

Application of Micro-Raman Spectroscopy for the Quantitative Analysis of Vitrinite Reflectance in Medium and High Rank Colombian Coals

Ruben-Dario Urbano-Noguera; Hugo-Armando Estupiñan-Duran;
Gustavo Neira-Arenas

Citation: R.-D. Urbano-Noguera, H.-A. Estupiñan-Duran, G. Neira-Arenas, “Application of Micro-Raman Spectroscopy for the Quantitative Analysis of Vitrinite Reflectance in Medium and High Rank Colombian Coals,” *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 29 (54), e12241, 2020. <https://doi.org/10.19053/01211129.v29.n54.2020.12241>

Received: September 12, 2020; **Accepted:** December 14, 2020;
Published: December 15, 2020

Copyright: This is an open access article distributed under
license [CC BY](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



Conflict of interest: The authors state there is no conflict of
interest.

Application of Micro-Raman Spectroscopy for the Quantitative Analysis of Vitrinite Reflectance in Medium and High Rank Colombian Coals

Ruben-Dario Urbano-Noguera¹

Hugo-Armando Estupiñan-Duran²

Gustavo Neira-Arenas³

Abstract

The structural changes and the degree of maturity of three Colombian coals from the Santander and Antioquia provinces were studied using a simple and fast curve fitting method of the RBS parameters (the distance between band G and band D), FWHM - G (total width at half the maximum of the G band) and AR (area of the Raman spectrum), obtained by deconvolution and band resolution of the Micro-Raman spectra. The results were compared by morphological and chemical analysis using a SEM scanning electron microscope coupled with a solid state X - ray EDS detector. A percentage of vitrinite reflectance (% Ro) of 4.3 %, 3.8 % and 0.07 % was obtained, a percentage of carbon by EDS analysis of 91.47 %, 87.78 %, 73.4 %, a morphological description by SEM analysis presenting smooth, rough surfaces and rough-lumpy and pore size between 0.7 μm - 0.8 μm , 1.3 μm - 1.5 μm and 0.2 μm -

¹ M. Sc. (c) Universidad Nacional de Colombia (Medellín-Antioquia, Colombia). rurbanon@unal.edu.co. ORCID: [0000-0001-5289-0621](https://orcid.org/0000-0001-5289-0621).

² Ph. D. Universidad Nacional de Colombia (Medellín-Antioquia, Colombia). haestupinand@unal.edu.co. ORCID: [0000-0002-9607-3364](https://orcid.org/0000-0002-9607-3364).

³ Ph. D. Universidad Nacional de Colombia (Medellín-Antioquia, Colombia). gneira@unal.edu.co. ORCID: [0000-0003-1178-1917](https://orcid.org/0000-0003-1178-1917).

0.7 μm for the anthracite, semi-anthracite and bituminous samples, respectively. The results showed that based on this method, it was possible to obtain a model that allows to rapidly analyze and characterize the coal. The results compare very well to those of Colombian coals normalized by other methods to improve the precision of the measurement. The modified method, however, did not offer an appropriate fit for the lower range coal and produced extremely low reflectance values. This effect is possibly related with the molecular structure of organic matter in coal or the presence of fluorescence interference.

Keywords: coal rank; deconvolution; macerals analysis; Raman spectroscopy; reflectance; second derivative; vitrinite.

Aplicación de espectroscopía Micro-Raman para el análisis cuantitativo de la reflectancia de vitrinita en carbones colombianos de medio y alto rango

Resumen

Los cambios estructurales y el grado de madurez de tres carbones colombianos de las provincias de Santander y Antioquia se estudiaron utilizando un método de ajuste de curva simple y rápido de los parámetros RBS (la distancia entre la banda G y la banda D), FWHM-G (ancho total en la mitad del máximo de la banda G) y AR (área del espectro Raman), obtenido por deconvolución y resolución de banda de los espectros Micro-Raman. Los resultados fueron comparados mediante análisis morfológicos y químicos utilizando un microscopio electrónico de barrido SEM acoplado con un detector EDS de rayos X de estado sólido. Se obtuvo un porcentaje de reflectancia de vitrinita (%Ro) de 4.3 %, 3.8 % y 0.07 %, un porcentaje de carbono por análisis EDS de 91.47 %, 87.78 %, 73.4 %, una descripción morfológica por análisis SEM presentando superficies lisa, rugosa y rugosa-grumosa y tamaño de poro entre 0.7 μm - 0.8 μm , 1.3 μm - 1.5 μm y 0.2 μm - 0.7 μm para las muestras de tipo antracita, semi-antracita y bituminoso, respectivamente. Los resultados mostraron que, con base en este método, fue posible obtener un modelo que permite analizar y caracterizar rápidamente el carbón. Los resultados se comparan muy bien con los de los carbones colombianos normalizados por otros métodos para mejorar la precisión de la medición. Sin embargo, el método modificado no ofreció

un ajuste apropiado para el carbón de rango inferior y produjo valores de reflectancia extremadamente bajos. Este efecto posiblemente esté relacionado con la estructura molecular de la materia orgánica en el carbón o la presencia de interferencia de fluorescencia.

Palabras clave: análisis de macerales; cambios estructurales; deconvolución; espectroscopía Raman; rango de carbón; reflectancia; segunda derivada.

Aplicação da espectroscopia Micro-Raman para a análise quantitativa da refletância da vitrinite em carvões colombianos de médio e alto alcance

Resumo

As mudanças estruturais e o grau de maturidade de três carvões colombianos das províncias de Santander e Antioquia foram estudados usando um método de ajuste de curva simples e rápido dos parâmetros RBS (a distância entre a banda G e a banda D), FWHM- G (largura total na metade do máximo da banda G) e AR (área do espectro Raman), obtidos por deconvolução e resolução de banda dos espectros Micro-Raman. Os resultados foram comparados por análises morfológicas e químicas em um microscópio eletrônico de varredura em MEV acoplado a um detector de EDS de raios-X de estado sólido. Uma porcentagem de refletância de vitrinite (% Ro) de 4.3 %, 3.8 % e 0.07 % foi obtida, uma porcentagem de carbono por análise EDS de 91.47 %, 87.78 %, 73.4 %, uma descrição morfológica por análise MEV apresentando superfícies lisas e rugosas e rugosidade e tamanho de poro entre 0.7 μm – 0.8 μm , 1.3 μm – 1.5 μm e 0.2 μm – 0.7 μm para as amostras de antracita, semiantracita e betuminosa, respectivamente. Os resultados mostraram que, com base neste método, foi possível obter um modelo que permite analisar e caracterizar rapidamente o carvão. Os resultados se comparam muito bem aos de carvões colombianos normalizados por outros métodos para melhorar a precisão da medição. No entanto, o método modificado não forneceu um ajuste apropriado para o carbono de faixa inferior e produziu valores de refletância extremamente baixos. Este efeito está possivelmente relacionado à estrutura molecular da matéria orgânica do carvão ou à presença de interferência de fluorescência.

Palavras chave: análise maceral; mudanças estruturais; deconvolução; Espectroscopia Raman; gama de carvão; refletância; segunda derivada.

I. INTRODUCCIÓN

Colombia es el principal productor de carbón de América Latina y el cuarto exportador del mundo, principalmente a Holanda y Turquía con el 30% de la producción total, que se acerca a los 80 millones de toneladas por año [2-4]. Las características de los carbones colombianos varían mucho según la región de origen, los del norte del país (provincias de Guajira y Cesar) representan aproximadamente el 90% de la producción total, siendo utilizados principalmente para la generación de energía. El 10% restante del carbón se produce en las provincias de Santander, Córdoba, Cundinamarca, Boyacá, Antioquia y Valle del Cauca, material apto para aplicaciones eléctricas, metalúrgicas e industriales [2].

El uso tradicional del carbón como fuente de energía ha estado bajo escrutinio recientemente. La tendencia global a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente en los países de la Unión Europea, ha promovido un uso reducido de las centrales eléctricas de carbón y su transformación en alternativas más limpias, debido a que la combustión de carbón, es una de las principales fuentes de emisiones de dióxido de carbono. Sin embargo, otras economías todavía dependen en gran medida de la extracción o uso del carbón, y encontrar tecnologías alternativas es de primordial importancia en términos económicos, sociales y ambientales. En la última década, el carbón y sus derivados también han sido identificados como una fuente no convencional de elementos de tierras raras (REE) [5-6], que son materias primas críticas para industrias de alta tecnología como pilas de combustible, teléfonos móviles, baterías de alta capacidad, imanes permanentes, fósforos y catalizadores metálicos [7-8]. La presencia de REE en los constituyentes orgánicos del carbón (denominados macerales) depende de las regiones geológicas [9], y están asociados a depósitos de cenizas volcánicas, características relacionadas con la geografía colombiana. Otra alternativa de aplicación es como material adsorbente, particularmente la antracita debido a su alto contenido de carbono y su estructura de microporos, mesoporos y macroporos. Además, la amplia gama de carbones colombianos en sus diferentes reservas donde se encuentran calidades desde subbituminoso para generación de energía [10-11], bituminoso para aplicaciones metalúrgicas, síntesis

de productos químicos y combustibles líquidos mediante pirólisis [12], y antracitas como materiales adsorbentes [13]. Esto, genera la necesidad de identificar e integrar técnicas de caracterización convencionales y avanzadas para proporcionar un análisis rápido y confiable con el fin de determinar la aplicabilidad de cada carbón en particular. Tradicionalmente, el análisis próximo es la técnica preferida para la caracterización tecnológica del carbón e incluye la determinación de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. Este sistema sirve bien para las industrias metalúrgica y de generación de energía, para las cuales la capacidad de apelmazamiento y el poder calorífico son de gran importancia. Sin embargo, debido a las posibilidades de superposición de propiedades, la determinación exacta del rango debe ser más precisa. Una alternativa para mejorar la caracterización de carbones es mediante el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), donde se estudia el diámetro de los poros, la morfología de la superficie y el apilamiento de capas relacionado con la disposición de los átomos de carbono. Esta técnica proporciona una determinación in situ de macerales con un alto nivel de detalle, sin la necesidad de una preparación extensa de la muestra. También se pueden detectar asociaciones orgánicas íntimas, lo que proporciona información importante para los procesos de formación y utilización del carbón.

El carbón también se puede caracterizar de manera más precisa mediante técnicas petrográfica basadas en la reflectancia de la vitrinita (%Ro) [1, 14], que es el maceral más abundante e importante en los carbones, formado genéticamente por la alteración térmica de la lignina y la celulosa, donde sus propiedades varían con el rango. Es un componente que proporciona información sobre el grado de metamorfismo o coalificación (rango) del carbón, midiendo su reflectancia.

El %Ro se puede estimar con microscopía óptica, sin embargo, debido a que la materia mineral no siempre es fácil de identificar bajo el microscopio, es posible que el recuento no sea muy preciso, además de los prolongados tiempos de análisis y preparación de la muestra. La espectroscopia Raman también es una técnica que se puede utilizar para cuantificar el %Ro, con ventajas de fácil preparación de la muestra, caracterización a escala micrométrica, no destructiva, tiempos de muestreo cortos y bajo consumo energético. La reflectancia de vitrinita se ha

utilizado como una indicación fiable de la madurez térmica del carbón [15]. Zhang & Li [1], han propuesto un método fácil y rápido para determinar el rango del carbón mediante Espectroscopía Raman utilizando muestras con %Ro previamente analizadas con técnicas petrográficas tradicionales, las cuales fueron correlacionadas con RBS, FWHM-G y AR obtenidos a partir de espectros Raman. El objetivo de este trabajo fue caracterizar tres carbones colombianos con diferente madurez, utilizando muestras de carbones antracita, semi-antracita y bituminosos con 96.6%, 78% y 72% de carbono, respectivamente. Microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió correlacionar la morfología de las capas apiladas con el rango del carbón, espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), permitió la determinación y el mapeo de la composición atómica y espectroscopía Micro-Raman para estimar el %Ro.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron tres muestras de carbón de tres localidades distintas de Colombia para su estudio, y su análisis se realizó siguiendo la norma ASTM D 388-2012. Una primera muestra de la región del Páramo del Almorzadero en la provincia de Santander, noreste del país, con 96.6% de contenido de carbono fijo (FC), densa, de alta dureza, color negro semimetálico, baja expansión térmica, igual que bajo contenido de cenizas y humedad, que se clasifica como carbón tipo antracita. Una segunda y tercera muestras, ambas de la región de Amagá en la provincia de Antioquia, parte central de Colombia, tenían 78% y 72% de FC respectivamente, frágiles y de color grisáceo. La clasificación inicial de estas dos muestras mostró, en el primer caso, una correspondencia con un carbón de tipo semi-antracita a bituminoso de baja volatilidad y un carbón de tipo bituminoso de tipo medio volátil, en el segundo. Para diferenciarlos, y por simplicidad, las muestras fueron nombradas en los resultados como antracita, semi-antracita y bituminoso, respectivamente.

Los análisis morfológicos y químicos se realizaron con un microscopio electrónico de barrido SEM Carl Zeiss EVO MA10 y un voltaje de aceleración de 25KV. Las imágenes se adquirieron en un rango de aumento de 500X a 5000X con una

resolución de 1024x884 píxeles. Se capturó una serie de imágenes SEM de alta resolución de las muestras de carbón a una distancia de trabajo de 8.5mm. Se utilizó un detector EDS de rayos X de la marca Oxford de estado sólido de 10 mm² para obtener una evaluación semicuantitativa de los elementos constituyentes del carbón, en áreas seleccionadas de análisis. La caracterización se realizó tanto en modo específico con 3 puntos de interés como en modo mapeo para determinar la distribución de los elementos en las áreas seleccionadas. El mapeo de composición se presentó en pares para cada muestra de carbón con tres elementos diferentes en cada mapa.

Se utilizó un microscopio confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam Raman, equipado con un láser de estado sólido de 532nm, para determinar los espectros característicos y las respectivas bandas espectrales de interés en cada muestra, con las siguientes condiciones de funcionamiento: 50 mW de potencia, ajustada a 1% de superficie de muestra, tiempo de adquisición de 12 segundos, tiempo de acumulación de 10 segundos y un objetivo de microscopio de 50X enfocado en un área láser de entre 2µm y 20µm de diámetro en los macerales seleccionados para el análisis. Los espectros se adquirieron utilizando una rejilla de 600 gr/mm. El rango espectral de barrido fue de 500–2500 cm⁻¹.

La reflectancia de la vitrinita (%Ro) se evaluó ajustando la curva de los espectros Raman mediante el método de deconvolución con la segunda derivada, lo que permite encontrar información precisa sobre las bandas de adsorción. La correlación entre el porcentaje de carbono y los parámetros característicos Raman, para %Ro se analizaron siguiendo la metodología propuesta por Zhang y Li [1]. Los mejores términos de correlación se utilizaron para construir un conjunto de ecuaciones que acoplan los parámetros de posición de los picos D y G (RBS), el ancho de banda G (FWHM-G, ancho total en la mitad del máximo de la banda G), la pendiente del fondo fluorescente (b), y el área integrada del espectro Raman (AR), como se expresa en las ecuaciones (1), (2) y (3), respectivamente.

$$RBS = 8,74 \ln(\%Ro) + 2,4405 \quad (1)$$

$$FWHM - G = -14,76 \ln(\%Ro) + 77,73 \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{AR}{b}\right) = 0,96(\%Ro) + 12,02 \quad (3)$$

Los espectros Raman se procesaron utilizando un programa de análisis estadístico comercial. El ajuste de las curvas se realizó en el rango espectral de 800 a 2000 cm^{-1} . La línea base de los espectros se ubico en la región de las bandas D y G, a lo cual luego se le realizó un procedimiento de deconvolución con la segunda derivada logrando una convergencia a la función de Lorentz con el mejor R^2 , con el fin de obtener los parámetros RBS, FWHM-G y AR.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran las imágenes SEM donde se aprecian las principales características morfológicas de las tres muestras de carbón utilizadas en este estudio. Las Figuras 1 (a), 1 (c) y 1 (e) corresponden a imágenes con aumentos relativamente bajos (600X), y las Figuras 1 (b), 1 (d) y 1 (f) corresponden a los aumentos más altos (2400X y 4600X). La muestra de antracita, Figuras 1 (a) y 1 (b), exhibió una superficie relativamente lisa con un patrón de exfoliación o capas apiladas, cuya textura laminar puede asociarse con una estructura de carbono más ordenada. Este material presenta una estructura de tipo microporoso, con poros en el rango entre 0.7 μm y 0.8 μm . En general, esta muestra presenta una estructura más densa que la de las muestras restantes debido a la disposición atómica mostrada. La muestra de carbón semi-antracita de las Figuras 1 (c) y 1 (d) también presentó una morfología de apilamiento de capas, con una superficie evidentemente rugosa, pero una estructura menos ordenada que la antracita. El tamaño de poro medido por SEM en esta muestra estaba entre 1.3 y 1.5 μm . En la muestra de carbón bituminoso, que se ve en las Figuras 1 (e) y 1 (f), se observó una superficie más rugosa y grumosa sin evidencia de una morfología de apilamiento de capas como en las muestras precedentes. Esto probablemente se deba al bajo orden de la estructura atómica del carbono y a la presencia de un mayor contenido de material volátil. Los tamaños de los poros en esta muestra de carbón eran más pequeños que los de la antracita y la semi-antracita, oscilando entre 0.2 μm y 0.7 μm . Los intentos realizados en esta investigación para identificar los macerales se refirieron al uso del mapeo EDS de cada muestra, lo que permitió determinar la composición química en áreas específicas de superficie de las muestras.

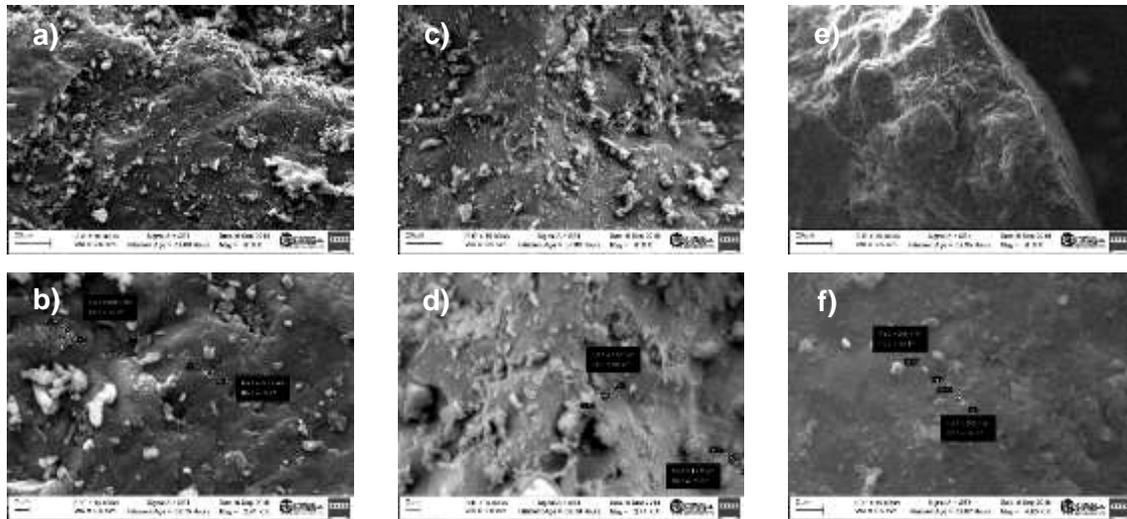


Fig. 1. Imágenes SEM de tres muestras de carbón colombiano. a) y b) antracita, c) y d) semi-antracita, e) y f) bituminoso.

La Tabla 1 muestra los resultados de la composición elemental de cada tipo de carbón obtenido por análisis SEM-EDS. En esta Tabla se nota la presencia de azufre orgánico, cuyo porcentaje en peso aumenta con el contenido de carbono, además de la presencia de elementos inorgánicos como aluminio, hierro y silicio que generalmente se encuentran en los macerales formando compuestos de aluminocarbonato, aluminosulfatos y probablemente cuarzo, plagioclasa, siderita, piritita, goetita y hematita [16]. La Figura 2 muestra los mapas de distribución de elementos de cada tipo de carbón, según se determinó utilizando el detector EDS y el software de análisis INCA. La Tabla 2 muestra los detalles del código de color utilizado para presentar la información en la Figura 2 para las muestras de carbón de antracita, semi-antracita y bituminoso.

Tabla 1. Análisis elemental de las muestras de carbón por EDS (%wt).

Muestra	C	O	Al	Si	S	Fe	Total
Antracita	91,47	7,36	0,13	0,43	0,49	0,12	100
Semi-antracita	87,78	10,46	0,35	1,01	0,38	0,02	100
Bituminoso	73,40	25,94	0,20	0,08	0,24	0,14	100

Una comparación de las Figuras 2 (a), 2 (c) y 2 (e) indica una clara disminución en las fases que contienen oxígeno para la muestra de carbón bituminoso de rango inferior con respecto a las contrapartes de tipo antracita. También es evidente el menor contenido de carbono para la muestra con menor grado de madurez, muestra

bituminosa, en las Figuras 2 (e) y 2 (f). No se pueden establecer tendencias concluyentes para los elementos restantes, pero también está claro un contenido menor de silicio en la muestra de carbón bituminoso de rango inferior.

Table 2. Información guía de colores obtenida en el mapeo EDS de la Figura 2.

Figura	Muestra	Elemento		
		Rojo	Verde	Azul
1(a)	Antracita	Carbón	Oxígeno	Silicio
1(b)	Antracita	Carbón	Azufre	Hierro
1(c)	Semi-Antracita	Carbón	Oxígeno	Azufre
1(d)	Semi-Antracita	Carbón	Silicio	Hierro
1(e)	Bituminoso	Carbón	Oxígeno	Silicio
1(f)	Bituminoso	Carbón	Azufre	Hierro

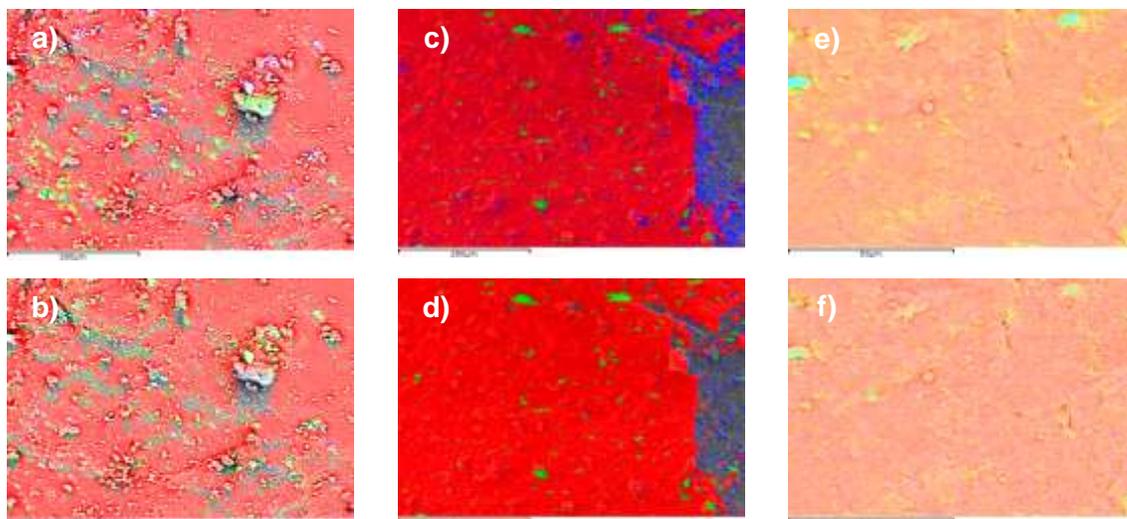


Fig. 2. Element distribution maps of each coal sample. a) and b) anthracite, c) and d), semi-anthracite, e) and f), bituminous coal.

La Figura 3 muestra los espectros Raman de las muestras de carbón y la deconvolución respectiva después del ajuste usando el método de la segunda derivada. Se obtuvo un total de tres espectros para cada muestra. En la Figura 3 (a), se ha resumido el espectro sin procesamiento de deconvolución para cada muestra de carbón. Como puede verse, existe una influencia importante de la fluorescencia en el caso del carbón de rango más bajo (bituminoso). Los espectros procesados se muestran en las Figuras 3 (b), 3 (c) y 3 (d), en las que se pueden identificar características claras para cada tipo de carbón. El espectro Raman de materia orgánica se compone de dos regiones: una región de primer orden (1000 to 1800 cm^{-1}) y una región de segundo orden (2400 - 3500 cm^{-1}). En los carbones, la

región de primer orden es la relevante, y comprende dos picos principales: la banda desordenada D (alrededor de $1340\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$) y la banda de grafito G (alrededor de 1580 cm^{-1}). Normalmente se observa que, en carbones de baja maduración, los espectros Raman muestran una banda D muy débil, de forma irregular con una pendiente o fondo pronunciado. Esto se atribuye a la interferencia de una fuerte fluorescencia en los carbones de rango inferior (menos maduros) [1]. Eventualmente, para los carbones de rango más alto (más maduros), la banda D se separará de la banda G y ambas se volverán más nítidas, intensas y mejor definidas. El ancho de las bandas D y G también disminuye con el aumento de la reflectancia de la vitrinita. En este trabajo, la banda G fue predominante para todos los tipos de carbón, como se puede ver en las Figuras 3b a 3d. Por otro lado, la separación entre la banda G y la banda D también fue mayor para el rango de carbón más alto, ya que fue la intensidad respectiva del pico. Las bandas D están asociadas con defectos químicos y estructurales en la red cristalina; a medida que aumenta la temperatura, los defectos químicos se eliminan de la red cristalina y el carbono se reorganiza en una estructura de carbono más ordenada, hasta que alcanza la etapa de metamorfismo donde el residuo de carbono se transforma en grafito perfectamente ordenado [15]. Siguiendo la discusión anterior, los espectros de las muestras de carbón antracítico examinadas en este trabajo exhibieron el comportamiento típico esperado para un carbón de alto rango y alto nivel de madurez, con un ajuste excelente para un enfoque de segunda derivada. Por otro lado, la muestra de tipo bituminoso presentó un ajuste menos definido para ambas bandas, D y G, lo que se relacionó con un menor nivel de maduración (rango) y las mayores dificultades para ajustar la curva después de la deconvolución, como se mencionó anteriormente. Los parámetros necesarios para el cálculo de la reflectancia de vitrinita (%Ro) se derivaron del procedimiento de linealización que relaciona los términos RBS, FWHM-G y AR con %Ro mediante la regresión de las ecuaciones (1), (2) y (3). Una vez que se procesaron los espectros para las muestras de antracita, se derivaron las siguientes dos ecuaciones (5) y (6) para calcular el %Ro para antracita y semi-antracita, respectivamente. En este caso, se omitió la ecuación (3) del modelo de Zhang y Li [1] porque los espectros no mostraron

cambios notables en la pendiente al principio ni al final de los espectros. En otras palabras, la ecuación 6 tiene en cuenta la presencia de fluorescencia, que es más probable que ocurra en el análisis de carbono bituminoso de bajo rango.

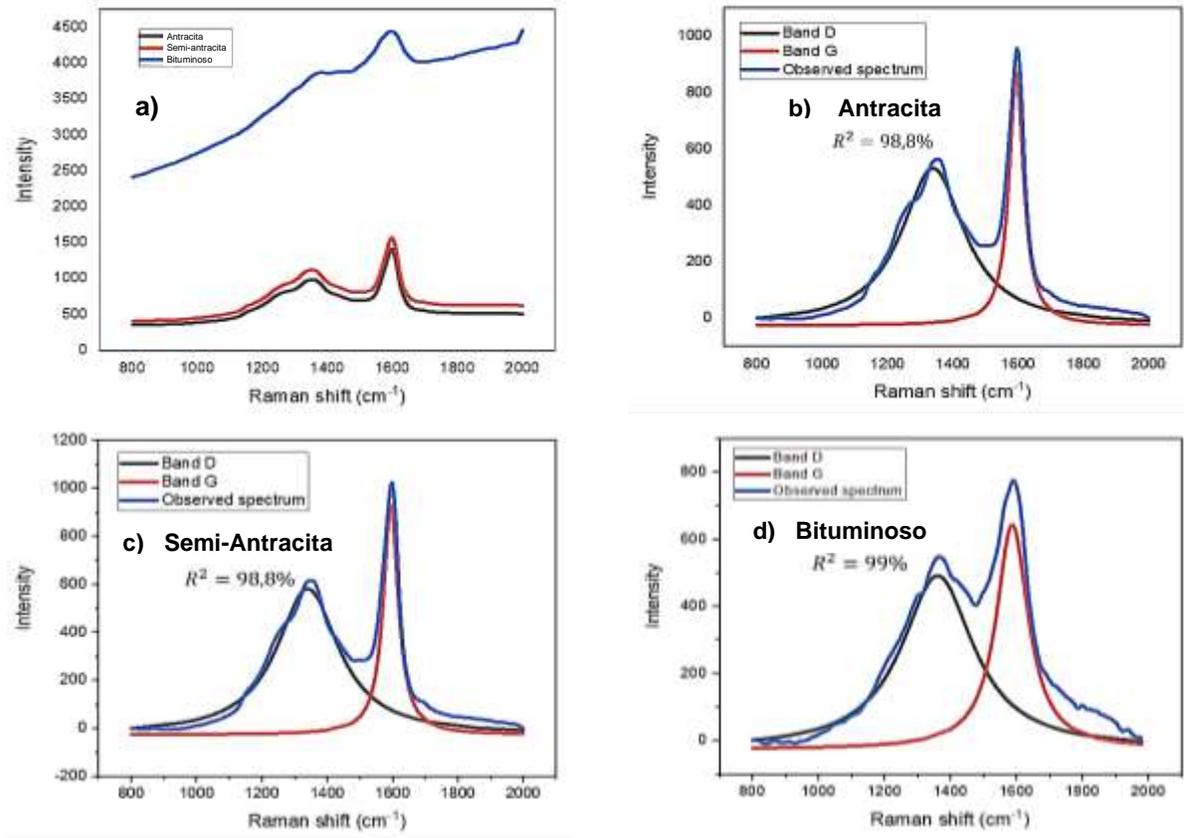


Fig. 3. Espectros Raman característicos obtenidos de muestras de carbón antracita, semi-antracita y bituminoso ajustados a la curva de picos Raman en el área de 800–2000 cm⁻¹ utilizando el método de la segunda derivada.

$$R_o = 3,7 * 10^{-13} e^{0,1144RBS} + 0,5e^{5,266-0,0677FWHM} \quad (5)$$

$$R_o = 2,489 * 10^{-13} e^{0,1144RBS} + 0,33e^{5,266-0,0677FWHM} + 0,347 \ln\left(\frac{AR}{b}\right) - 4,17 \quad (6)$$

La Tabla 3 resume los resultados de la parametrización obtenidos a partir de los espectros Raman, el %Ro calculado y el porcentaje de carbono determinado por análisis EDS. El resultado del análisis FC por ASTM de cada muestra también se incluye con el propósito de comparar.

Tabla 3. Parámetros obtenidos del análisis de los espectros Raman.

Parámetros	Muestra		
	Antracita	Semi-antracita	Bituminoso
RBS	255.2	254.361	226.127
FWHM-G	53.823	55.6048	117.519

AR	221989.5	242030.4	269097.7
R ²	0.988	0.988	0.99
Ajuste del pico Raman	Lorentz	Lorentz	Lorentz
%Ro	4.3	3.8	0.07
% Carbono (análisis EDS)	91.47	87.78	73.4
% Carbono (ASTM D-388)	96.6	79.8	72.4

Como puede verse en los resultados de la Tabla 3, el contenido de carbono (FC) determinado por EDS se corresponde muy bien con los resultados de los análisis de ASTM. Los resultados de reflectancia de vitrinita para las muestras de antracita y semi-antracita son mucho más altos que los del carbón bituminoso, como se esperaba, y se comparan bien con los valores reportados en la literatura. Cabe mencionar, sin embargo, que este método de parametrización para valores de reflectancia superiores a 3.5, puede introducir imprecisiones debido a que los espectros no muestran cambios de pendiente notables como se mencionó anteriormente. En este trabajo, sin embargo, se propone una modificación del método para lograr un mejor ajuste en carbones tipo antracita altamente maduros (FC > 98%), mediante el uso de las ecuaciones (5) y (6). La espectroscopia Raman es generalmente más sensible a los cambios de madurez en los carbones bajos en carbono, que típicamente tienen %Ro <1. En el caso del carbón de tipo bituminoso estudiado en este trabajo, un valor extremadamente bajo de reflectancia de vitrinita resultó de la aplicación del modelo. Esto demuestra que el ajuste del modelo no es aplicable a carbones de rango inferior, probablemente debido a la interferencia de fluorescencia en carbones de rango bajo o como consecuencia de defectos de ajuste del método de deconvolución. Como se muestra en la Figura 3 (d), esta muestra presentó un ensanchamiento de ambas bandas D y G, lo que podría conducir a una falta significativa de correlación entre el ancho de banda y la intensidad de banda. Las relaciones oxígeno / carbono también se redujeron en este tipo de muestra, como se muestra en la Figura 2, y este factor también podría estar relacionado con la estructura molecular de la materia orgánica en el carbón, aspecto que podría merecer una investigación más detallada.

IV. CONCLUSIÓN

En esta investigación se utilizó una combinación de análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) y Espectroscopía Micro-Raman para la determinación morfológica, química y de reflectancia de vitrinita en tres muestras de carbón colombiano de rango alto y medio. Se propuso un modelo modificado de caracterización Micro-Raman, aplicable a carbones antracíticos de alta madurez, que permitiría definitivamente un método rápido y simplificado para el análisis de estos tipos de carbones. Los porcentajes de reflectancia de vitrinita obtenidos en este trabajo confirmaron la existencia de una importante relación entre %Ro, el contenido de carbono, la altura del pico de la banda G del espectro Raman y el respectivo ancho medio de la banda G. En comparación con un carbón de rango inferior, se demostró que los valores de reflectancia dependen del grado de grafitización del carbono y su nivel de ordenamiento estructural.

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Ruben-Dario Urbano-Noguera: Conceptualización, Metodología, Investigación, Análisis formal, Validación, Escritura – borrador original.

Hugo-Armando Estupiñan-Duran: Análisis formal, Validación, Escritura –revisión y edición.

Gustavo Neira-Arenas: Análisis formal, Escritura – revisión y edición.

REFERENCES

- [1] Y. Zhang, Z. Li, "Raman spectroscopic study of chemical structure and thermal maturity of vitrinite from a suite of Australia coals," *Fuel*, vol. 241, pp. 188-198, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.037>
- [2] UPME - MinMinas. "La cadena del carbón". 2012. <https://www.anm.gov.co/sites/default/files/DocumentosAnm/carbon.pdf>
- [3] L. Schernikau, *Economics of the International Coal Trade*. 2010. [10.1007/978-90-481-9240-3](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9240-3)
- [4] A. Cardoso, "Valuation Languages Along the Coal Chain From Colombia to the Netherlands and to Turkey," *Ecological Economics*, vol. 146, pp. 44-59, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.09.012>
- [5] Q. Huang, A. Noble, J. Herbst, R. Honaker, "Liberation and release of rare earth minerals from Middle Kittanning, Fire Clay, and West Kentucky No. 13 coal sources," *Powder Technology*, vol. 332, pp. 242-252, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.063>
- [6] Q. Huang, D. Talan, J. H. Restrepo, O. J. R. Baena, V. Kecojevic, A. Noble, "Characterization study of rare earths, yttrium, and scandium from various Colombian coal samples and non-coal lithologies," *International*

- Journal of Coal Geology*, vol. 209, pp. 14-26, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.04.008>
- [7] S. Massari and M. Ruberti, "Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies," *Resources Policy*, vol. 38 (1), pp. 36-43, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2012.07.001>
- [8] W. Zhang, X. Yang, R. Q. Honaker, "Association characteristic study and preliminary recovery investigation of rare earth elements from Fire Clay seam coal middlings," *Fuel*, vol. 215, pp. 551-560, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.075>
- [9] S. Dai, D. Ren, C. L. Chou, R. B. Finkelman, V. V. Seredin, Y. Zhou, "Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization," *International Journal of Coal Geology*, vol. 94, pp. 3-21, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.003>
- [10] K. Kavouridis, "Lignite industry in Greece within a world context: Mining, energy supply and environment," *Energy Policy*, vol. 36 (4), pp. 1257-1272, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.11.017>
- [11] A. A. Azni, W. A. W. A. K. Ghani, A. Idris, M. F. Z. Ja'afar, M. A. M. Salleh, N. S. Ishak, "Microwave-assisted pyrolysis of EFB-derived biochar as potential renewable solid fuel for power generation: Biochar versus sub-bituminous coal," *Renewable Energy*, vol. 142, pp. 123-129, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.035>
- [12] Y. Huang, N. Wang, Q. Liu, W. Wang, X. Ma, "Co-pyrolysis of bituminous coal and biomass in a pressured fluidized bed," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27 (7), pp. 1666-1673, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.03.012>
- [13] G. S. Simate, N. Maledi, A. Ochieng, S. Ndlovu, J. Zhang, L. F. Walubita, "Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment," *Journal Environmental Chemical Engineering*, vol. 4 (2), pp. 2291-2312, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051>
- [14] R. Hinrichs, M. T. Brown, M. A. Z. Vasconcellos, M. V. Abrashev, W. Kalkreuth, "Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy," *International Journal of Coal Geology*, vol. 136, pp. 52-58, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.10.013>
- [15] D. G. Henry, I. Jarvis, G. Gillmore, M. Stephenson, "Assessing low-maturity organic matter in shales using Raman spectroscopy: Effects of sample preparation and operating procedure," *International Journal of Coal Geology*, vol. 191 (15), pp. 135-151, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.03.005>
- [16] C. R. Ward, "Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review," *International Journal of Coal Geology*, vol. 165, pp.1-27, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.014>