafitización completa (Beyssac et al., 2002; Rantitsch et al., 2016; Ahmad et al., 2024; Dong et al., 2009; Xie et al., 2019).

6.3.1.2 Ajuste de modelo y superficie de respuesta

Las variables fueron normalizadas mediante las ecuaciones (5.5) y (5.6) para ajustar un modelo lineal con interacción de variables (ecuación 5.7), siguiendo el mismo procedimiento aplicado a los rendimientos. Los coeficientes resultantes para Gr y Am se presentan en la **Tabla 8**, mientras que las superficies de respuesta de los modelos se ilustran en las **Figuras 17 y 18**.

Tabla 8. Constantes del modelo del coeficiente Gr y Am.

Parámetro	Coeficiente	
	Gr	Am
B_0	2,81	3,25
B_1	-0,10	-0,10
B_2	-0,27	-0,31
B_{12}	-0,04	-0,02
B_1/B_2	0,38	0,30
R^2	0,83	0,89

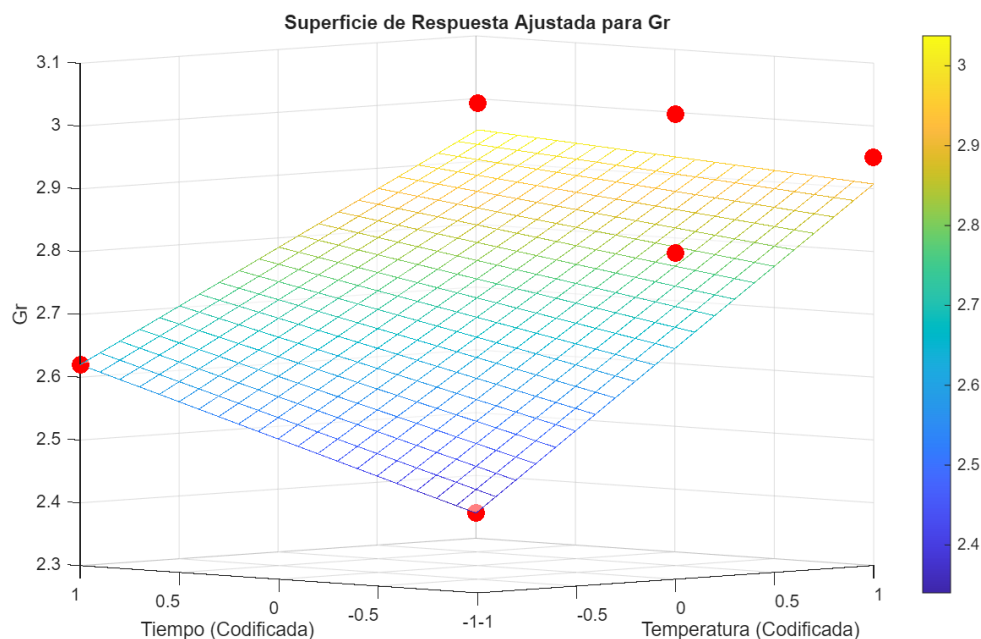


Figura 17. Superficies de respuesta del modelo ajustado para los parámetros Gr.

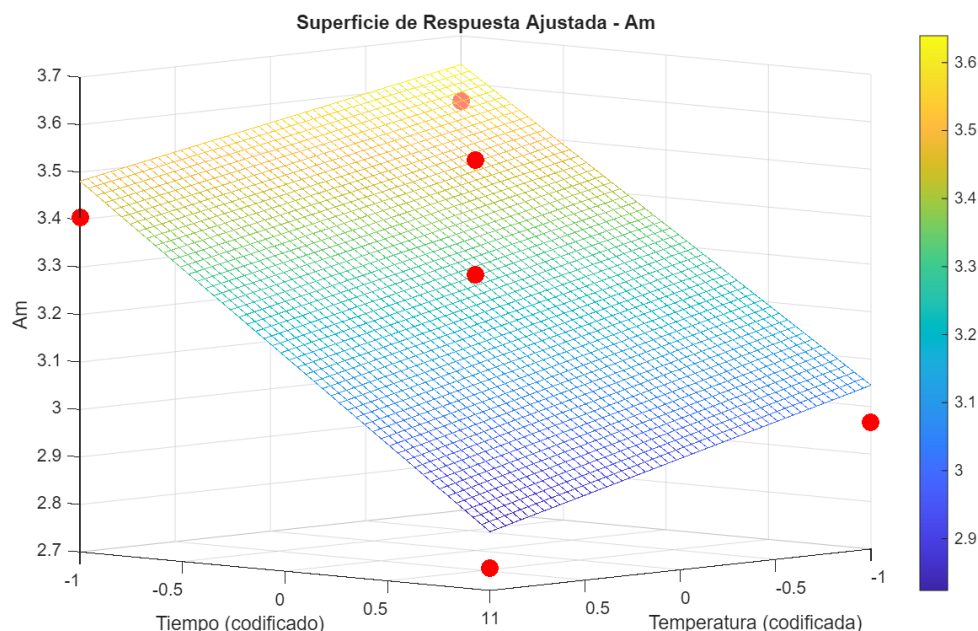


Figura 18. Superficies de respuesta del modelo ajustado para los parámetros Am.

El modelo ajustado para el parámetro Gr (**Tabla 8**) indica que el tiempo de residencia es la variable con mayor influencia sobre su comportamiento, mientras que la temperatura ejerce un efecto comparativamente menor. El coeficiente asociado al tiempo ($B_2 = -0,27$) es significativamente mayor en magnitud que el correspondiente a la temperatura ($B_1 = -0,10$), lo que se refleja en la relación $B_1/B_2 = 0,38$. El signo negativo de ambos coeficientes indica que el incremento del tiempo y de la temperatura conduce a una disminución del valor de Gr, es decir, a una reducción de la relación relativa D_1/G . De acuerdo con la definición del parámetro, esta tendencia se asocia con una disminución relativa de defectos, bordes o dominios aromáticos finitos respecto a las contribuciones aromáticas asociadas a la banda G, lo que sugiere una reorganización aromática parcial bajo condiciones más severas de tratamiento.

El término de interacción ($B_{12} = -0,04$) indica que, cuando el tiempo de residencia y la temperatura aumentan simultáneamente, la disminución de Gr se acentúa. No obstante, dado que los valores de Gr predichos por el modelo no descienden por debajo del correspondiente al carbón crudo, estos resultados no evidencian una grafitización neta superior a la del material original, sino una reorganización estructural limitada, coherente con la persistencia de defectos y bordes aromáticos incluso bajo condiciones extremas de tratamiento térmico.

La superficie de respuesta correspondiente al parámetro Gr (**Figura 17**) confirma que el tiempo de residencia es el factor dominante en su evolución, mostrando una pendiente negativa más pronunciada que la asociada a la temperatura. Ésta pendiente negativa refleja una disminución

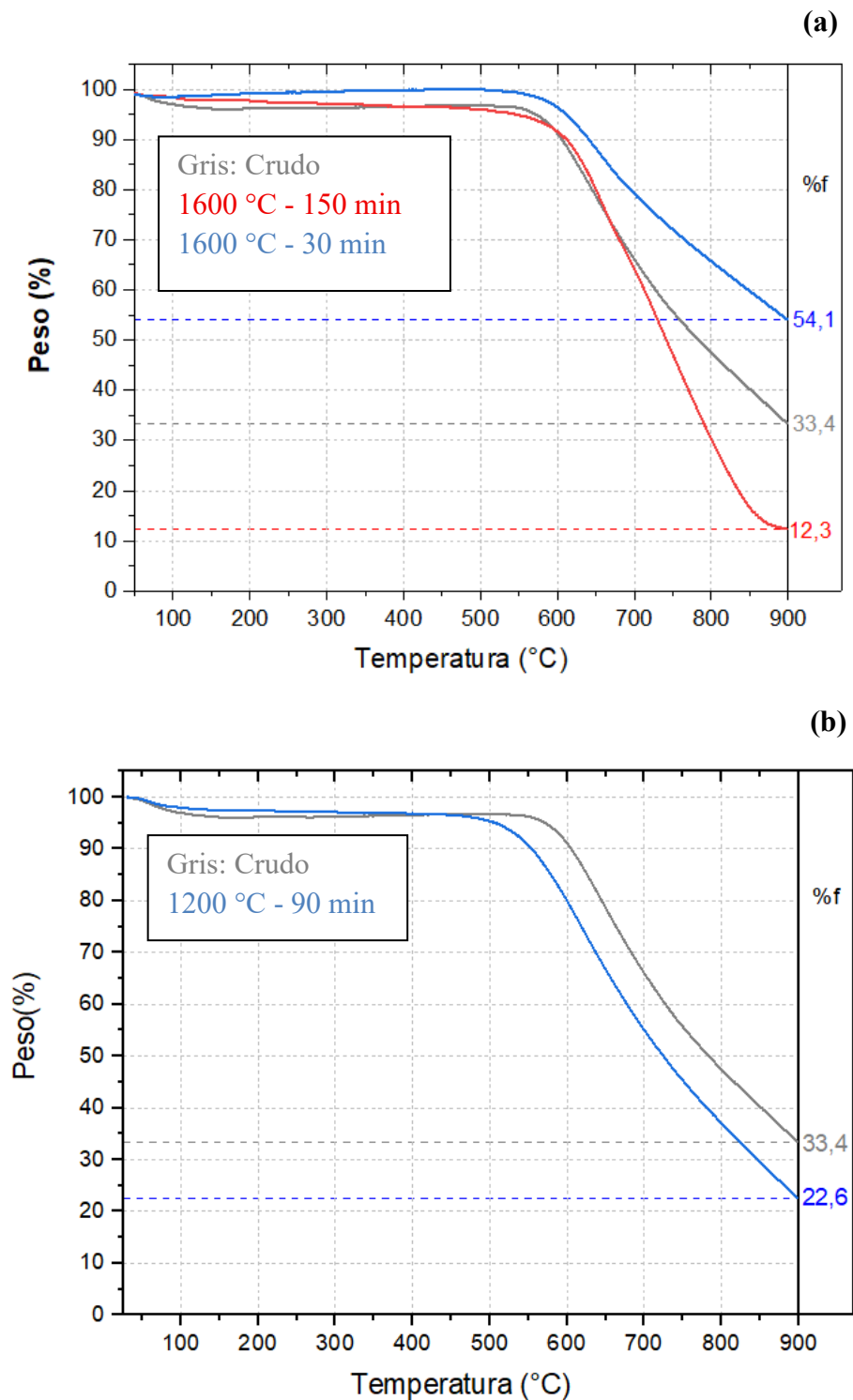
progresiva del parámetro Gr con el incremento del tiempo de tratamiento, lo cual es consistente con una reducción relativa de la contribución D_1/G y una reorganización estructural parcial de la matriz carbonosa. La ligera curvatura observada en la superficie pone de manifiesto el efecto de la interacción entre las variables, indicando que, a altas temperaturas y tiempos prolongados, se intensifica la disminución de Gr. En conjunto, la superficie de respuesta respalda que la evolución estructural de la antracita, evaluada a través de Gr, depende principalmente de la duración del tratamiento térmico, sin que se observe una transición hacia un orden grafitico pleno en el rango experimental estudiado.

De manera complementaria, el modelo ajustado para el parámetro Am (**Tabla 8**) muestra que el tiempo de residencia es la variable con mayor influencia en su comportamiento, mientras que la temperatura ejerce un efecto comparativamente menor. El coeficiente asociado al tiempo ($B_2 = -0,31$) presenta una magnitud superior a la correspondiente a la temperatura ($B_1 = -0,10$), lo que se refleja en la relación $B_1/B_2 = 0,30$. El signo negativo de ambos coeficientes indica que el incremento del tiempo y de la temperatura conduce a una disminución del valor de Am, es decir, a una reducción de la contribución amorfa relativa (D_{total}/G) en la matriz carbonosa. Esta tendencia sugiere que los tratamientos térmicos más prolongados favorecen la eliminación de estructuras altamente desordenadas y menos estables, promoviendo una mayor condensación aromática relativa.

El término de interacción ($B_{12} = -0,02$) presenta un valor reducido, lo que indica que la acción conjunta del tiempo y la temperatura apenas introduce efectos adicionales significativos sobre Am más allá de los asociados a cada variable por separado. La superficie de respuesta correspondiente al parámetro Am (**Figura 18**) confirma que el tiempo de residencia domina su evolución, mostrando una pendiente negativa más pronunciada que la asociada a la temperatura. En el rango de condiciones experimentales estudiadas, la disminución de Am refleja principalmente una reducción de la contribución amorfa relativa (D_{total}/G) en la matriz carbonosa, asociada a la eliminación de estructuras altamente desordenadas y menos estables. No obstante, esta disminución no implica necesariamente la formación de una fase grafitica plenamente desarrollada, lo cual es consistente con el comportamiento observado para el parámetro Gr, que no evidencia una organización aromática superior a la del carbón crudo. El coeficiente de determinación del modelo ($R^2 = 0,89$) confirma un buen ajuste de los datos experimentales, aunque persiste una fracción de variabilidad no explicada atribuible a la heterogeneidad estructural intrínseca de las muestras.

6.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La **Figura 19** muestra los termogramas de las muestras de carbón: muestra cruda (gris); **(a)** tratadas a 1600 °C por 150 minutos (rojo) y 30 minutos (azul); **(b)** 1200 °C por 90 min (azul); **(c)** 800 °C por 30 minutos (rojo) y 150 minutos (azul).



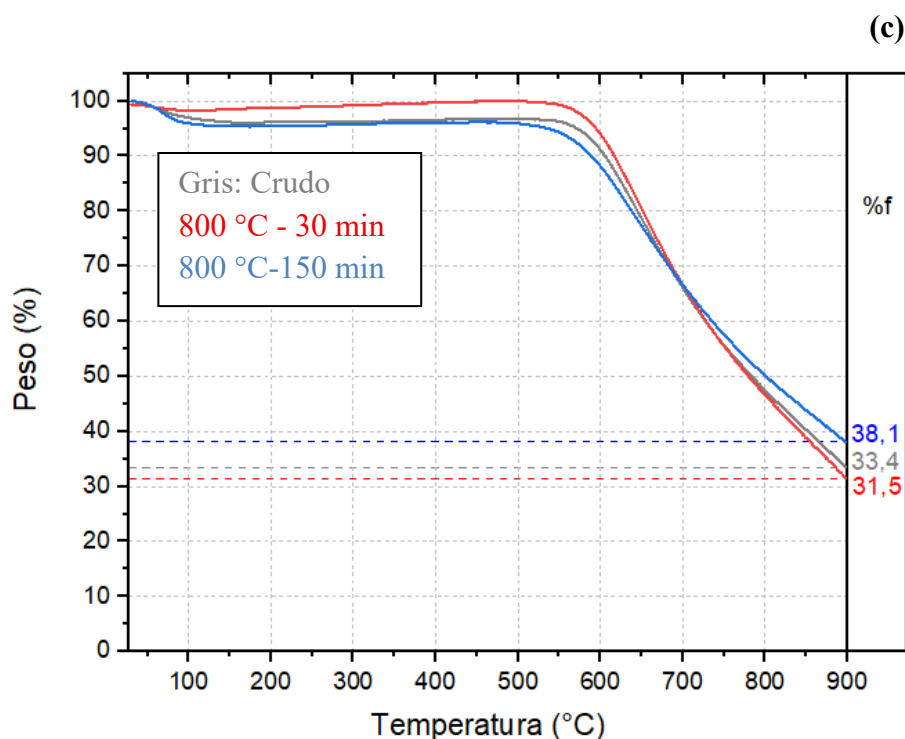


Figura 19. Termogramas de las muestras de carbón: muestra cruda (gris); **(a)** tratadas a 1600 °C por 150 minutos (rojo) y 30 minutos (azul); **(b)** 1200 °C por 90 min (azul); **(c)** 800 °C por 30 minutos (rojo) y 150 minutos (azul).

El estudio del comportamiento de la antracita a distintas temperaturas y tiempos de tratamiento muestra que su estructura molecular, aunque estable, se ve modificada por los procesos de transformación térmica. Los resultados de los rendimientos mostraron una tendencia no lineal al variar la temperatura y el tiempo de tratamiento. Este comportamiento no lineal puede interpretarse a lo descrito por Pierson (1994), quien señala que en cada intervalo de temperatura predominan mecanismos físicos y químicos distintos, tales como la reorganización de estructuras aromáticas y, a temperaturas más elevadas, reacciones de oxidación secundaria.

En la primera etapa, a 800 °C y 30 minutos de residencia, la pérdida de masa es reducida (de 33,4 % a 31,5 %), lo que puede atribuirse a la eliminación de humedad residual y a la liberación de volátiles ligeros, un comportamiento esperado en carbones de alto rango (He et al., 2017). La estabilidad de la matriz poliaromática explicaría esta resistencia a una descomposición mayor, en línea con lo propuesto por Wang et al. (2017). Sin embargo, al extender el tiempo de tratamiento a 150 minutos, el rendimiento aumenta hasta 38,1 %, lo cual sugiere la ocurrencia de reacciones secundarias de recombinación. En este escenario, los radicales libres generados por el calor se reorganizan en estructuras más estables y de mayor peso molecular, (Wang et al., 2017).

Al elevar la temperatura a 1200 °C, la pérdida de masa alcanza 22,6 %. Este comportamiento se relaciona con el inicio de la grafitización, en la que la eliminación de átomos de carbono amorfos favorece un reordenamiento estructural más regular. Saik et al. (2025) demostraron este efecto mediante espectroscopía Raman y resonancia paramagnética electrónica, confirmando que a estas condiciones se intensifica el ordenamiento. Paralelamente, ocurren transformaciones mineralógicas, como la oxidación de pirita y la descomposición de carbonatos, que incrementan la porosidad y facilitan la gasificación del carbono, procesos también descritos en carbones sub-bituminosos por Fang et al. (2024).

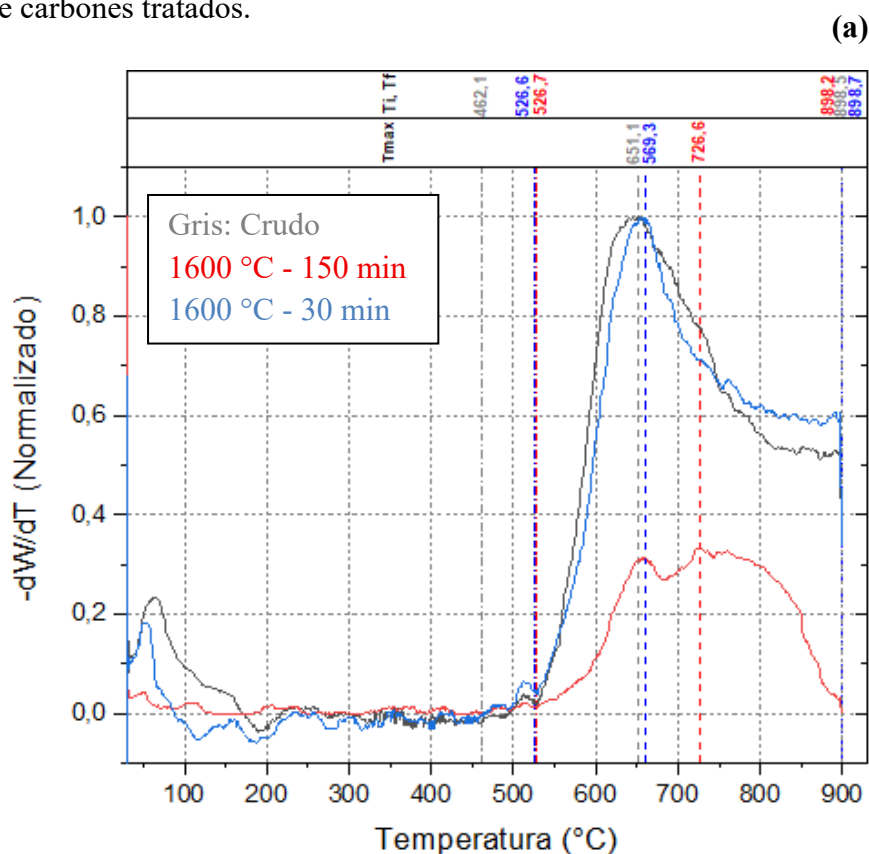
A 1600 °C- 30 minutos, el rendimiento se eleva de manera transitoria hasta 51,1 %, posiblemente debido a interacciones entre las impurezas minerales y la matriz carbonosa. Estas reacciones endotérmicas en la interfaz carbono-mineral podrían originar compuestos intermedios que aumenten de forma temporal la masa residual. No obstante, al prolongar el tiempo de residencia a 150 minutos, se impone el mecanismo termodinámico característico de condiciones extremas: la sublimación del carbono en regiones menos ordenadas. Esto conduce a un rendimiento final de apenas 12,3 %, en concordancia con lo reportado para materiales carbonosos de alta pureza expuestos a temperaturas ultra altas (>1200°C), donde solo sobrevive una fase altamente grafitizada (Pierson, 1994).

Tabla 9. Porcentaje final de muestras oxidadas y composiciones másicas de carbono fijo y ceniza en la masa final del tratamiento térmico y termogravimetría para el carbón de Yacopí, Cundinamarca.

Condiciones de operación		%f	Tratamiento térmico (m_f)		Termogravimetría (m_o)	
Temperatura (°C)	Tiempo (min)		% m_{Fcf}	% m_{Asf}	% m_{Fco}	% m_{Aso}
Crudo		33,4	-	-	27,98	72,02
1600	150	12,3	74,10	25,90	0	100
	30	54,1	76,98	23,02	23,79	76,20
1200	90	22,6	81,31	18,69	1,85	98,15
800	30	31,5	85,99	14,01	16,09	83,91
	150	38,1	86,33	13,67	22,87	77,13

La **Tabla 9** contiene los resultados porcentuales de peso final (%f) registrados en el análisis termogravimétrico, junto con la caracterización del carbono fijo y residuos minerales generados durante el proceso de combustión; calculados mediante los balances de materia establecidos en la metodología experimental. De acuerdo con estos datos, el rendimiento de las muestras carbonizadas varía de manera notable en función de la temperatura y del tiempo de residencia. A 800 °C, los valores se mantienen relativamente altos (31,5–38,1 %), con un contenido de carbono fijo superior al 85 %, lo que indica que la eliminación de volátiles aún es limitada y la estructura conserva cierta estabilidad. A 1200 °C, el rendimiento cae hasta 22,6% y la fracción de carbono fijo se aproxima al 80 %. Estos resultados sugieren el inicio de procesos de grafitización y un reordenamiento progresivo de la matriz carbonosa. A 1600 °C y 150 minutos de residencia, la muestra pierde casi toda la fase carbonosa (12,3 %), quedando esencialmente un residuo mineral. En contraste, a la misma temperatura, pero con un tiempo corto de 30 minutos, todavía persiste un 54,1 % de masa residual. En conjunto, los resultados muestran que la combinación de tiempos prolongados y temperaturas más altas acelera la oxidación del carbono y aumenta la proporción relativa de cenizas (Jia et al., 2023; Saik et al., 2025; Zhang et al., 2022).

La **Figura 20** presenta las gráficas DTG ($-dW/dT$) y la **Tabla 10** muestra los parámetros de oxidación de carbones tratados.



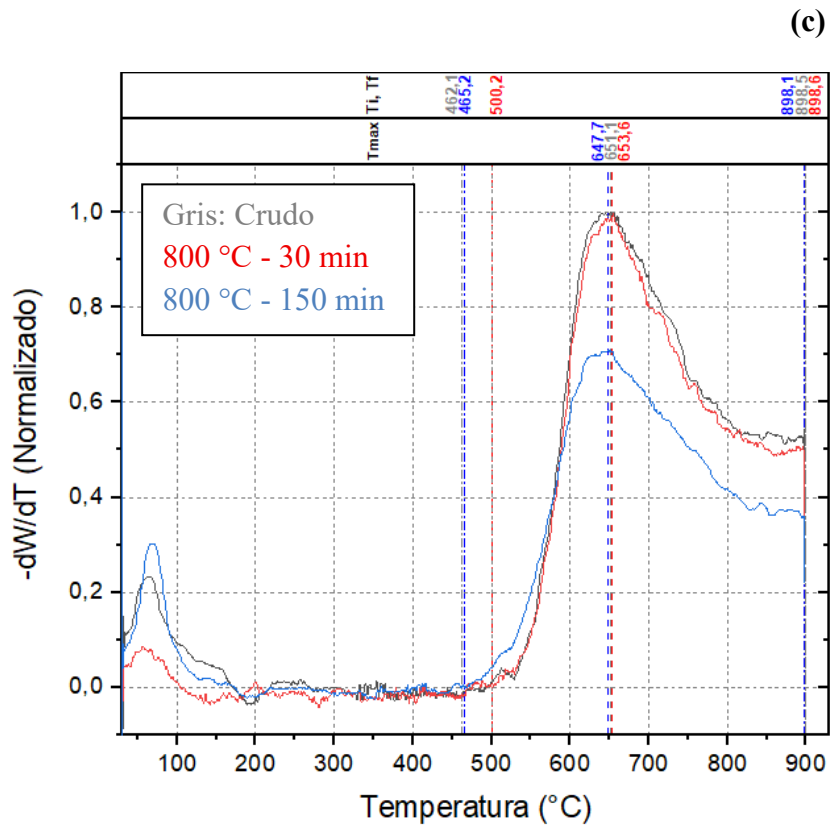
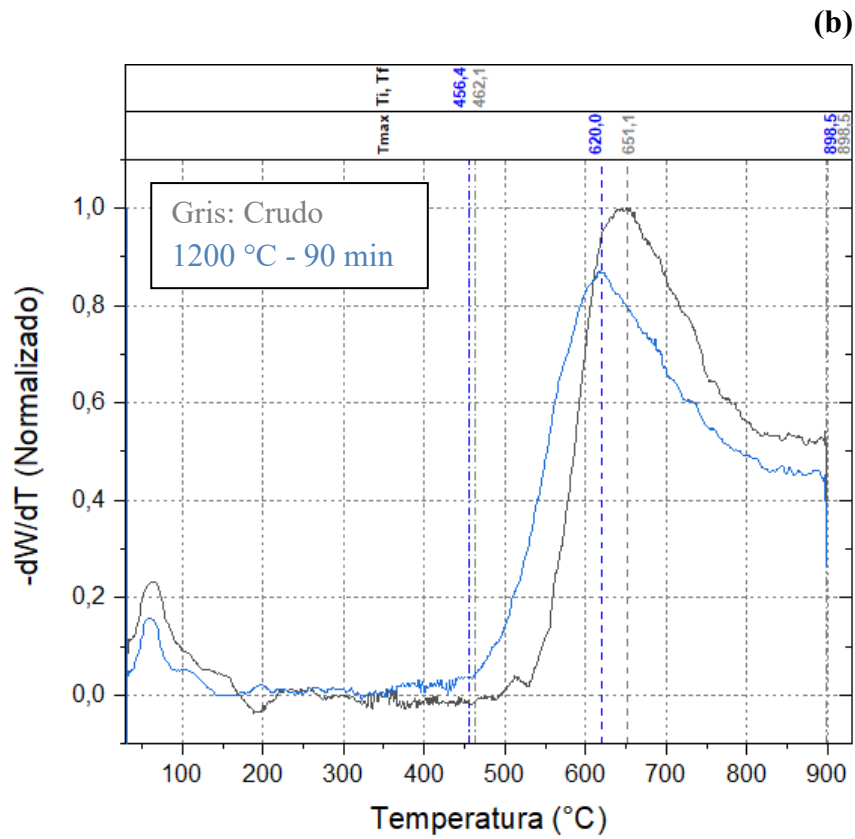


Figura 20. Análisis termogravimétrico diferencial (DTG) de las muestras de carbón: muestra cruda (gris); (a) tratadas a 1600 $^{\circ}\text{C}$ por 150 minutos (rojo) y 30 minutos (azul); (b) 1200 $^{\circ}\text{C}$ por 90 min (azul); (c) 800 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos (rojo) y 150 minutos (azul).

Tabla 10. Parámetros de oxidación de las muestras del carbón Antracita.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)
Crudo	-	462.1	989.5	651.1
800	30	500.2	898.6	653.6
	150	465.2	898.1	647.7
1200	90	456.4	898.5	620.0
1600	30	526.6	898.7	659.3
	150	526.7	898.2	726.6

El comportamiento de oxidación del carbón muestra la dependencia de la temperatura y del tiempo de tratamiento. El hecho de que la muestra cruda presente una temperatura de inicio de oxidación relativamente alta ($T_i \approx 462$ °C) y una temperatura de máxima velocidad de reacción en torno a 651 °C sugiere que se trata de un carbón de rango medio a alto, con bajo contenido de volátiles y una estructura interna más ordenada. Este tipo de comportamiento ha sido vinculado en la literatura con una menor reactividad y una mayor estabilidad térmica, lo cual concuerda con lo señalado por Merdun y Laougé (2021) en estudios cinéticos de pirólisis y oxidación bajo condiciones TGA.

Bajo tratamientos a temperaturas intermedias (800 °C durante 30 y 150 minutos, y 1200 °C durante 90 minutos), se observa una reducción clara tanto en T_i como en T_{max} , por ejemplo, T_{max} disminuye cerca de 35 °C tras tratamiento a 1200 °C. Este comportamiento, aunque aparentemente contraintuitivo, puede explicarse a partir de la evolución de la estructura del carbonizado: a estas temperaturas se eliminan compuestos volátiles y alquitránicos, lo que genera una porosidad más abierta y promueve una mayor densidad de sitios reactivos, especialmente bordes de grafeno o defectos, los cuales favorecen la oxidación al reducir la energía de activación necesaria. Estos resultados concuerdan con hallazgos de Li et al. (2014), quienes demostraron cómo la atmósfera de gasificación altera significativamente la estructura del carbonizado y su reactividad. De manera complementaria, Cheng et al. (2024), a través de estudios con espectroscopía Raman in situ, evidenciaron que la oxidación promueve la generación de defectos estructurales en la matriz carbonosa, lo que a su vez incrementa la reactividad del carbonizado durante las etapas iniciales del proceso.

Sin embargo, esta tendencia se revierte al aumentar la temperatura hasta 1600 °C, ya que la estabilidad térmica del carbón se incrementa de manera notable. El aumento de la $T_{\max}$ hasta 726.6 °C después de 150 minutos podría interpretarse como una reorganización estructural profunda. Este comportamiento se relaciona con procesos de carbonización y grafitización que, a estas temperaturas, favorecen un mayor ordenamiento cristalino y reducen la reactividad del material.

Además, Ren et al. (2023) demostraron que, bajo distintas modalidades de combustión, tiene lugar la condensación de anillos aromáticos y la disminución de defectos estructurales, lo que incrementa la aromaticidad y genera estructuras más densas y estables. Estos hallazgos ayudan a explicar por qué el carbón tratado a 1600 °C requiere mayores energías de activación para oxidarse. De manera complementaria, Zeng et al. (2022) reportaron en antracitas que este progresivo ordenamiento conduce a una grafitización incipiente, con la consecuente formación de una arquitectura más estable y menos rica en sitios reactivos. Tal transformación estructural justificaría el desplazamiento de la $T_{\max}$ hacia valores más elevados.

Finalmente, los trabajos comparativos de Liu et al. (2020) sobre pirólisis mediante microondas destacan que la modalidad de calentamiento puede influir en la cinética de las transformaciones. No obstante, también subrayan que el efecto de ordenamiento estructural a altas temperaturas se mantiene como un fenómeno recurrente, independientemente de la técnica de calentamiento utilizada. En conjunto, estas observaciones refuerzan la idea de que el incremento de la $T_{\max}$ a 1600 °C constituye un indicio sólido de estabilización estructural en el carbón sometido a condiciones extremas.

La reactividad oxidativa del carbón responde de forma no lineal a los tratamientos térmicos. Mientras que en los rangos intermedios la eliminación de volátiles y el aumento de porosidad sugieren una activación estructural que facilita la oxidación, a temperaturas más elevadas domina el ordenamiento cristalino y la grafitización, que otorgan mayor estabilidad y disminuyen la densidad de sitios reactivos. Esta combinación de procesos explica la dualidad observada y confirma que tanto los mecanismos de activación como los de estabilización deben considerarse en la optimización de materiales carbonosos (Banash, 2021).

La **Figura 21** presenta la deconvolución de las curvas $-dW/dT$ correspondientes a los carbones: tratados a 1600 °C por 150 minutos **(a)** y 30 minutos **(b)**. En todos los casos se evidencia la contribución de más de un proceso oxidativo.

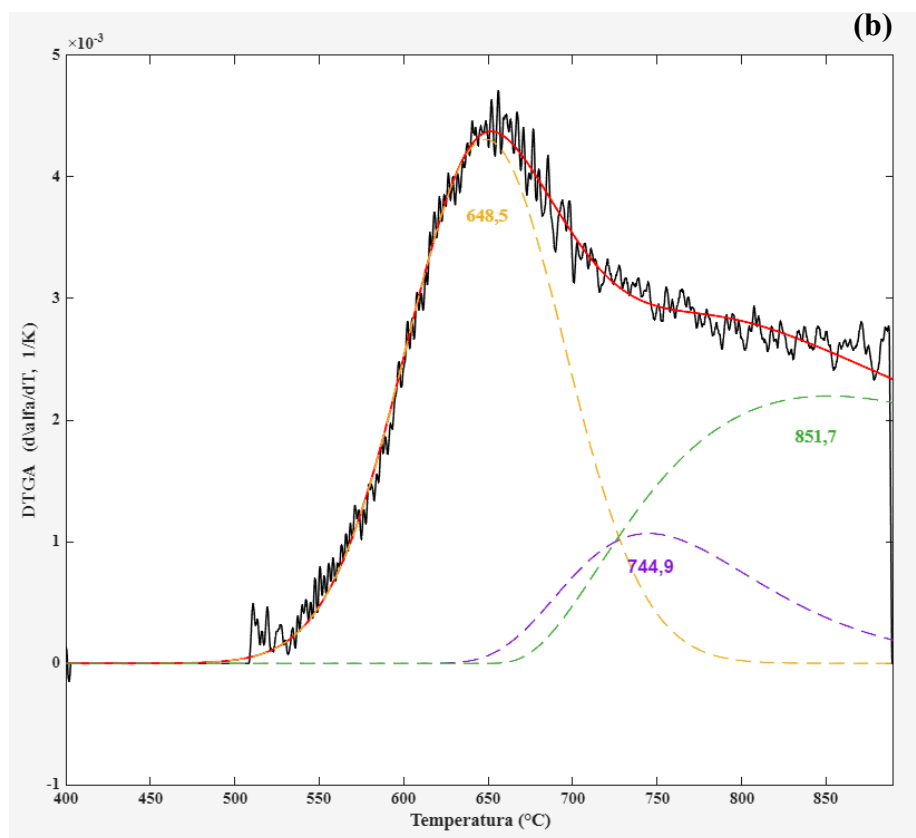
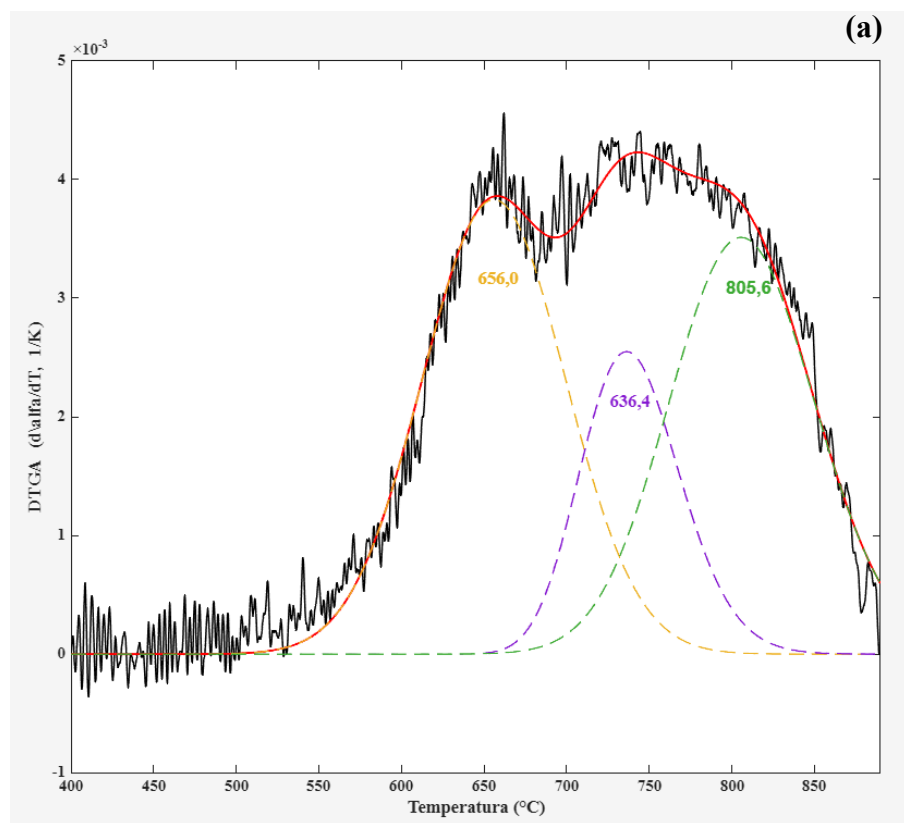


Figura 21. Deconvolución de las curvas $-dW/dT$ correspondientes a los carbones: tratados a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 150 minutos **(a)** y 30 minutos **(b)**

En las muestras tratadas a 800 °C (ver **anexo 10.6**) se identifican picos dominantes en el intervalo de 540–600°C para 30 min, acompañados de un hombro emergente hacia los 650–690 °C, lo que refleja la presencia de fracciones todavía reactivas asociadas a grupos oxigenados y cadenas alifáticas, junto con la formación inicial de estructuras más aromáticas. Tras 150 min, la contribución del primer pico disminuye de manera considerable y el máximo principal se desplaza al rango de 650–710 °C, indicando un enriquecimiento progresivo en fracciones más estables y aromatizadas. Este corrimiento del pico dominante a temperaturas más elevadas se interpreta como un incremento en la energía de activación promedio y un consumo progresivo de pseudocomponentes de baja energía, en línea con lo reportado en estudios de deconvolución tipo Fraser–Suzuki aplicados a sistemas lignocelulósicos y carbonosos (Wang et al., 2022; Kristanto et al., 2021; Perejón et al., 2011).

En el caso de 1200 °C y 90 min (ver **anexo 10.6**), la corrida se caracteriza por un pico principal entre 600–700 °C con contribuciones secundarias más débiles a menor temperatura. Una lectura inmediata sugeriría un mecanismo de oxidación más homogéneo y con energías de activación redistribuidas hacia valores altos. No obstante, esta homogeneidad aparente puede estar condicionada por la resolución del propio modelo. Cheng et al. (2015) mostraron que el Fraser–Suzuki resulta útil para sistemas multicomponente, pero también subrayaron que las soluciones no son únicas. En este sentido, la interpretación de que la oxidación se “estabiliza” podría ser más bien una consecuencia de la forma del ajuste, tal como sugieren las comparaciones con estudios de Yan et al. (2019) y Martincic et al. (2024), donde aún bajo condiciones de calentamiento severo persisten irregularidades atribuibles a defectos estructurales residuales.

A 1600 °C los picos principales se sitúan por encima de 700 °C, extendiéndose en algunos casos hasta los 850–900 °C. Aunque tras 30 min se aprecian todavía trazas de componentes menos estables, a los 150 min las curvas están dominadas por fracciones altamente condensadas, indicativas de dominios grafiticos incipientes. Esta evolución coincide con los hallazgos de Mases et al. (2024), quienes mostraron mediante TGA y microscopía electrónica in-situ que el incremento del orden estructural reduce de manera significativa la reactividad oxidativa. Al mismo tiempo, trabajos recientes sobre regímenes MILD (*Combustión de Dilución Moderada o Intensa en Bajo Oxígeno*) y oxy-fuel (combustión oxi-combustible) confirman que la cinética intrínseca depende fuertemente de la microestructura del carbonizado y de las restricciones difusivas, lo que ha llevado a proponer modelos de activación superficial más complejos (Hu et al., 2023; Liu et al., 2025).

En conjunto, el desplazamiento de los picos a temperaturas más altas está asociado con la desaparición de pseudocomponentes de baja energía de activación, el incremento del orden estructural y la consolidación de un comportamiento cinético menos heterogéneo, aunque con una reactividad significativamente más baja frente a la oxidación.

6.3.2.1 Análisis cinético

El tratamiento térmico modifica sustancialmente el perfil de combustión, un efecto que puede analizarse desde dos perspectivas: la combustibilidad y la cinética reactiva. La combustibilidad se refleja en parámetros como la temperatura a la que ocurre la máxima combustión y el valor de reactividad específica máxima, obtenidos directamente del pico en la curva DTGA. Por otro lado, la cinética se estudia en las etapas de oxidación y combustión del residuo carbonoso, fase que determina la velocidad global del proceso. Para cuantificar este comportamiento, se aplicó el modelo de Frase Suzuki y el método de Coats-Redfern, permitiendo calcular la energía de activación aparente (E_a) y el factor pre-exponencial asociado a cada evento de reacción.

- **Modelo matemático de Fraser Suzuki:**

Este modelo ajusta la curva DTGA a una suma de funciones Fraser-Suzuki, como se puede observar en la **Figura 22**, obteniendo la asimetría y la forma característica de los picos de reacción mediante cuatro parámetros: la amplitud (a), que refleja la intensidad de la etapa; el ancho (σ), asociado al rango térmico sobre el que ocurre la transformación; la asimetría (s), que permite modelar colas laterales asimétricas típicas de reacciones superpuestas; y el factor de forma (r), que controla la curtosis del pico. Con el fin de adaptarse a distintos escenarios experimentales y a diversos niveles de información inicial, se implementaron dos estrategias de ajuste. La primera es un modo libre, en el cual todos los parámetros se optimizan de manera simultánea para obtener el mejor ajuste global. La segunda es un modo de anchos fijos, en el que los valores de σ permanecen constantes, ya sea porque se estimaron previamente o porque se fijaron manualmente, optimizándose únicamente la amplitud, la asimetría y la forma. Esta dualidad metodológica favorece la interpretación física de los resultados, al permitir incorporar conocimiento previo en la modelización de los mecanismos de oxidación.

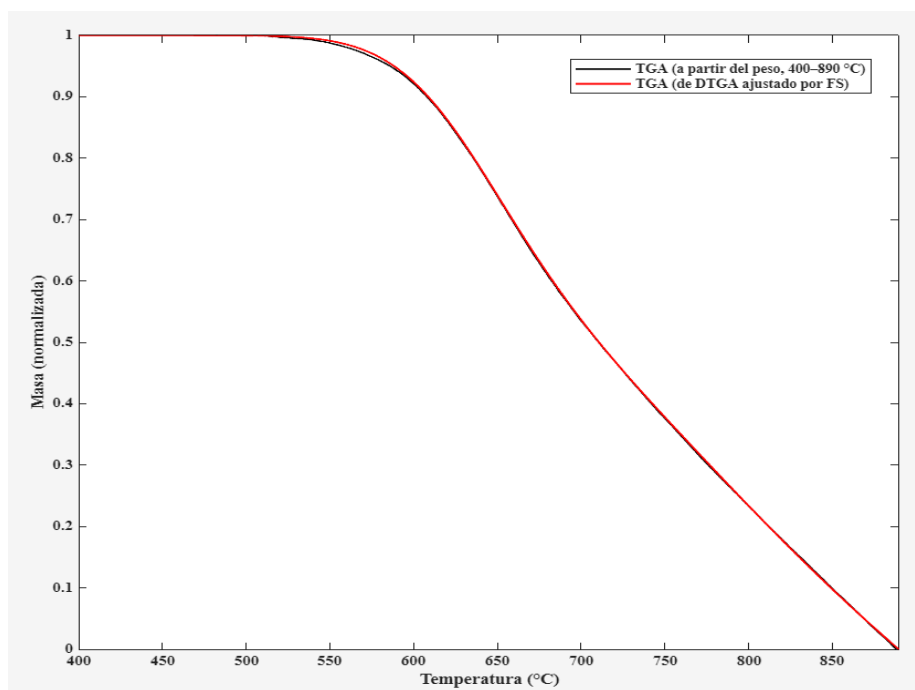


Figura 22. DTGA ajustado por Fraser Suzuki – muestra 1600 °C por 30 minutos.

Se observa que el modelo se ajusta bastante bien a los datos experimentales, lo que indica que los parámetros cinéticos usados para este ajuste pueden predecir la dinámica del sistema. En primer lugar, este resultado confirma que la descomposición de la curva DTGA mediante el modelo Fraser-Suzuki capturó de manera precisa y completa todos los procesos de oxidación involucrados en la pérdida de masa, representando los mecanismos subyacentes. Además, la consistencia entre la curva del TGA, reconstruida mediante integración numérica del modelo DTGA, y los datos experimentales, demuestra que el ajuste no se limita a la derivada de la reacción, sino que también reproduce la función original de masa. Lo anterior sugiere que, el proceso global de oxidación está gobernado por un único mecanismo de reacción dominante o por múltiples mecanismos con parámetros cinéticos muy similares, como lo evidencia la curva TGA. En consecuencia, los parámetros cinéticos (E_a y A) obtenidos mediante el método de Coats-Redfern para los pseudocomponentes se consideran confiables. Para los ajustes de las demás muestras, ver el **anexo 10.4**.

- **Método de Coats-RedFern:**

La **Figura 23** presenta la gráfica de Arrhenius en la que, para un análisis práctico, se seleccionó la muestra a 1200 °C por 90 minutos, la cual registra la temperatura final más alta obtenida mediante el método de Coats-Redfern (para las gráficas de las demás muestras, ver **anexo 10.5**). En esta curva se divide el rango de temperatura en segmentos, usando los centros de los

picos Fraser Suzuki como límites, cada uno asociado a un valor específico de energía de activación (E_a); en cada segmento, se ajusta el modelo de Coats Redfern $(-\ln(1 - \alpha))^{\frac{1}{2}}$ vs. $1/T$ para obtener la pendiente. Esta variación refleja los cambios en los mecanismos de reacción dominantes a lo largo del proceso de combustión, donde cada tramo corresponde a una etapa con una barrera energética característica.

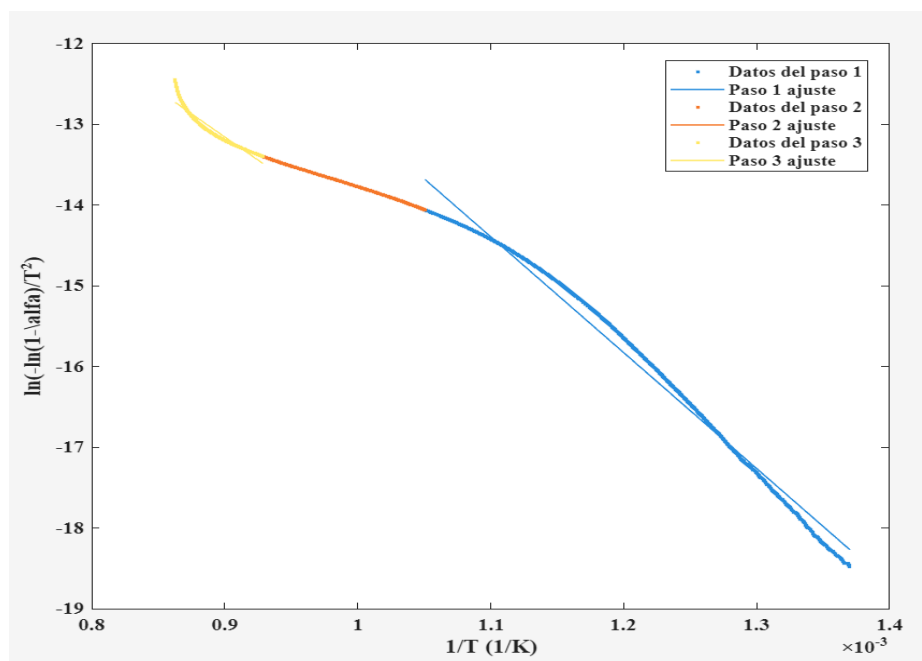


Figura 23. Gráfica de Arrhenius para la muestra 1200 °C por 90 minutos - método de Coats-Redfern.

En la **Figura 23** se evidencia que el carbón previamente carbonizado muestra al menos tres etapas de oxidación distinguibles. Con ayuda de una tabla de conversión de temperaturas (**Anexo 10.1**) se obtuvieron los rangos de cada tramo. El tramo I (amarillo; 450–680 °C), se podría asociar a la desorción de gases residuales atrapados o adsorbidos en la estructura carbonosa, la liberación de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, etc.), y a reacciones superficiales iniciales de oxidación (Locaspi et al., 2021).

El tramo II (naranja; 680–790 °C), podría implicar la oxidación del carbono más reactivo restante, lo que referiría a las fracciones menos estables de la matriz carbonosa (estructuras de carbono con menor ordenación). En esta fase, la energía de activación suele ser baja, lo que favorecería una tasa de reacción más rápida frente al carbono más ordenado restante. McMurchie et al. (2024) confirman que, durante la combustión heterogénea, la reactividad decrece a medida que avanza la conversión, debido a la disminución de sitios reactivos accesibles.

Finalmente, el tramo III (azul; 790–900 °C), podría corresponder a la oxidación del carbono estructural más aromático y estable, cuya reactividad sería menor debido a la alta estabilidad de los enlaces C–C grafiticos. Este tramo dominaría la cinética global y se caracterizaría por requerir mayores energías de activación, además podría estar influenciado por restricciones difusionales internas en la matriz carbonosa (Maffei T., 2021; Morin et al., 2017).

A partir de las temperaturas máximas identificadas en los picos de las curvas $-dW/dT$ deconvolucionadas mediante el modelo de Fraser-Suzuki y aplicando el método de Coats-Redfern, se calcularon los parámetros cinéticos correspondientes a la combustión de las muestras en su estado natural y tras el tratamiento térmico. Estos resultados se resumen en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de la combustión del carbón antracita de Yacopí, Cundinamarca; crudo y tratado térmicamente.

Muestra	Condiciones de operación	Rango de temperatura (°C)	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
0	-	400.02 – 685.25	196.69	2.098e+08
		685.25 – 785.30	58.27	1.135e+00
		785.30 – 889.92	89.71	5.549e+01
1	1600 °C - 150 min	400.02 – 696.20	118.97	3.008e+03
		696.20 – 771.00	82.01	2.146e+01
		771.00 – 889.99	120.37	2.381e+03
2	1600 °C – 30 min	400.02 – 696.70	173.31	7.315e+06
		696.70 – 798.30	55.55	7.109e-01
		798.30 – 889.85	106.08	3.576e+02
3	1200 °C – 90 min	400.02 – 678.80	119.35	9.700e+03
		678.80 – 802.90	43.87	1.790e-01
		802.90 – 889.99	95.37	1.127e+02
4	800 °C – 30 min	400.02 – 683.15	198.01	2.539e+08
		683.15 – 784.85	58.30	1.143e+00
		784.85 – 889.94	89.20	5.230e+01
5	800 °C – 150 min	400.02 – 682.90	151.39	5.572e+05
		682.90 – 791.45	54.89	7.511e-01
		791.45 – 889.91	90.50	6.246e+01

En la muestra cruda, el primer pico ($E_a \approx 196$ kJ/mol) puede asociarse a la oxidación inicial de núcleos aromáticos policíclicos condensados, cuya elevada estabilidad explica la energía de activación alta observada. Esto es consistente con lo reportado en la literatura sobre la resistencia de anillos grafiticos a la oxidación (Du et al., 1991; Picheau et al., 2022). El segundo pico ($E_a \approx 58$ kJ/mol) se puede atribuir a la oxidación de carbono amorfo atrapado en poros o al efecto catalítico de minerales presentes en la matriz, lo cual tiende a reducir drásticamente la E_a aparente (McMurchie et al., 2024; Maffei et al., 2021). Finalmente, el tercer pico ($E_a \approx 90$ kJ/mol) se podría vincular a la combustión de carbono semi-grafítico, con reactividad intermedia entre carbonos desordenados y dominios grafiticos más estables (Morin et al., 2017).

Tras el tratamiento térmico a 1600 °C durante 150 min (Muestra 1), se observa una reorganización estructural significativa. El primer pico ($E_a \approx 119$ kJ/mol) puede asociarse a la formación de carbono nanoestructurado, más accesibles al oxígeno y con menor E_a que en el crudo (Maffei et al., 2021). El segundo pico ($E_a \approx 82$ kJ/mol) probablemente corresponde a la oxidación de carbonos Edge sites en cristalitos de grafito de tamaño mediano, caracterizados por su reactividad moderada (Morin et al., 2017). El tercer pico ($E_a \approx 120$ kJ/mol) estaría dominado por la oxidación de núcleos grafiticos altamente ordenados, donde los planos basales confieren elevada estabilidad y altos valores de E_a (Du et al., 1991).

En la Muestra 2 (1600 °C, 30 min), los resultados sugieren una estructura intermedia. El primer pico ($E_a \approx 173$ kJ/mol) podría reflejar la combinación de núcleos aromáticos originales con defectos inducidos por el choque térmico, lo que explica la alta E_a junto con un factor pre-exponencial elevado (McMurchie et al., 2024). El segundo pico ($E_a \approx 56$ kJ/mol) estaría controlado por la oxidación de carbono desordenado, gobernado principalmente por difusión (Maffei et al., 2021). El tercer pico ($E_a \approx 106$ kJ/mol) correspondería a la oxidación de cristalitos grafiticos con defectos, representando una transición incompleta hacia una estructura grafitica más ordenada (Morin et al., 2017).

En la Muestra 4 (1200 °C, 90 min), la reactividad es mayor. El primer pico ($E_a \approx 119$ kJ/mol) puede vincularse a la oxidación de carbono nanoporoso, cuya gran área superficial facilitaría la interacción con el oxígeno (Picheau et al., 2022). El segundo pico ($E_a \approx 44$ kJ/mol) estaría dominado por la catálisis de cenizas expuestas, ya que la baja E_a sugiere un mecanismo heterogéneo promovido por minerales (McMurchie et al., 2024). Finalmente, el tercer pico ($E_a \approx 95$ kJ/mol) podría asociarse a la oxidación de remanentes grafiticos parcialmente

ordenados, cuya estabilidad se mantiene pese a la mayor accesibilidad de la matriz (Morin et al., 2017).

Por último, en las muestras tratadas a 800 °C (Muestras 5 y 6), se observa un comportamiento muy similar al del carbón crudo. El primer pico ($E_a \approx 198\text{--}151$ kJ/mol) podría implicar la oxidación de núcleos aromáticos condensados, con desorción parcial de gases atrapados y alta estabilidad térmica (Du et al., 1991). Los picos 2 y 3 posiblemente reproducen mecanismos de oxidación difusional y semi-grafítica, indicando que a esta temperatura de tratamiento no ocurriría una reorganización sustancial de la estructura carbonosa (Maffei et al., 2021).

Esta progresión indica que el tratamiento térmico a altas temperaturas (≥ 1200 °C) redefine la estructura del carbono, promoviendo la formación de posibles materiales con propiedades cinéticas homogenizadas y mayor accesibilidad al oxígeno, mientras que los tratamientos a menor temperatura (≤ 800 °C) preservarían la naturaleza multifásica y estable de la antracita original, como se resumen en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Resumen estructural por condición de operación de cada muestra.

Muestra / Condición	Rango de tratamiento térmico	Evolución estructural esperada	Tipo(s) de carbono predominante
Cruda (sin tratamiento)	—	Estructura heterogénea, sin reorganización significativa. Conserva núcleos aromáticos condensados.	Carbono amorfo, nanoporoso incipiente y grafítico parcial.
Muestra 1 (1600 °C, 150 min)	Alta T y tiempo prolongado	Reorganización profunda, alta eliminación de defectos. Formación de dominios grafíticos más ordenados.	Carbono grafítico + nanoporoso residual.
Muestra 2 (1600 °C, 30 min)	Alta T, tiempo corto	Reordenamiento parcial. Aún coexistencia de dominios amorfos y grafíticos en desarrollo.	Carbono amorfo + nanoporoso + cristalitos grafíticos incipientes.
Muestra 4 (1200 °C, 90 min)	Temperatura alta, pero menor que 1600 °C	Estructura más reactiva, desarrollo de carbono nanoporoso y mayor accesibilidad al O ₂ . Persisten algunos dominios desordenados.	Carbono nanoporoso + carbonos amorfos + grafítico parcial.
Muestras 5 y 6 (800 °C, 30–90 min)	Baja T	Conservan la mayor parte de la estructura original. Tratamiento insuficiente para modificar la antracita.	Carbono amorfo, aromático condensado y semigrafítico.

7. CONCLUSIONES

1. El tratamiento térmico evidenció que la temperatura constituye la variable con mayor incidencia sobre el rendimiento, con un efecto más de tres veces superior al observado para el tiempo de residencia. A 1600 °C se registró la mayor pérdida de masa, asociada con la eliminación de fracciones volátiles y de estructuras termodinámicamente inestables, mientras que a 800 °C se produjeron recombinaciones parciales que dieron lugar a rendimientos inusualmente altos. Este comportamiento no lineal refleja la complejidad de los mecanismos de estabilización y transformación en carbones de alto rango, donde coexisten procesos competitivos de degradación y reestructuración.
2. La deconvolución de las curvas DTG mostró una reducción progresiva de pseudocomponentes asociados a grupos oxigenados y cadenas alifáticas, lo que se traduce en un incremento relativo de fracciones aromáticas más condensadas y resistentes al calor. Esta transformación estructural explica el desplazamiento de los picos hacia temperaturas superiores, ya que la eliminación de componentes deja como predominantes aquellas estructuras que requieren mayor energía de activación para oxidarse, confirmando así la transición gradual hacia estados más estables y cercanos al grafito.
3. Los espectros Raman evidenciaron una evolución estructural del carbón tratado en función de la temperatura y el tiempo de residencia. En general, se observó una atenuación de las sub-bandas D distintas de D₁, asociadas a contribuciones altamente desordenadas y amorfas, junto con un incremento relativo de la banda G y de la sub-banda D₁, ambas vinculadas a estructuras aromáticas con hibridación sp². Este comportamiento indica una reorganización estructural caracterizada por la condensación de dominios aromáticos y la generación simultánea de bordes y defectos, lo que sugiere una transición hacia un estado estructural más condensado aromáticamente, aunque aún distante de una grafitización plena y conservando rasgos de desorden propios de materiales carbonosos heterogéneos.
4. La evolución diferenciada de los parámetros Gr y Am pone de manifiesto que la respuesta del carbón al tratamiento térmico no es lineal y depende estrechamente de su estructura inicial. En particular, la disminución del parámetro Am indica una reducción de la contribución amorfa relativa, asociada a la eliminación de estructuras orgánicas menos estables bajo condiciones térmicas severas. Por su parte, el comportamiento del parámetro Gr, que no desciende por debajo del valor correspondiente al carbón crudo,

sugiere que, si bien el tratamiento térmico favorece la reorganización de la matriz carbonosa y la formación de dominios aromáticos finitos, no se alcanza un grado de organización aromática superior al del material original. En conjunto, estos resultados reflejan una reorganización estructural compleja, dominada por la disminución de fracciones amorfas y la persistencia de defectos y bordes aromáticos, sin evidencia de una grafitización neta en el rango de condiciones estudiadas. Los carbonizados obtenidos a 1600 °C alcanzaron los valores más altos de E_a , validando que la transición hacia fases grafiticas y más ordenadas dificulta de manera significativa los procesos de oxidación. En contraste, el carbón crudo, con una estructura menos organizada, mostró una mayor facilidad para la combustión, lo que evidencia la relación directa entre ordenamiento estructural y reactividad.

5. Los tratamientos a 1200 °C durante 90 minutos favorecen la formación de estructuras de alta reactividad, mientras que aquellos realizados a 1600 °C durante 150 minutos promueven el desarrollo de un ordenamiento de mayor estabilidad. Por el contrario, las exposiciones a 800 °C resultan claramente insuficientes para modificar significativamente la microestructura de la antracita original, lo que sugiere que se requieren niveles térmicos superiores para promover transformaciones sustanciales.
6. Los parámetros cinéticos obtenidos mediante el método de Coats–Redfern bajo el modelo A2 confirmaron que el tratamiento térmico incrementa la energía de activación, reduciendo la reactividad conforme avanza la grafitización. Este resultado implica que los carbonizados requieren condiciones más rigurosas para oxidarse, reflejando un avance hacia materiales con mayor estabilidad térmica y menor susceptibilidad a procesos de combustión rápida.
7. El análisis segmentado de las curvas de descomposición reveló que distintos mecanismos predominan según el intervalo térmico: en temperaturas intermedias se observan procesos de oxidación y reorganización aromática, mientras que en condiciones más severas prevalecen reacciones de condensación y oxidación secundaria.

8. RECOMENDACIONES

1. Realizar un análisis específico de la composición mineral de las cenizas (mediante técnicas como XRD o XRF) en los carbonizados, dado que su presencia constante (~9.57% en la muestra cruda) podría estar influyendo de manera catalítica o inhibitoria en los parámetros cinéticos obtenidos, lo cual ayudaría a explicar las variaciones no lineales observadas en las energías de activación (E_a) con el tratamiento térmico.
2. Se sugiere aplicar y contrastar métodos de análisis isoconversionales alternativos como Flynn-Wall-Ozawa o Kissinger-Akahira-Sunose junto al método de Coats-Redfern utilizado, con el fin de verificar la independencia de los valores de E_a y A respecto al modelo y confirmar los mecanismos de reacción propuestos para las distintas etapas de oxidación.
3. Complementar la caracterización estructural con análisis de textura porosa (adsorción de N_2 y CO_2) para cuantificar la evolución del área superficial y la distribución de tamaños de poro en los carbonizados, lo que permitiría correlacionar directamente el aumento de la E_a con la reducción de microporos accesibles y la formación de estructuras más grafiticas y menos reactivas.
4. Con el fin de validar los parámetros cinéticos en condiciones más cercanas a las aplicaciones industriales, se propone realizar pruebas de combustión en un reactor de lecho fijo a escala piloto, utilizando muestras representativas como el carbonizado de 1600 °C (alta E_a) y el carbón crudo (baja E_a), evaluando así el comportamiento termo-oxidativo en régimen prolongado y considerando efectos de transferencia de masa y calor no capturados en el TGA.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agencia Nacional De Minerías. (2021). El futuro del carbón en Colombia no termina, se fortalece con las ruedas de negocios. Recuperado de: <https://www.anm.gov.co/?q=rueda-de-negocios-carbon-termico-en-colombia>

Ahmad, N., Faisal, S., Khan, A., & Rehman, H. U. (2024). Raman analysis of carbonaceous material and deduced peak metamorphic temperatures of metasediments from Western Himalaya, NW Pakistan. *Geological Journal*, 59, e5083. <https://doi.org/10.1002/gj.5083>

Ali Shokri, Farzam Fotovat, (2023). Kinetic analysis and modeling of paper-laminated phenolic printed circuit board (PLP-PCB) pyrolysis using distributed activation energy models (DAEMs), *Thermochimica Acta*, Volume 724. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179513>.

An, M., & Guo, Q. (2022). Kinetic Studies on the Steam Gasification of Chars Derived from Coals by Different Isoconversional Methods. *Atmosphere*, 13(9), 1480. <https://doi.org/10.3390/atmos13091480>

Ascensão, G., Faleschini, F., Marchi, M., Segata, M., Van De Sande, J., Rahier, H., Bernardo, E., & Pontikes, Y. (2022). High-temperature behavior of CaO–FeOx–Al₂O₃–SiO₂-rich alkali activated materials. *Applied Sciences*, 12(5), 2572. <https://doi.org/10.3390/app12052572>

ASTM Standards. (2015). Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. In *ASTM Standards*. <https://doi.org/10.1520/D7582-15>

ASTM Standards. (2017). Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion 1. In *ASTM Standards*. <https://doi.org/10.1520/D4239-17>

ASTM Standards. (2018). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. In *ASTM Standards*. <https://doi.org/10.1520/D3174-12R18E01>

ASTM Standards. (2020). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. In *ASTM Standards*. <https://doi.org/10.1520/D3175-20>

ASTM Standards. (2021-1). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. In *ASTM Standards*. <https://dx.doi.org/10.1520/D3172-13>

ASTM Standards. (2021-2). Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. In *ASTM Standards*. <https://doi.org/10.1520/D5373-21>

Bai, F., Sun, Y., & Liu, Y. (2016). Thermogravimetric analysis of Huadian oil shale combustion at different oxygen concentrations. *Energy & Fuels*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02888>

Banash, M. A. (2021). Identification of carbon nanomaterials by deconvolution of thermogravimetric analysis signals. *Thermochimica Acta*, 700. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178928>

Barrera, R., Pérez, J. F., & Salazar, C. (2014). Colombian Coals: classification and thermochemical characterization for energy applications. *Revista ION*, 27(2), 43-54. http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-100X2014000200005&script=sci_abstract

Barraza-Burgos, JM, García-Saavedra, EA, Chaves-Sanchez, D., Trujillo-Urbe, MP, Velasco-Charria, FJ, & Acuña-Polanco, JJ (2015). Características termogravimétricas y cinética de pirólisis de mezclas de carbón. *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia*, (77), 17–24. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.n77a03>

Becerra, A. (2014). Modelo cinético para determinar parámetros cinéticos de la pirólisis de la cascarilla de café, Universidad de los Andes. Recuperado de: <https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/97dbd428-b767-4d94-8ffd-81baa2d79108/content>

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., & Rouzaud, J. N. (2002). Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9), 859–871. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x>

Bokobza, L., Bruneel, J.-L., & Couzi, M. (2015). Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C*, 1(1), 77-94. <https://doi.org/10.3390/c1010077>

Bonelli, P. R., Cassanello, M. C., & Cukierman, A. L. (2002). Caracterización cinética de la pirólisis y copirólisis de combustibles alternativos. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 6(1), pp.

3. http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/80410/Documento_completo.pdf?sequence=1

Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhães-Paniago, R., & Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16), 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>

Cheng, C., Yu, J., Wang, J., Ding, L., & Yu, G. (2024). In-situ Raman spectroscopy study on coal pyrolysis and subsequent char low temperature oxidation and gasification. *Chemical Engineering Science*, *285*, 119619. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119619>

Cheng, Z., Wu, W., Ji, P., Zhou, X., Liu, R., & Cai, J. (2015). Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(2), 1429–1438. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4215-3>

Cutimbo Quispe, M. J. (2017). Estudio exploratorio del proceso de co-combustión de carbón y biomasa mediante análisis termogravimétrico para su aprovechamiento en la generación de calor [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional UN. <https://bffrepositorio.unal.edu.co/server/api/core/bitstreams/8c39cb83-5ff1-4b01-bf35-53779035d6d2/content>

Deldicque, D., Rouzaud, J.-N., Vandeveld, S., Medina-Alcaide, M. Á., Ferrier, C., Perrenoud, C., Pozzi, J.-P., & Cabanis, M. (2023). Effects of oxidative weathering on Raman spectra of charcoal and bone chars: Consequences in archaeology and paleothermometry. *Comptes Rendus Géoscience*, 355, 1–22. <https://doi.org/10.5802/crgeos.186>

Dong, S., Alvarez, P., Paterson, N., Dugwell, D. R., & Kandiyoti, R. (2009). Study on the effect of heat treatment and gasification on the carbon structure of coal chars and metallurgical cokes using Fourier transform Raman spectroscopy. *Energy & Fuels*, 23(3), 1651–1661. <https://doi.org/10.1021/ef800961g>

Du, Z., Sarofim, A. F., & Longwell, J. P. (1991). Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy & Fuels*, *5*(2), 214–221. <https://doi.org/10.1021/ef00025a035>

- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2), 47–99. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>
- Dwivedi, K. K., Pramanick, A. K., Karmakar, M. K., & Chatterjee, P. K. (2021). Waste coal utilization: A potential way to convert waste to energy. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822134-1.00006-3>
- Fang, X., Wu, C., Song, Y., Li, J., Jiang, X., Zhang, H., Wen, D., & Liu, N. (2024). The impact of pyrolysis temperature on the evolution of the maceral and mineral geochemistry in a subbituminous coal. *Energy*, 290, 130092. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.130092>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
- Gao, C., Vejahati, F., Katalambula, H., & Gupta, R. (2010). Co-gasification of biomass with coal and oil sand coke in a drop tube furnace. *Energy & Fuels*, 24*(1), 232–240. <https://doi.org/10.1021/ef900578t>
- Gao, F., Bai, Q., Jia, Z., Zhang, X., & Li, Y. (2024). Influence and inerting mechanism of inert gas atmospheres on the characteristics of oxidative spontaneous combustion in coal. *Energy*, 293, Article 130470. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130470>
- Ghosh, A., Datta, S., & Bhowmick, A. K. (2016). Wrinkled graphene: Synthesis and characterization of few layer graphene-like nanocarbons from kerosene. *Materials Science-Poland*, 34*(2), 365–374. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0061>
- Gómez Hernández, J. (2010). Modelo no isotérmico de gasificadores de lecho fluidizado [Tesis de pregrado, Universidad Carlos III de Madrid]. Repositorio Institucional UC3M. <https://e-archivo.uc3m.es>

Guerrero, C., Salamanca, M. E., & Díaz, J. de J. (2010). Análisis termogravimétrico en la caracterización de carbones colombianos empleados en la producción de coque. *Revista Colombiana de Química*, volumen 39. Recuperado de: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/20337>

Guo, X., Xu, X., Xue, X., & Li, X. (2022). Insights into the structures of coals and chars from a bond and radical perspective using Raman spectroscopy. *Fuel*, 312. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122980>

He, X., Liu, X., Nie, B., & Song, D. (2017). FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals. *Fuel*, 206, 555-563. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.101>

Hower, J. C., Finkelman, R. B., Eble, C. F., & Arnold, B. J. (2022). Understanding coal quality and the critical importance of comprehensive coal analyses. *International Journal of Coal Geology*, 263, 104120. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104120>

Hu, F., Xiong, B., Liu, X., Huang, X., Li, Y., & Liu, Z. (2023). Optimized TGA-based experimental method for studying intrinsic kinetics of coal char oxidation under moderate or intense low-oxygen dilution oxy-fuel conditions. *Energy*, 265, 126318. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126318>

Jia, J., Xing, Y., Li, B., Zhao, D., Wu, Y., Chen, Y., & Wang, D. (2023). Study on the occurrence difference of functional groups in coals with different metamorphic degrees. *Molecules*, 28(5), 2264. <https://doi.org/10.3390/molecules28052264>

Jiang, J., Yang, W., Cheng, Y., Liu, Z., Zhang, Q., & Zhao, K. (2019). Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification. *Fuel*, 239, 559–572. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.057>

Ju, Y., Zhu, Y., Zhou, H., Ge, S., & Xie, H. (2021). Microwave pyrolysis and its applications to the in situ recovery and conversion of oil from tar-rich coal: An overview on fundamentals, methods, and challenges. *Energy Reports*, *7*, 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.01.021>

Kristanto, J., Azis, M. M., & Purwono, S. (2021). Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in TGA/DSC. *Heliyon*, 7(7), e07669. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07669>

León, E. (2006). La importancia del carbón mineral. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*, 92-94. Recuperado de: https://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/publicaciones/geologia/vol9_n18/a10.pdf

Li, P., Kan, H., Chen, C., Wu, J., Zhang, Y., & Guo, F. (2024). Melting and flow behavior of coal ash at high temperatures based on $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO/Na}_2\text{O}$ pseudoternary phase diagram. *ACS Omega*, 9(20), 18699–18710. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01678>

Li, T., Zhang, L., Dong, L., & Li, C.-Z. (2014). Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of Collie sub-bituminous coal. *Fuel*, 117(Part B), 1190–1195. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.040>

Li, X., Hayashi, J., & Li, C.-Z. (2006). FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel*, 85(12–13), 1700–1707. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.008>

Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress in Materials Science*, 135, 101089. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>

Liming Lu, Chunhua Kong, Veena Sahajwalla, David Harris, (2002), Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity. **Fuel*, Volume 81, Issue 9, Pgs. 1215-1225*. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00035-2).

Liu, H., Chen, T., & Fang, L. (2020). Evolution of char structure during non-isothermal low temperature pyrolysis of ZhunDong coal by microwave heating: A comparative study with conventional heating. *Journal of the Energy Institute*, 93(3), 1195–1206. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.11.003>

Liu, Y., Shi, Z., Li, K., Wang, Z., Tao, J., Xu, S., Wang, X., Chen, Y., Yu, B., Fu, P., & Zhou, H. (2025). Study on intrinsic reaction kinetics of coal char oxy-fuel combustion based on general surface activation function model. *Combustion and Flame*, 273, 113952. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113952>

Londoño Amaya, W. (2012). Cálculo de parámetros cinéticos para el proceso de pirólisis de asfaltenos de los crudos pesados colombianos, Universidad del valle. <https://hdl.handle.net/10893/23460>

Locaspi, A., Debiagi, P., Pelucchi, M., Hasse, C., & Faravelli, T. (2021). A predictive physico-chemical model of biochar oxidation. *Energy & Fuels*, 35(18), 14669–14685. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01502>

Maffei T., (2013). Kinetic model of coal combustion [Tesis doctoral, Politecnico di Milano]. Politecnico di Milano. Recuperado de: <https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/74424?utm>

Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of activated carbon. In F. Rodríguez-Reinoso (Ed.), *Activated carbon* (pp. 143-242). Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50018-2>

Martincic, M., Sandoval, S., Oró-Solé, J., & Tobías-Rossell, G. (2024). Thermal stability and purity of graphene and carbon nanotubes: Key parameters for their thermogravimetric analysis (TGA). *Nanomaterials*, 14(21), 1754. <https://doi.org/10.3390/nano14211754>

Mases, M., Jacobsson, D., Wahlqvist, D., Ek, M., & Wiinikka, H. (2024). The oxidation of carbon nanostructures imaged by electron microscopy: Comparison between in-situ TEM and TGA experiments. *Applied Surface Science*, 672, 160755. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160755>

McMurchie, E. J., Olatunji, J., Kwong, K. Y., Marek, E. J., & Hayhurst, A. N. (2024). The kinetics and mechanism of the combustion of the carbon in biochar from oak, as studied in an electrically heated, fluidised bed of sand. *Fuel*, 378, 132677. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132677>

Merdun, H., & Laouge, Z. B. (2021). Kinetic and thermodynamic analyses during co-pyrolysis of greenhouse wastes and coal by TGA. *Renewable Energy*, *163*, 453–464. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.120>

Merlen, A., Buijnsters, J. G., & Pardanaud, C. (2017). A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids:

from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*, 7(10), 153. <https://doi.org/10.3390/coatings7100153>

Morin, M., Pécate, S., Masi, E., & Hémati, M. (2017). Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel*, *203*, 522-536. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.134>

Negri, F., Di Donato, E., Tommasini, M., Castiglioni, C., Zerbi, G., & Müllen, K. (2004). Resonance Raman contribution to the D band of carbon materials: Modeling defects with quantum chemistry. *Journal of Chemical Physics*, 120(24), 11889–11900. <https://doi.org/10.1063/1.1710853>

Niksa, S. (2022). Support for CFD and process simulation applications. In *Process chemistry of coal utilization: Chemistry toolkit for furnaces and gasifiers* (pp. 59-108). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89959-8.00004-5>

Nobuyoshi Koga, Sergey Vyazovkin, Alan K. Burnham, Loic Favregeon, Nikita V. Muravyev, Luis A. Pérez-Maqueda, Chiara Saggese, Pedro E. Sánchez-Jiménez, (2023), ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics, *Thermochimica Acta*, Volume 719, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>

O’Keefe, J. M. K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W. A., Eble, C. F., Esterle, J. S., Mastalerz, M., Raymond, A. L., Valentim, B. V., Wagner, N. J., Ward, C. R., & Hower, J. C. (2013). On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology*, 118, 58–87. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.08.007>

Pastor, J. M., Jawhari, T., & Merino, J. C. (2003). Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la micro espectroscopía vibracional (Raman, FTIR y FT-Raman). *Revista Iberoamericana de Polímeros*.

Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Criado, J. M., & Pérez-Maqueda, L. A. (2011). Kinetic analysis of complex solid-state reactions: A new deconvolution procedure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(8), 1780–1791. <https://doi.org/10.1021/jp110895z>

Perry, S. T., Hambly, E. M., Fletcher, T. H., Solum, M. S., & Pugmire, R. J. (2000). Solid-state ^{13}C NMR characterization of matched tars and chars from rapid coal

devolatilization. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2), 2313–2319. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80642-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80642-6)

Picheau, E., Amar, S., Derré, A., Pénicaud, A., & Hof, F. (2022). An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chemistry – A European Journal*, *28*(54), e202200117. <https://doi.org/10.1002/chem.202200117>

Pierson, H. O. (1994). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: Processing, properties and applications*. Noyes Publications. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/book/9780815513391/handbook-of-carbon-graphite-diamonds-and-fullerenes>

Ravenni, G., Elhami, O. H., Ahrenfeldt, J., Henriksen, U. B., & Neubauer, Y. (2019). Adsorption and decomposition of tar model compounds over the surface of gasification char and active carbon within the temperature range 250–800 °C. *Applied Energy*, 241, 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.032>

Ravenni, G., Sárossy, Z., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. B. (2018). Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 1044–1056. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.001>

Rantitsch, G., Lämmerer, W., Fisslthaler, E., Mitsche, S., & Kaltenböck, H. (2016). On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 159, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.001>

Redacción National Geographic. (2010). Periodo carbonífero. *National Geographic, Historia*. Recuperado de: <https://www.nationalgeographic.es/historia/periodo-carbonifero>

Ren, L., Zhang, K., Wang, F., Zhang, Y., Yang, F., & Cheng, F. (2024). Carbon structure evolution of coal slime under different pyrolysis methods: Quantitative analysis of carbon structure and finite-element simulation calculations. *Fuel*, *357*(Part C), 130048. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130048>

Rojas González, A. F., & Barraza Burgos, J. M. (2009). Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento. **Ingeniería e Investigación*, *29*(2), 26-

35*. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092009000200004

Rojas, A., Barraza, J., & Barranco, R. (2008). A new reaction rate constant for char combustion–formulation. *Ingeniería y Competitividad*, 10(3), 5–12. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302008000300001

Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>

Saha, M., & Dally, B. B. (2022). Solid fuels flameless combustion. In S. E. Hosseini (Ed.), *Fundamentals of low emission flameless combustion and its applications* (pp. 505-552). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85244-9.00016-2>

Saik, P., Sybir, A., Vorona, I., Isaieva, O., Yukhymchuk, V., Trachevsky, V., Burchak, O., Hubynskyi, I., & Lozynskyi, V. (2025). Research on high-temperature graphitization of anthracite using Raman and electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Frontiers in Earth Science*, 13, 1540335. <https://doi.org/10.3389/feart.2025.1540335>

Schuepfer, D. B., Badaczewski, F., Guerra-Castro, J. M., Hofmann, D. M., Heiliger, C., Smarsly, B., & Klar, P. J. (2020). Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon*, 161, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>

Speight, J. G. (2019). *Handboak of Industrial Hydrocarbon Processes* (2nd ed.). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-06314-6>

Suárez Sánchez, S. (2016). Estudio de la cinética de pirólisis de biomasa lignocelulósica (poda de vid) [Trabajo de fin de grado, Universidad de León]. Repositorio Institucional de la Universidad de León. <http://hdl.handle.net/10612/5608>

Svoboda, R., & Málek, J. (2014). Crystallization kinetics of a-Se: Part 3. Isothermal data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4201-9>

- Tagliaferro, A., Rovere, M., Padovano, E., Bartoli, M., & Giorcelli, M. (2020). Introducing the Novel Mixed Gaussian-Lorentzian Lineshape in the Analysis of the Raman Signal of Biochar. *Nanomaterials*, 10(9), 1748. <https://doi.org/10.3390/nano10091748>
- Tas, S., & Yürüm, Y. (2011). Co-firing of biomass with coals: Part 2. Thermogravimetric kinetic analysis of co-combustion of fir (*Abies bornmulleriana*) wood with Beypazari lignite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *107*(1), 293–298. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1281-z>
- Thapliyal, V., Alabdulkarim, M. E., Whelan, D. R., Mainali, B., & Maxwell, J. L. (2022). A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond and Related Materials*, 109180. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>
- Unidad de Planeación Minero-Energética [UPME]. (2022). *Plan energético nacional Colombia 2020-2050*. Ministerio de Minas y Energía. <https://www1.upme.gov.co/DemandaEnergetica/PEN2020-2050/Paginas/default.aspx>
- Walker, P. L., Jr., Rusinko, F., Jr., & Austin, L. G. (1959). Gas reactions of carbon. *Advances in Catalysis*, *11*, 133–221. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60418-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60418-6)
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Wang, W., Luo, G., Zhao, Y., Tang, Y., Wang, K., Li, X., & Xu, Y. (2022). Kinetic and thermodynamic analyses of co-pyrolysis of pine wood and polyethylene plastic based on Fraser–Suzuki deconvolution procedure. *Fuel*, 322, 124200. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124200>
- Wang, X., Si, J., Tan, H., Niu, Y., Xu, C., & Xu, T. (2011). Kinetics investigation on the combustion of waste capsicum stalks in Western China using thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *109*(1), 403–412. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1556-z>

- Xiao, J., Li, F., Zhong, Q., Huang, J., Wang, B., & Zhang, Y. (2016). Effect of high-temperature pyrolysis on the structure and properties of coal and petroleum coke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.015>
- Xie, Y., You, J., Lu, L., Wang, M., & Wang, J. (2019). Raman Spectroscopic Study of Coal Samples during Heating. *Applied Sciences*, 9(21), 4699. <https://doi.org/10.3390/app9214699>
- Yamagishi, T., Shibutani, S., & Yamauchi, S. (2023). An investigation into carbon structures in iron-loaded charcoal based on the Raman shift and line-shape of the G'-band. *Journal of Wood Science*, 69(8), 8. <https://doi.org/10.1186/s10086-023-02081-6>
- Yan, J., Jiao, H., Li, Z., Lei, Z., Wang, Z., Ren, S., ... Pan, C. (2019). Kinetic analysis and modeling of coal pyrolysis with model-free methods. *Fuel*, 239, 1229–1243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.079>
- Yan, J., Lei, Z., Li, Z., Wang, Z., Ren, S., Kang, S., Wang, X. L., & Shui, H. F. (2020). Molecular structure characterization of low–medium rank coals via X-ray diffraction (XRD), solid-state ^{13}C NMR, and FTIR spectroscopy. *Fuel*, 268, Article 117038. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117038>
- Yan, Q., Toghiani, H., Yu, F., Cai, Z., & Zhang, J. (2011). Effects of pyrolysis conditions on yield of bio-chars from pine chips. *Forest Products Laboratory*, 61(5), 367–375. <https://doi.org/10.13073/0015-7473-61.5.367>
- Yin, Y., Wu, Z., Tao, J., Qi, C., Zhang, W., & Cheng, S. (2022). Investigation of the Evolution of the Chemical Structure of Bituminous Coals and Lignite during Pyrolysis. *Crystals*, 12(4), 444. <https://doi.org/10.3390/cryst12040444>
- Zapata et al. (2014). Carbones colombianos: clasificación y caracterización termoquímica para aplicaciones energéticas. *Revista ION*, vol. 27, pp. 45. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/pdf/3420/342033068005.pdf>
- Zeng, H., Xing, B., Cao, Y., Xu, B., Hou, L., Guo, H., Cheng, S., Huang, G., Zhang, C., & Sun, Q. (2022). Insight into the microstructural evolution of anthracite during carbonization-graphitization process from the perspective of materialization. *International Journal of Mining Science and Technology*, *32*(6), 1397–1406. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.06.009>

Zhang, W., Guo, H., Cheng, S., Ren, X., & Guo, J. (2025). Comprehensive evaluation and analysis of coal used for direct reduction in rotary kiln. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 188, 107060. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107060>

Zhang, X., Wang, W., Guo, R., Pan, W., & Li, X. (2022). Study on the effect of pyrolysis conditions on the combustion behavior and char structure evolution. *ACS Omega*, 7(27), 23634–23642. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02231>

Zhao, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Wang, Q., & Guo, Y. (2015). Structural characterization of carbonized briquette is obtained from anthracite powder. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *112*, 290-297*. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.009>

Zhou, C., Liu, G., Cheng, S., Fang, T., & Lam, P. K. S. (2014). Thermochemical and trace element behavior of coal gangue, agricultural biomass and their blends during co-combustion. *Bioresource Technology*, *169*, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.076>

10. ANEXOS

10.1 Tabla de conversión de temperaturas

CONVERSIÓN DE TEMPERATURA		
$1/T$ (K ⁻¹)	T (K) = $1/(1/T)$	T (°C) = $T(K)-273.15$
0.85×10^{-3}	1176.47K	903.32°C
0.90×10^{-3}	1111.11K	837.96°C
1.00×10^{-3}	1000.00K	726.85°C
1.05×10^{-3}	952.38K	679.23°C
1.10×10^{-3}	909.09 K	635.94 °C
1.15×10^{-3}	869.57 K	596.42 °C
1.20×10^{-3}	833.33 K	560.18 °C
1.25×10^{-3}	800.00 K	526.85 °C
1.30×10^{-3}	769.23 K	496.08 °C
1.35×10^{-3}	740.74 K	467.59 °C
1.40×10^{-3}	714.29 K	441.14 °C

10.2 Algoritmo en Matlab para el cálculo de modelos de Rendimiento

```
% --- 1. DATOS EXPERIMENTALES ---
y = [102.63; % Vector columna (7x1)
     97.17;
     103.40;
     96.63;
     96.90;
     91.95;
     86.67];

% Matriz de diseño (7x4)
x = [1 -1 -1 1;
     1 -1 0 0;
     1 -1 1 -1;
     1 0 -1 0;
     1 0 0 0;
     1 1 -1 -1;
     1 1 1 1];

% --- 2. AJUSTE DEL MODELO
xt = x'; % xt es 4x7
xtx = xt * x; % xtx es 4x4
xty = xt * y;
beta = inv(xtx) * xty; % 4x4 * 4x1 = 4x1 (coeficientes)

% --- 3. GRÁFICA
x1_range = -1:0.1:1;
x2_range = -1:0.1:1;
[X1, X2] = meshgrid(x1_range, x2_range);
```

```

Z = beta(1) + (X1.*beta(2)) + (X2.*beta(3)) + (X1.*X2.*beta(4));

figure;
mesh(X1, X2, Z, 'FaceAlpha', 0.5);
hold on;
scatter3(x(:,2), x(:,3), y, 100, 'r', 'filled');
xlabel('Temperatura (Codificada)');
ylabel('Tiempo (Codificada)');
zlabel('Rendimiento %Cf');
title('Superficie de Respuesta Ajustada');

```

10.3 Algoritmo en Matlab para el cálculo de energías de activación

```

clear; clc;
fname = 'Muestra 4.csv';

% ===== SETTINGS =====
C_min_default = 300;          % default lower bound in °C (can be changed via
input)
C_max = 890;                  % upper bound in °C
fn = 'Times New Roman'; fs = 9;

% ===== USER INPUT: C_min =====
C_min_in = input(sprintf('Enter lower analysis limit C_min (°C) [default %d]: ',
C_min_default));
if isempty(C_min_in)
    C_min = C_min_default;
elseif ~isscalar(C_min_in) || ~isfinite(C_min_in)
    error('C_min must be a finite scalar in °C.');
```

```

else
    C_min = C_min_in;
end
if C_min >= C_max
    error('C_min (%.2f °C) must be less than C_max (%.2f °C).', C_min, C_max);
end

% ===== LOAD & PREPROCESS =====
% Expect: Col 2 = Temperature (°C), Col 5 = Weight (mg)
opts = detectImportOptions(fname); % Detecta el formato automáticamente
opts.DataLines = [3, Inf];        % Empieza a leer en la fila 3 (porque hay 2
encabezados)
T = readtable(fname, opts);

Ts_all = str2double(strrep(string(T{:,2}), ",", ".")); % °C
Wmg_all = str2double(strrep(string(T{:,5}), ",", ".")); % mg

% Sort by temperature (°C)
[Ts_all, ord] = sort(Ts_all);
Wmg_all = Wmg_all(ord);

% FILTER strictly to [C_min, C_max] °C
idxC = (Ts_all >= C_min) & (Ts_all <= C_max);
if nnz(idxC) < 10
    error('Not enough data points in [%.0f, %.0f] °C after filtering.', C_min,
C_max);
end

```

```

Ts = Ts_all(idxC); % °C (filtered)
TK = Ts + 273.15; % K (filtered)
Wmg = Wmg_all(idxC); % mg (filtered)

% Rebuild TGA from weight (using only filtered range)
n = numel(Wmg);
nEdge = max(5, min(20, floor(0.05*n))); % 5% of points, bounded 5..20
W0 = mean(Wmg(1:nEdge)); % initial mass (mg)
Wf = mean(Wmg(max(1,n-nEdge+1):n)); % final mass (mg)
if W0 <= Wf % fallback if drifted
    W0 = max(Wmg);
    Wf = min(Wmg);
end

TGA = (Wmg - Wf) / max(W0 - Wf, eps); % normalized mass fraction
TGA = min(max(TGA, 0), 1);
alpha = 1 - TGA; % conversion fraction

% DTGA from alpha: d(alpha)/dT (units 1/K == 1/°C)
DTGA = gradient(alpha, TK);

% ===== USER INPUTS =====
beta_input = input('Enter heating rate (K/min): ');
if isempty(beta_input) || ~isscalar(beta_input) || beta_input <= 0
    error('Please enter a positive scalar for heating rate (K/min).');
end
beta_K_per_s = beta_input / 60; % convert to K/s

mu_user = input('Enter desired FS peak centers in °C (e.g., [638 726 841]): ');
if isempty(mu_user) || ~isvector(mu_user)
    error('No centers provided or invalid format.');
```

end

```

mu_user = sort(mu_user(:));

% Keep only centers within the filtered range
inrange = (mu_user >= min(Ts)) & (mu_user <= max(Ts));
mu_fit = mu_user(inrange);
if any(~inrange)
    fprintf('Warning: %d center(s) outside filtered range [%.1f, %.1f] °C
ignored.\n', ...
        nnz(~inrange), min(Ts), max(Ts));
end
N = numel(mu_fit);

% ===== Optional sigma (width) input (°C) =====
sigma_user = input(['Enter Fraser-Suzuki widths σ (°C). Leave empty to auto-
fit.\n' ...
    'Examples: [] (auto), 10 (all peaks), [8 12 10] (per peak):
']);
use_fixed_sigmas = false;
sigma_vec = [];
if ~isempty(sigma_user)
    if isscalar(sigma_user)
        sigma_vec = repmat(sigma_user, N, 1);
    else
        sigma_vec = sigma_user(:);
        if numel(sigma_vec) ~= N
            error('Length of σ vector (%d) must match number of centers (%d).',
numel(sigma_vec), N);
```

```

        end
    end
    if any(~isfinite(sigma_vec) | sigma_vec <= 0)
        error('All  $\sigma$  values must be positive finite numbers (°C).');
    end
    fixq = input('Fix widths to these  $\sigma$  values? y/n [y]: ', 's');
    if isempty(fixq), fixq = 'y'; end
    use_fixed_sigmas = (lower(fixq(1)) == 'y');
end

% ===== FRASER-SUZUKI DECONV (C_min-C_max °C)
% =====
Ts_fit      = Ts;                % filtered full range
DTGA_fitdata = DTGA;            % raw target for R^2
DTGA_s      = movmedian(DTGA_fitdata, 11, 'omitnan'); % light smoothing for
fitting
DTGA_plot   = movmean(DTGA_fitdata, 9, 'omitnan');    % smoother for display
only

DTGA_model_FS = zeros(size(Ts_fit));
components = zeros(numel(Ts_fit), max(N,1));

% Parameter arrays (per peak)
A_hat  = zeros(N,1);    % amplitude
SIG_hat = zeros(N,1);   % width-like ( $\sigma$ )
S_hat  = zeros(N,1);    % asymmetry
R_hat  = zeros(N,1);    % shape (>1)
areas  = zeros(N,1);    % numeric areas
rel    = zeros(N,1);    % relative shares (%)

if N > 0
    % Initial amplitudes from smoothed DTGA at user centers
    A0 = zeros(N,1);
    for k = 1:N
        [~, i0] = min(abs(Ts_fit - mu_fit(k)));
        A0(k) = max(DTGA_s(i0), eps);
    end

    % Initial widths
    if isempty(sigma_vec)
        sig0 = repmat(10, N, 1); % default initials (°C)
    else
        sig0 = sigma_vec(:);
    end

    % Initial asymmetry/shape (mild skew; shape>1)
    s0 = 0.10*ones(N,1); % asymmetry
    r0 = 1.50*ones(N,1); % shape factor (>1)

    if use_fixed_sigmas && ~isempty(sigma_vec)
        % ---- Case A: fixed  $\sigma$  -> fit A, s, r only ----
        % parameter vector per peak: [logA, s_raw, log_r]
        p0 = zeros(3*N,1);
        for k = 1:N
            p0(3*(k-1)+1) = log(max(A0(k), eps));
            p0(3*(k-1)+2) = atanh(min(max(s0(k)/0.5, -0.999), 0.999)); % invert
s=0.5*tanh(s_raw)
            p0(3*(k-1)+3) = log(max(r0(k), 1+1e-6));
        end
    end
end

```

```

modelFun = @(p, x) fs_sum_fixed_mu_sigma(p, x, mu_fit, sigma_vec);
objFun = @(p) sum((DTGA_s - modelFun(p, Ts_fit)).^2);

opts = optimset('Display','off','MaxFunEvals',8e4,'MaxIter',8e3);
p_hat = fminsearch(objFun, p0, opts);

[A_hat, SIG_hat, S_hat, R_hat] = unpack_fs_fixed_sigma(p_hat, sigma_vec);

DTGA_model_FS = modelFun(p_hat, Ts_fit);

else
% ---- Case B: fit  $\sigma$  as well -> fit A,  $\sigma$ , s, r ----
% parameter vector per peak: [logA, logSIG, s_raw, log_r]
p0 = zeros(4*N,1);
for k = 1:N
    p0(4*(k-1)+1) = log(max(A0(k), eps));
    p0(4*(k-1)+2) = log(max(sig0(k), 1e-3));
    p0(4*(k-1)+3) = atanh(min(max(s0(k)/0.5, -0.999), 0.999)); % invert
s=0.5*tanh(s_raw)
    p0(4*(k-1)+4) = log(max(r0(k), 1+1e-6));
end
modelFun = @(p, x) fs_sum_fixed_centers(p, x, mu_fit);
objFun = @(p) sum((DTGA_s - modelFun(p, Ts_fit)).^2);

opts = optimset('Display','off','MaxFunEvals',1.2e5,'MaxIter',1.2e4);
p_hat = fminsearch(objFun, p0, opts);

[A_hat, SIG_hat, S_hat, R_hat] = unpack_fs_params(p_hat);

DTGA_model_FS = modelFun(p_hat, Ts_fit);
end

% Components and areas (numerical)
for k = 1:N
    components(:,k) = fraser_suzuki(A_hat(k), Ts_fit, mu_fit(k), SIG_hat(k),
S_hat(k), R_hat(k));
    areas(k) = trapz(Ts_fit, components(:,k));
end
totA = sum(areas);
rel = 100 * (areas / max(totA, eps));
end

% Overall R^2 of the FS fit on DTGA (computed vs RAW DTGA, not smoothed)
R2_FS = NaN;
if N > 0
    maskR = isfinite(DTGA_fitdata) & isfinite(DTGA_model_FS);
    SSres = sum((DTGA_fitdata(maskR) - DTGA_model_FS(maskR)).^2);
    SStot = sum((DTGA_fitdata(maskR) - mean(DTGA_fitdata(maskR))).^2);
    R2_FS = 1 - SSres/max(SStot, eps);
end

% ===== COATS-REDFERN (segments from FS centers)
% =====
R = 8.314; % J/(mol.K)

% Partition using midpoints between centers within filtered range
if numel(mu_fit) >= 2
    midpoints = 0.5*(mu_fit(1:end-1) + mu_fit(2:end));
    bounds_T = [min(Ts); midpoints; max(Ts)]; % °C

```

```

else
    bounds_T = [min(Ts); max(Ts)];
end
nSteps = numel(bounds_T) - 1;

Ea_kJ = nan(nSteps,1);
R2_CR = nan(nSteps,1);
interc = nan(nSteps,1);
A_sinv = nan(nSteps,1);

for s = 1:nSteps
    idx = Ts >= bounds_T(s) & Ts <= bounds_T(s+1);
    if nnz(idx) < 8, continue, end
    a = alpha(idx);
    TKs = TK(idx);

    mask = (a > 0.005) & (a < 0.995);
    a = a(mask); TKs = TKs(mask);
    if numel(a) < 8, continue, end

    x = 1 ./ TKs;
    y = log( -log(1 - a) ./ (TKs.^2) );
    P = polyfit(x, y, 1);
    yhat = polyval(P, x);

    slope = P(1); b = P(2);
    SSres = sum((y - yhat).^2);
    SStot = sum((y - mean(y)).^2);
    R2_CR(s) = 1 - SSres/max(SStot, eps);

    Ea = -slope * R; % J/mol
    Ea_kJ(s) = Ea / 1000; % kJ/mol
    interc(s) = b;
    A_sinv(s) = (beta_K_per_s * Ea / R) * exp(b); % s^-1
end

% ===== "ADJUSTED" TGA from FS-fitted DTGA =====
alpha_fit = [];
TGA_fit = [];
if N > 0
    alpha_int = cumtrapz(TK, max(DTGA_model_FS, 0)); % integrate model DTGA
    denom = max(alpha_int(end) - alpha_int(1), eps);
    a_lin = (alpha(end) - alpha(1)) / denom; % align to measured
alpha endpoints
    b_lin = alpha(1) - a_lin * alpha_int(1);
    alpha_fit = a_lin * alpha_int + b_lin;
    alpha_fit = min(max(alpha_fit, 0), 1);
    TGA_fit = 1 - alpha_fit;
end

% ===== PLOTS =====
% 1) DTGA with FS overlay (plot smoothed experimental DTGA)
figure('Units','inches','Position',[1 1 3.5 2.5]);
H = gobjects(1,0); L = {};
hData = plot(Ts_fit, movmean(DTGA_fitdata,9,'omitnan'), 'k-', 'LineWidth', 0.9);
hold on;
H(end+1) = hData; L{end+1} = sprintf('DTGA data (smoothed, %.0f-%.0f °C)', C_min, C_max);

```

```

if N > 0
    hFS = plot(Ts_fit, DTGA_model_FS, 'r-', 'LineWidth', 1.2);
    if isfinite(R2_FS)
        Lfs = sprintf('Fraser-Suzuki sum (R^2=%.4f)', R2_FS);
    else
        Lfs = 'Fraser-Suzuki sum';
    end
    H(end+1) = hFS; L{end+1} = Lfs;
    for k = 1:N
        hpk = plot(Ts_fit, components(:,k), '--', 'LineWidth', 0.9);
        H(end+1) = hpk; L{end+1} = sprintf('Peak @ %.1f°C (\\sigma=%.1f°C, s=%.2f,
r=%.2f)', ...
            mu_fit(k), SIG_hat(k), S_hat(k), R_hat(k));
        end
    end
xlabel('Temperature (°C)'); ylabel('DTGA (d\\alpha/dT, 1/K)');
legend(H, L, 'Location', 'best');
set(gca, 'FontName', fn, 'FontSize', fs, 'Box', 'on'); grid off; xlim([C_min, C_max]);
title('');

% 2) Coats-Redfern plot
figure('Units', 'inches', 'Position', [1 1 3.5 2.5]);
hold on;
clr = lines(max(nSteps, 1));
Hcr = gobjects(1, 0); Lcr = {};
for s = 1:nSteps
    idx = Ts >= bounds_T(s) & Ts <= bounds_T(s+1);
    a = alpha(idx); TKs = TK(idx);
    mask = (a > 0.005) & (a < 0.995);
    a = a(mask); TKs = TKs(mask);
    if numel(a) < 8, continue, end
    x = 1 ./ TKs;
    y = log( -log(1 - a) ./ (TKs.^2) );
    h1 = plot(x, y, '.', 'MarkerSize', 6, 'Color', clr(s,:));
    P = polyfit(x, y, 1);
    h2 = plot(x, polyval(P, x), '-', 'LineWidth', 1.0, 'Color', clr(s,:));
    Hcr(end+1) = h1; Lcr{end+1} = sprintf('Step %d data', s);
    Hcr(end+1) = h2; Lcr{end+1} = sprintf('Step %d fit', s);
end
xlabel('1/T (1/K)');
ylabel('ln(-ln(1-\\alpha)/T^2)');
if ~isempty(Hcr), legend(Hcr, Lcr, 'Location', 'best'); end
set(gca, 'FontName', fn, 'FontSize', fs, 'Box', 'on'); grid off; title('');
hold off;

% 3) TGA (mass) with FS-adjusted TGA overlay
figure('Units', 'inches', 'Position', [1 1 3.5 2.5]);
H2 = gobjects(1, 0); L2 = {};
hTGA = plot(Ts, TGA, 'k-', 'LineWidth', 1.0); hold on;
H2(end+1) = hTGA; L2{end+1} = sprintf('TGA (from weight, %.0f-%.0f °C)', C_min,
C_max);
if ~isempty(TGA_fit)
    hTGA2 = plot(Ts, TGA_fit, 'r-', 'LineWidth', 1.2);
    H2(end+1) = hTGA2; L2{end+1} = 'TGA (from FS-adjusted DTGA)';
end
xlabel('Temperature (°C)'); ylabel('Mass (normalized)');
legend(H2, L2, 'Location', 'best');
set(gca, 'FontName', fn, 'FontSize', fs, 'Box', 'on'); grid off; xlim([C_min, C_max]);
title('');

```

```

% ===== PRINTED SUMMARIES =====
if N > 0
    mode_str = 'fit  $\sigma$ ';
    if ~isempty(sigma_vec) && use_fixed_sigmas, mode_str = 'fixed  $\sigma$  (user)'; end
    fprintf('\n==== DTGA Decomposition with Fraser-Suzuki (%.0f-%.0f °C; %s)
====\n', C_min, C_max, mode_str);
    if isfinite(R2_FS)
        fprintf('Overall FS fit R^2 (vs raw DTGA): %.4f\n', R2_FS);
    end
    fprintf('Center(°C)   Amp(A)       Sigma(°C)   s(asym)   r(shape)   Area(num)
Share(%%)\n');
    for k = 1:N
        fprintf('%9.1f   %8.4f   %9.2f   %8.3f   %8.3f   %11.5f   %8.1f\n', ...
            mu_fit(k), A_hat(k), SIG_hat(k), S_hat(k), R_hat(k), areas(k),
            rel(k));
    end
else
    fprintf('\n(No FS decomposition: no valid centers within filtered range.)\n');
end

fprintf('\n==== Coats-Redfern Kinetics per Partition (%.0f-%.0f °C) =====\n',
    C_min, C_max);
fprintf('Step   T-range (°C)           Ea (kJ/mol)   R^2       Intercept b       A (s^-
1)\n');
for s = 1:nSteps
    if isnan(Ea_kJ(s)), continue, end
    fprintf('%3d   [%7.2f, %7.2f]   %12.2f   %5.3f   %12.5f   %10.3e\n', ...
        s, bounds_T(s), bounds_T(s+1), Ea_kJ(s), R2_CR(s), interc(s), A_sinv(s));
end

% ===== HELPERS =====

% Fraser-Suzuki peak (stable implementation).
% A: amplitude (>0), mu: center (°C), sig: width (>0), s: asymmetry (|s|<~0.5), r:
shape (>1)
function y = fraser_suzuki(A, x, mu, sig, s, r)
    z = 1 + s .* ((x - mu) ./ max(sig,1e-9));
    z = max(z, 1e-9); % guard domain
    lr = log(max(r, 1+1e-9)); % log(r)>0
    y = A .* exp( -log(2) .* ( log(z) ./ lr ).^2 );
end

% Sum with fixed centers and fitted A, SIG, s, r ( $\sigma$  fitted)
% p = [logA1, logSIG1, s_raw, logr1, logA2, logSIG2, s_raw, logr2, ...]
function y = fs_sum_fixed_centers(p, x, mu)
    N = numel(mu);
    y = zeros(size(x));
    for k = 1:N
        A = exp(p(4*(k-1)+1));
        sig = exp(p(4*(k-1)+2)) + 1e-6;
        s = 0.5 * tanh(p(4*(k-1)+3)); % keep |s| < 0.5
        r = exp(p(4*(k-1)+4)) + 1e-6; % >0 then shifted in kernel
        r = max(r, 1+1e-6); % ensure r>1
        y = y + fraser_suzuki(A, x, mu(k), sig, s, r);
    end
end

% Sum with fixed centers and fixed SIG (fit A, s, r)

```

```

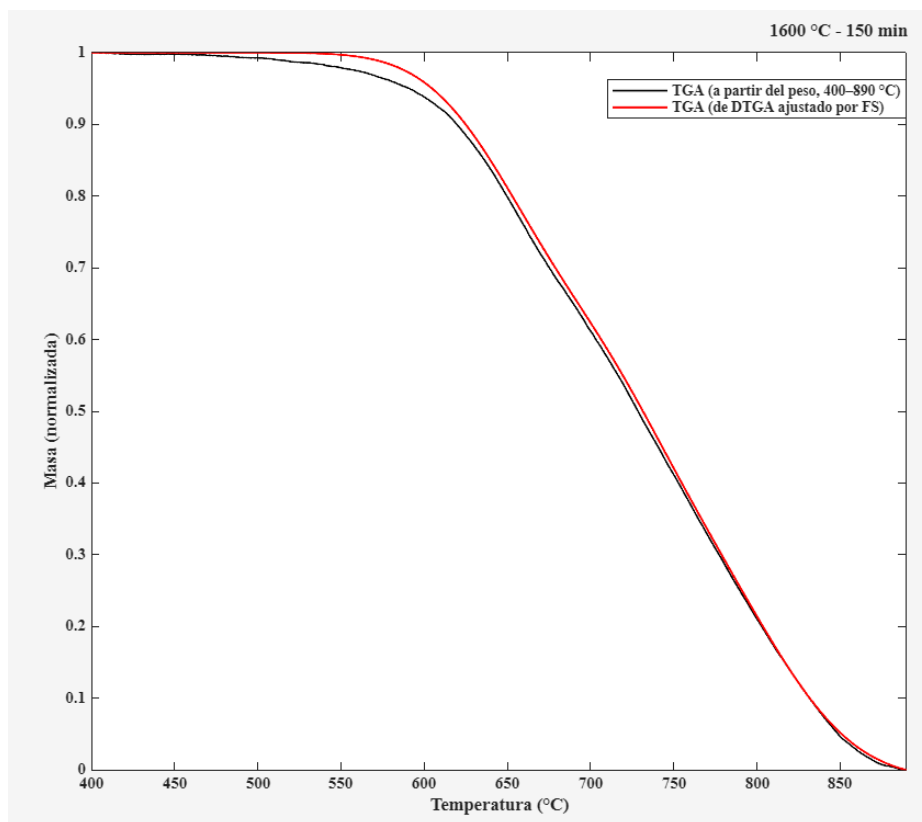
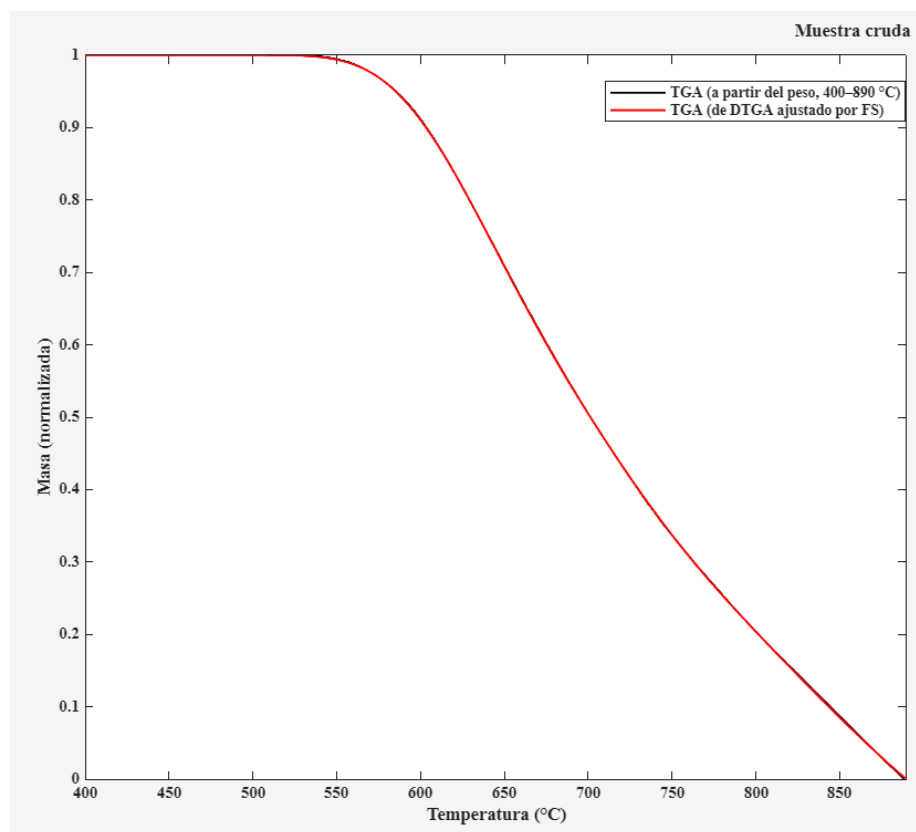
% p = [logA1, s_raw, logr1, logA2, s_raw, logr2, ...]
function y = fs_sum_fixed_mu_sigma(p, x, mu, SIG_fix)
    N = numel(mu);
    y = zeros(size(x));
    for k = 1:N
        A = exp(p(3*(k-1)+1));
        sig = max(SIG_fix(k), 1e-6);
        s = 0.5 * tanh(p(3*(k-1)+2));
        r = exp(p(3*(k-1)+3)) + 1e-6;
        r = max(r, 1+1e-6);
        y = y + fraser_suzuki(A, x, mu(k), sig, s, r);
    end
end

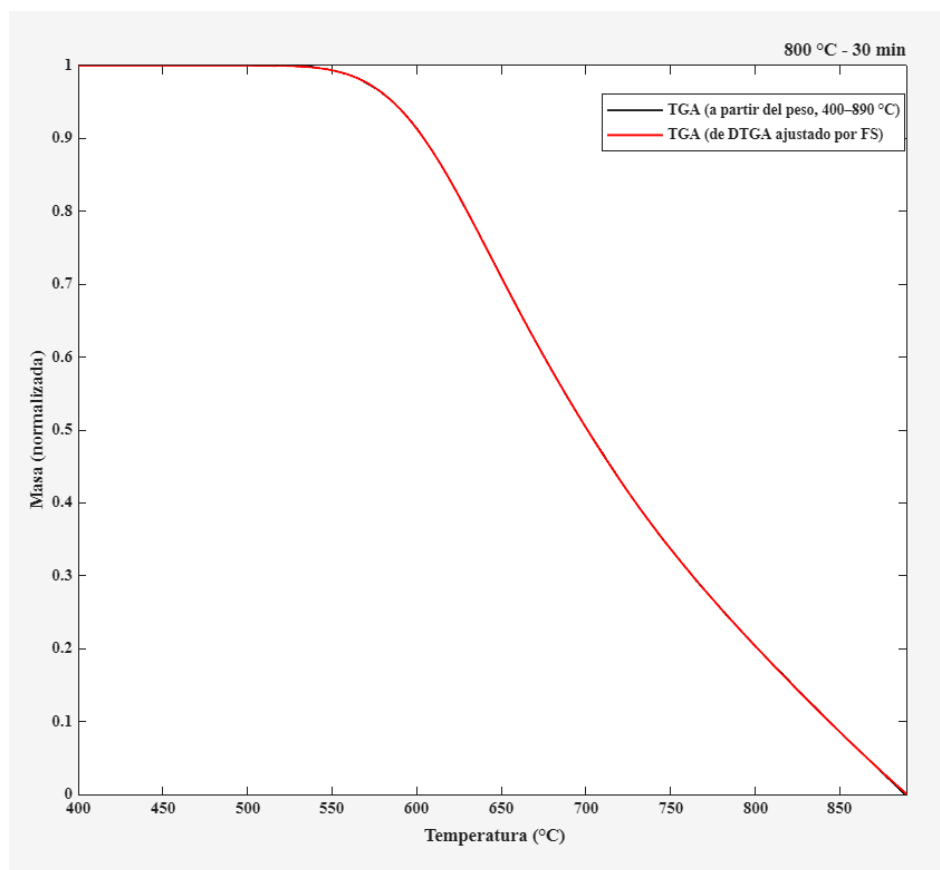
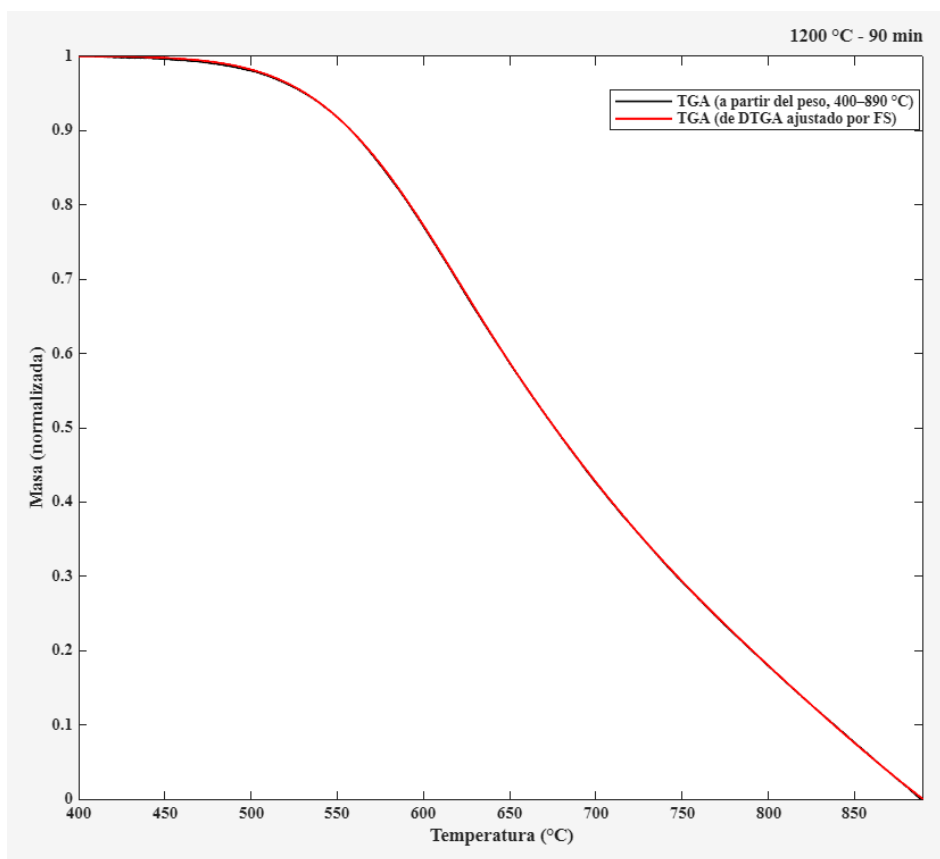
% Unpackers
function [A, SIG, S, R] = unpack_fs_params(p)
    % p packs [logA, logSIG, s_raw, log_r] per peak
    N = numel(p)/4;
    A = zeros(N,1); SIG = zeros(N,1); S = zeros(N,1); R = zeros(N,1);
    for k = 1:N
        A(k) = exp(p(4*(k-1)+1));
        SIG(k) = exp(p(4*(k-1)+2)) + 1e-6;
        S(k) = 0.5 * tanh(p(4*(k-1)+3));
        R(k) = max(exp(p(4*(k-1)+4)) + 1e-6, 1+1e-6);
    end
end

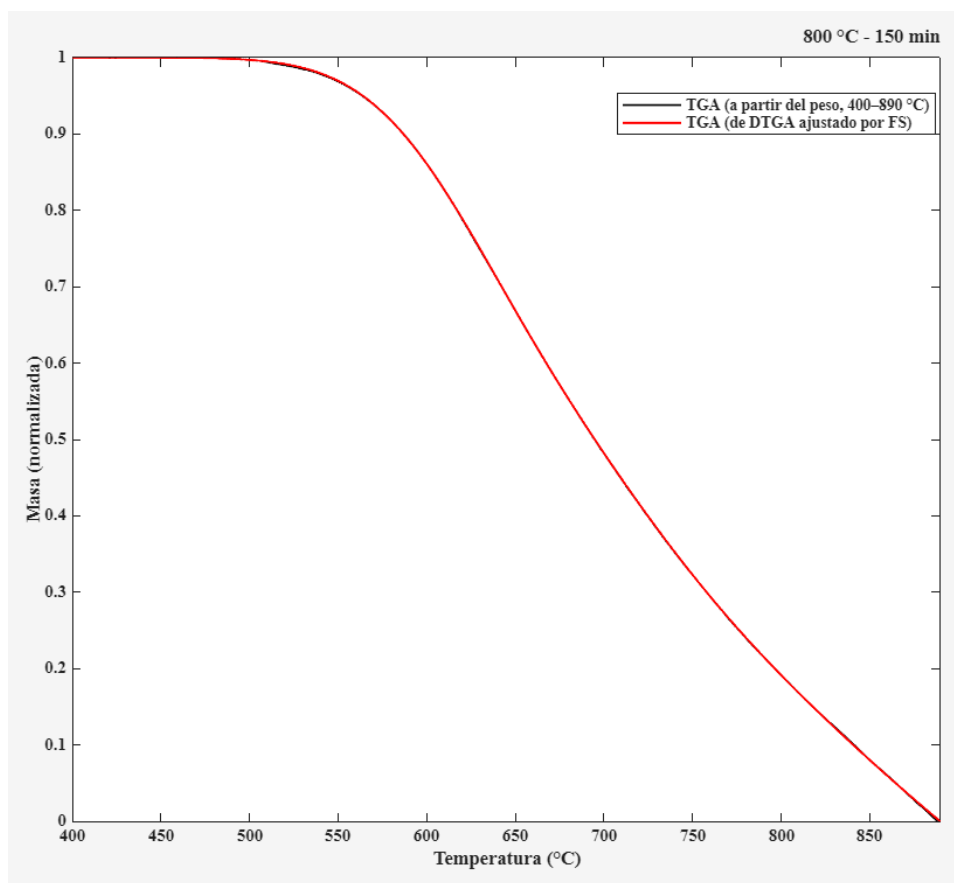
function [A, SIG, S, R] = unpack_fs_fixed_sigma(p, SIG_fix)
    % p packs [logA, s_raw, log_r] per peak; SIG fixed
    N = numel(SIG_fix);
    A = zeros(N,1); SIG = SIG_fix(:); S = zeros(N,1); R = zeros(N,1);
    for k = 1:N
        A(k) = exp(p(3*(k-1)+1));
        S(k) = 0.5 * tanh(p(3*(k-1)+2));
        R(k) = max(exp(p(3*(k-1)+3)) + 1e-6, 1+1e-6);
    end
end

```

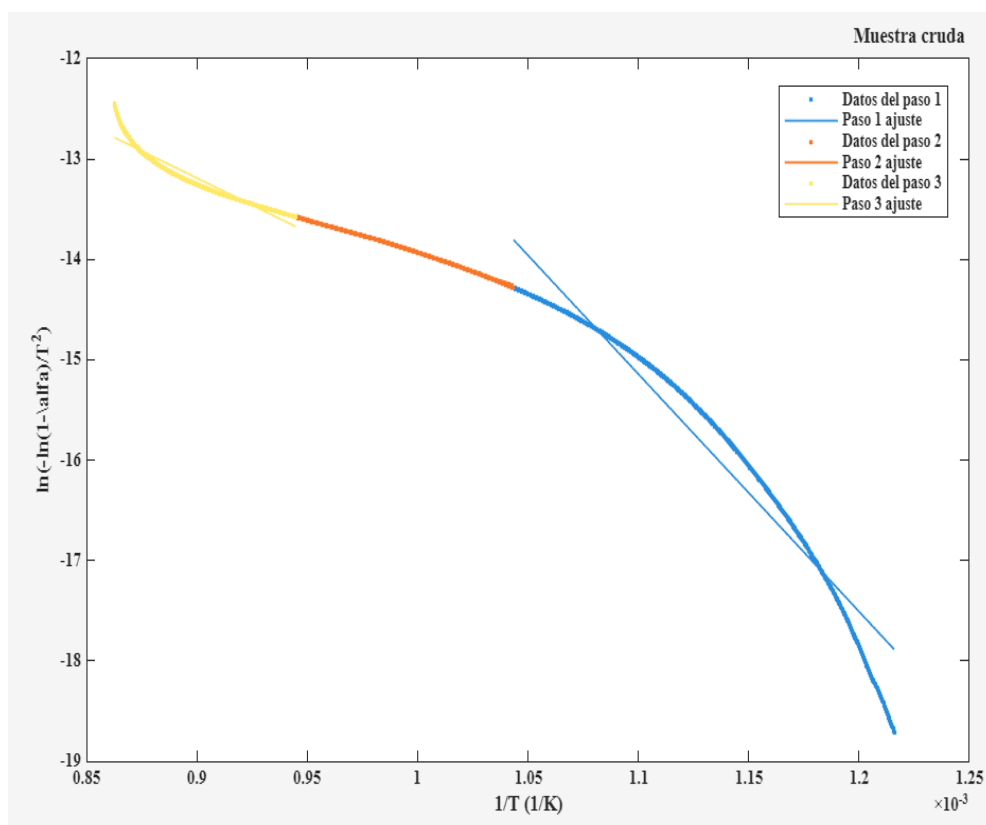
10.4 DTGA ajustados por Fraser Suzuki

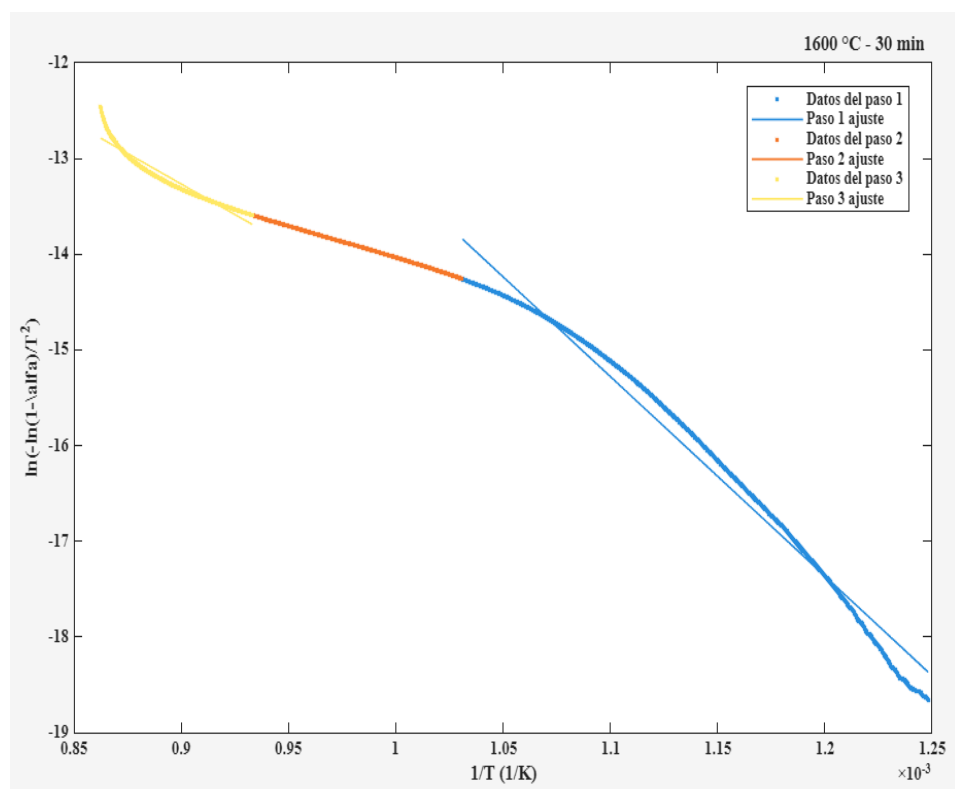
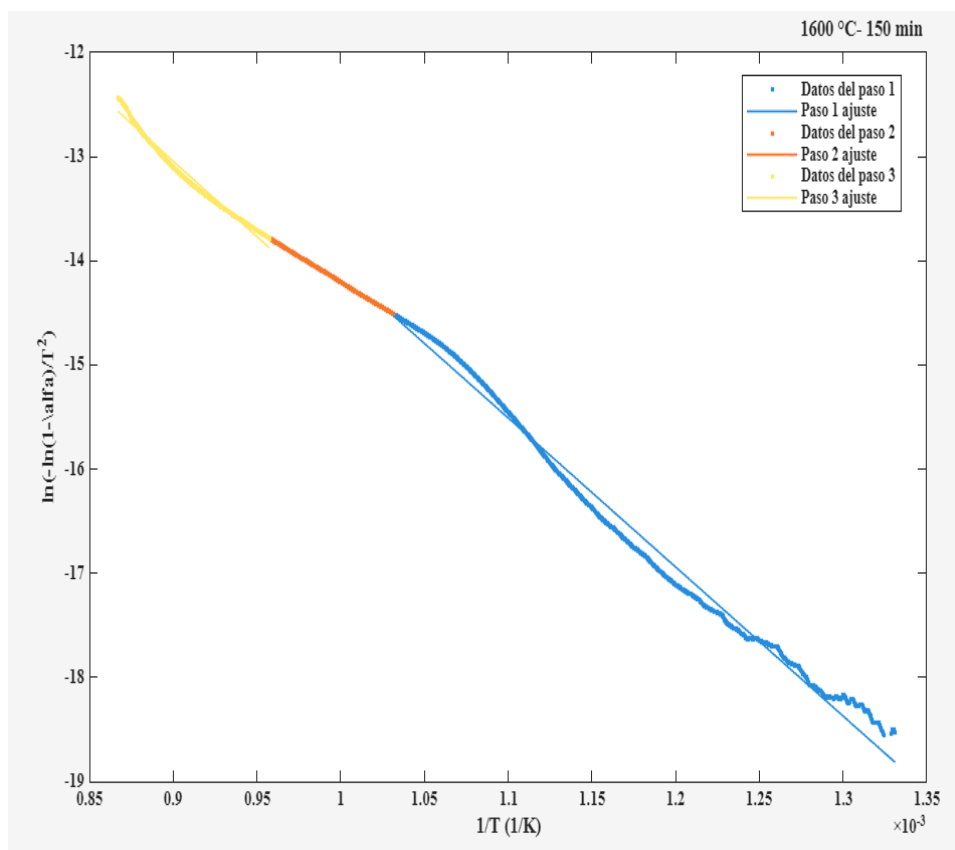


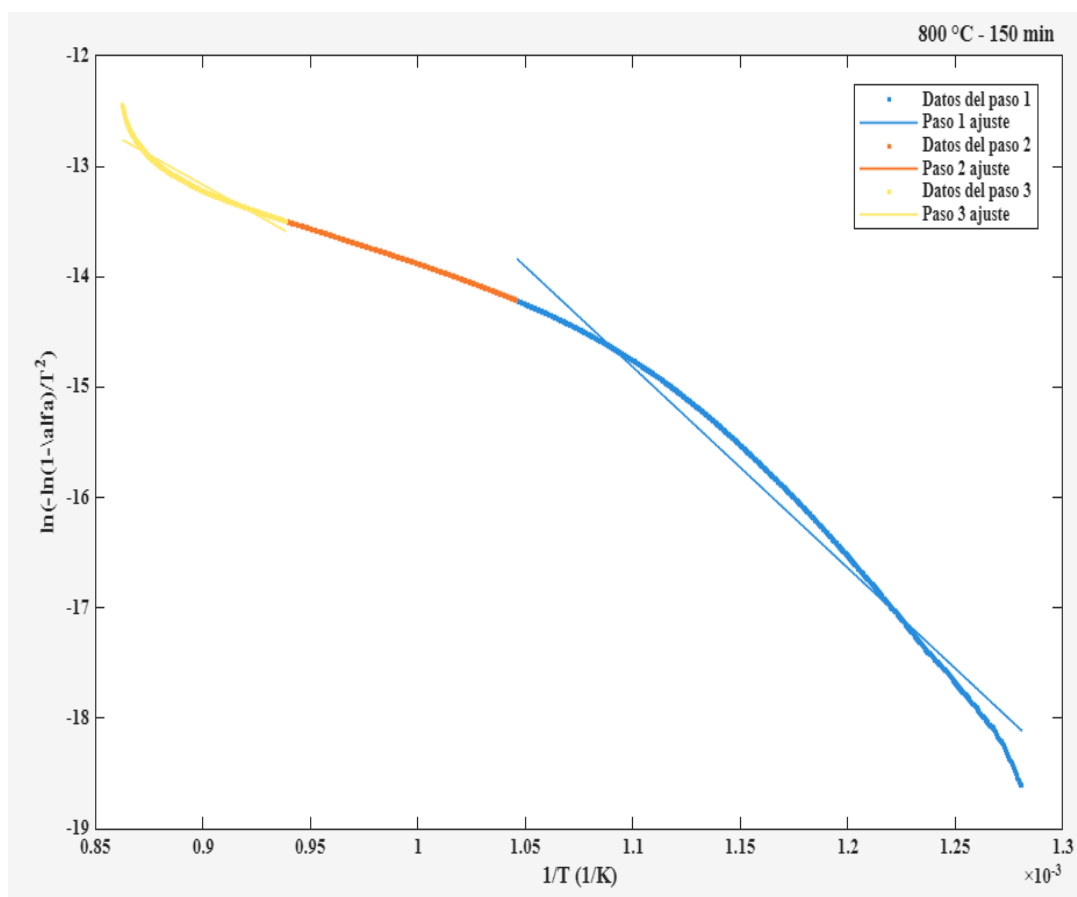
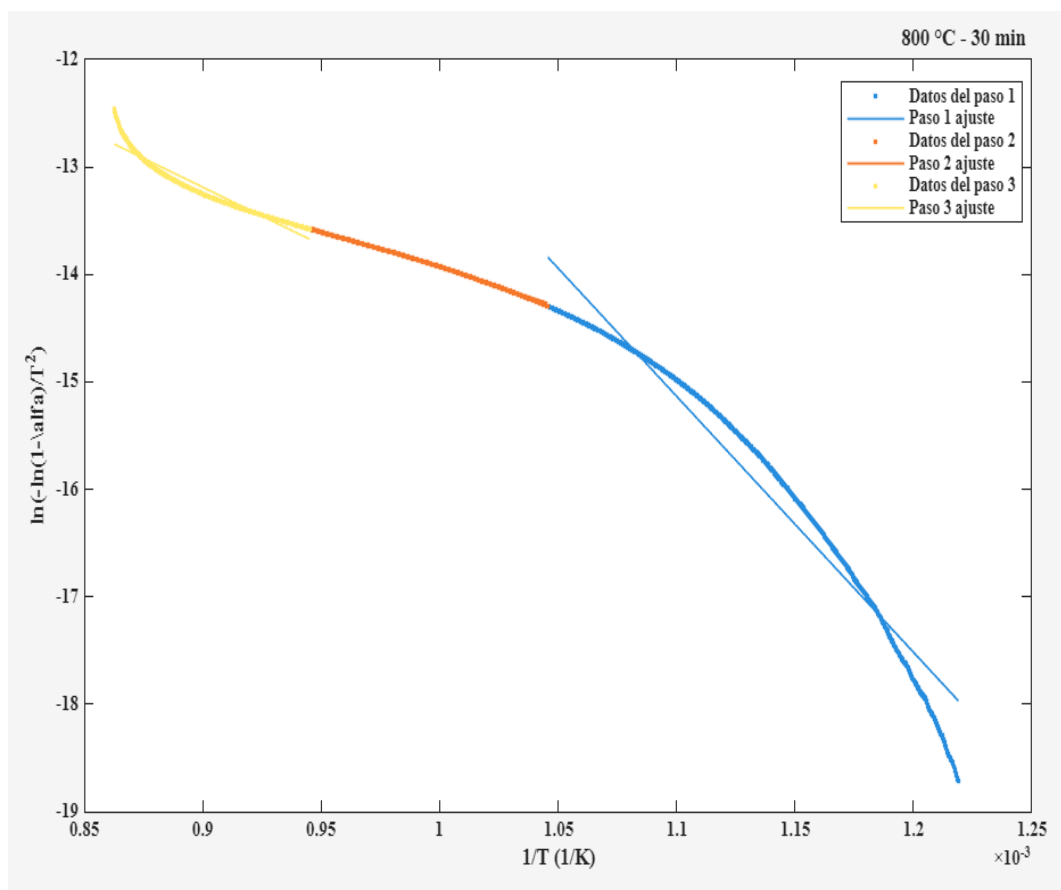




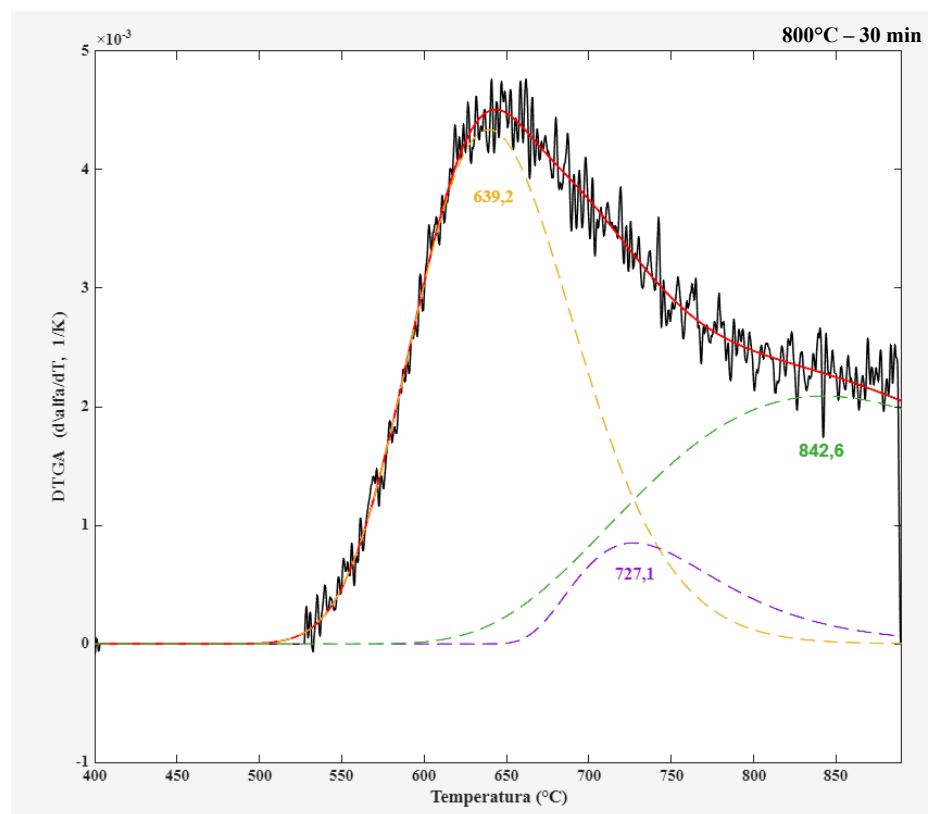
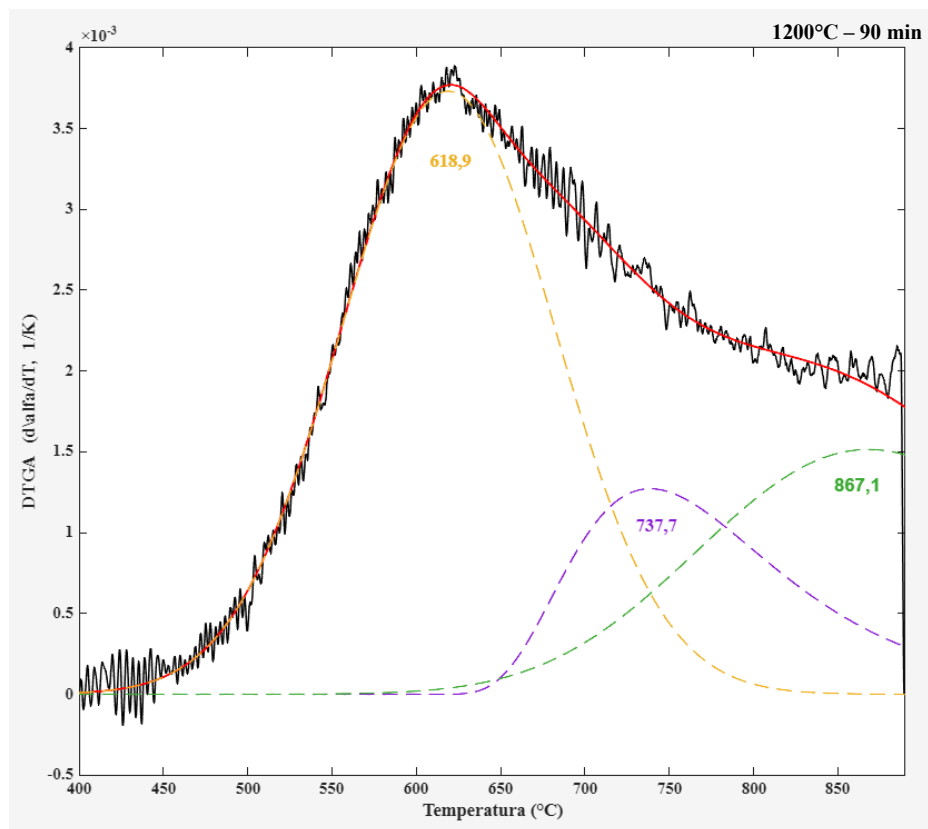
10.5 Gráfica de Arrhenius para las muestras de carbón - método de Coats-Redfern

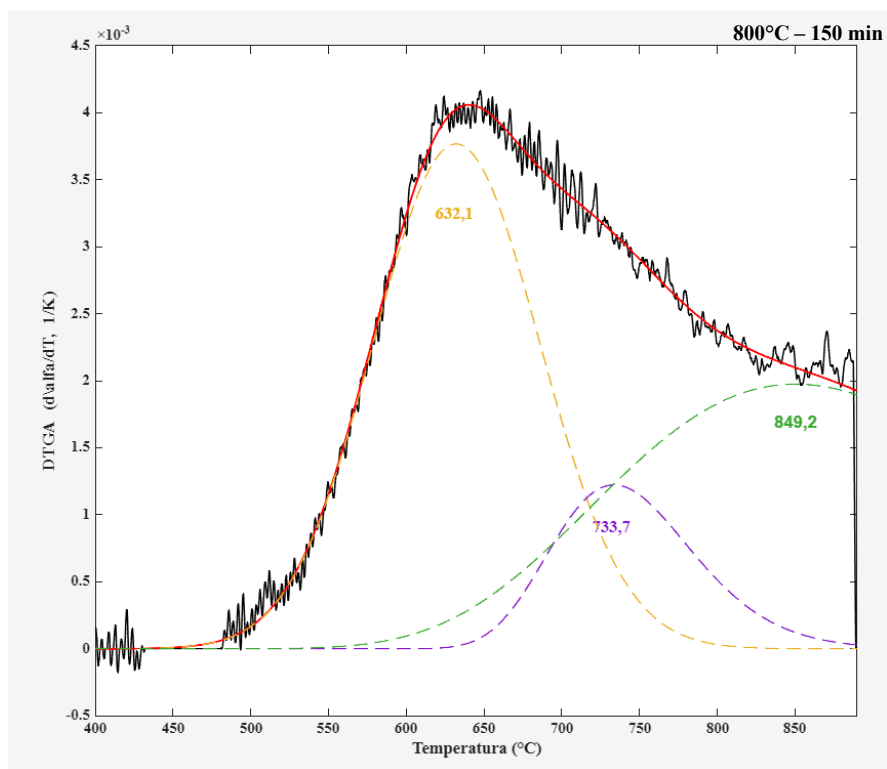






10.6 Deconvolución de las curvas $-dW/dT$ correspondientes a los carbones tratados térmicamente





10.7 Espectroscopía Raman con deconvolución del carbón de Yacopí- Cundinamarca.

