

Análisis estadístico del efecto de la temperatura y concentración de silicio sobre los procesos de carbonización y combustión de semiantracitas colombianas

Statistical analysis of temperature and silicon concentration effect on Colombian semi-anthracites carbonization and combustion processes

Katherine Pugliese Barbosa¹. Mileinys Milena Miranda Silvera². Marley Cecilia Vanegas-Chamorro³. Alberto Ricardo Albis Arrieta⁴. María Bernarda Alvarado-Bawaw⁵.

¹ Ingeniera química, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Simulación de Procesos y Transformación del Carbón. Código ORCID 0000-0002-5060-5097. kpugliese@mail.uniatlantico.edu.co

² Ingeniera química, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Simulación de Procesos y Transformación del Carbón. Código ORCID 0000-0003-4996-7709. mmiranda@mail.uniatlantico.edu.co

³ Doctor en Tecnología, diversificación, calidad y ahorro energético. Docente de Planta de la Universidad del Atlántico, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Química. Investigador Senior Colciencias. Código ORCID 0000-0002-0513-7554. marleyvanegas@mail.uniatlantico.edu.co

⁴ Doctor en Ciencias Químicas. Docente de Planta de la Universidad del Atlántico, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Química. Investigador Asociado Colciencias. Código ORCID 0000-0003-1758-1385. albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co

⁵ Magister en Ingeniería - Ingeniería Química, UNAL. Ingeniera Química de la Universidad del Atlántico. Administradora de Empresas de la Universidad Autónoma del Caribe. Docente de Planta de la Institución Universitaria ITSA, Facultad de Ingenierías, Programa de Ingeniería Industrial. Investigador Junior Colciencias. Código ORCID 0000-0002-3940-8412. mbalvarado@itsa.edu.co

Cite this article as: K. Pugliese, M. Miranda, M. Vanegas-Chamorro, A. Albis y M. Alvarado-Bawaw, "Análisis estadístico del efecto de la temperatura y concentración de silicio sobre los procesos de carbonización y combustión de semiantracitas colombianas.", *Prospectiva*, Vol 21, N° 1, 2023.

Recibido: 3/05/2022 / Aceptado: 23/01/2022

<http://doi.org/10.15665/rp.v21i1.2960>

RESUMEN

La obtención de nuevos materiales a partir del carbón mineral es una de las estrategias que actualmente se estudia en la comunidad científica. Se realizó un análisis estadístico para estudiar el efecto de la temperatura y la concentración de silicio en los procesos de carbonización y combustión de carbones. Las muestras fueron tamizadas, desmineralizadas (HCl y HF) para posteriormente carbonizarlas y oxidarlas por termogravimetría.

Los efectos que producen los factores sobre la variable de respuesta en cada tratamiento térmico, fueron evaluados mediante un ANOVA de un solo factor para la carbonización, donde la variable analizada fue concentración de silicio y un diseño factorial con dos factores en la combustión, el cual tanto la temperatura de carbonización como la concentración de silicio fueron los factores a evaluar, todo esto con un nivel de confianza del 95%.

En el proceso de carbonización, los eventos observados en ambas semiantracitas tienen una relación directa con la presencia de silicio al disminuir hasta 30 °C la temperatura pico de uno de los eventos. De la misma forma se encontró en la oxidación que los dos factores evaluados tienen una significancia estadística con la temperatura de inicio de reacción de la combustión al presentar valores p menores que el nivel de significancia establecido.

También se concluyó que, al tratar las muestras a 1400 °C durante la carbonización provoca un aumento en la temperatura de inicio de la reacción de la combustión de hasta 167,8 °C, mientras que la presencia de silicio disminuye la temperatura de inicio de reacción hasta 110,9 °C, indicando un aumento en la reactividad de las muestras.

Palabras claves: Carbón, Carbonización, Combustión, Desmineralización, Diseño de experimentos, Semiantracita.

ABSTRACT

Obtaining new materials from mineral coal is one of the strategies currently being studied in the scientific community. A statistical analysis was carried out on the coals to study the effect of temperature and silicon concentration on carbonization and combustion processes. The samples were crushed, demineralized (HCl and HF) to later carbonize and oxidize them by thermogravimetry. The effects produced by the factors on the response variable in each heat treatment were evaluated by means of an ANOVA of a single factor for carbonization, where the variable analyzed was silicon concentration and a factorial design with two factors in combustion, in which both the carbonization temperature and the silicon concentration were the factors to be evaluated, all this with a confidence level of 95%.

In the carbonization process, the events observed in both semianthracites have a direct relationship with the presence of silicon with a decrease of up to 30 °C in the peak temperature of one of the events. In the same way, it was found in oxidation that the two factors evaluated have a statistical significance with the combustion reaction initiation temperature, presenting p values less than the level of significance established.

It was concluded that treating the samples at 1400 °C during carbonization causes an increase in the combustion reaction initiation temperature of up to 167,8 °C, while the presence of silicon decreases the reaction initiation temperature. up to 110,9 °C, indicating an increase in the reactivity of the samples.

Keywords: Coal, Carbonization, Combustion, Demineralization, Design of experiment, Semi-anthracite.

1. INTRODUCCIÓN

Colombia posee reservas importantes de carbón tanto térmicos como coquizables, cuya calidad es aceptada en el mercado mundial debido a los bajos contenidos de impurezas y elevado poder calorífico. Tanto así que, al año 2020, Colombia cuenta con reservas probadas por 4.554 millones de toneladas de carbón antracítico y bituminoso, lo que representa un 46,6% y 0,6% de reservas de Latinoamérica y mundiales, respectivamente [1]. Para el 2022, las exportaciones de combustibles y productos de las industrias extractivas participaron con 56,9% del valor FOB total de las exportaciones del país, exportando 55,5 millones de toneladas de carbón en todo el año [2].

Colombia produce carbón térmico y metalúrgico de alta calidad por su alto valor calorífico de hasta 14.161 BTU/LB [3]. El carbón térmico es usado como fuente de combustible, quemándose para generar vapor de agua y posteriormente usado para la generación de electricidad. El carbón metalúrgico es usado principal como reductor químico en algunos procesos industriales. Por ejemplo, en la industria siderúrgica el carbón metalúrgico, o coque, es usado para producir acero [4].

Los carbones coquizables y las antracitas (de mayor calidad y precios) ubicados en el altiplano cundiboyacense y en Norte de Santander se caracterizan por tener altos volátiles, comúnmente aglomerantes, de buena calidad para uso térmico y metalúrgico. Las antracitas al poseer un alto contenido de carbono (86% al 98%) es útil no solamente como combustible en la generación de calor o vapor en la industria térmica sino como materia prima para la obtención de nuevos materiales [5].

La obtención de antracitas mejoradas a través de tratamiento térmico se ha convertido en un proceso para la elaboración de productos comercializables, tales como relleno de cátodos de aluminio para fundición [2], ánodos para baterías de ión-litio [6], [7], carbones activados [8]–[10], reductores para procesos metalúrgicos [11], [12], material aglutinante para la producción de coque formado [13], [14] y antracita exfoliada en reemplazo del grafito natural exfoliado. Además, las antracitas suelen comportarse de manera excepcional en procesos de desarrollo de reductores para minerales de hierro-cromo y hierro-manganeso por su alto contenido de carbono, llegando a ser fuente de carbono alterna en reemplazo del coque metalúrgico utilizado como agente reductor en el alto horno en el proceso fundición de hierro [15].

De manera general, todos estos procesos que permiten conservar y enriquecer el carbón no sólo depende de la temperatura de exposición a la que se somete la muestra, sino también, de la naturaleza de los materiales de partida. El comportamiento térmico del carbón tiene una relación directa con la temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de exposición [16], [17], sin embargo, existen otros factores intrínsecos del carbón relacionados con el tamaño de partícula, composición orgánica y elementos constituyentes de la materia mineral presentes en el carbón extraído, que pueden causar un efecto favorable en el desarrollo de la estructura del carbón, modificando el comportamiento de las antracitas durante los tratamientos térmicos [18]–[21].

En este sentido, evaluar el efecto de una variable a la vez no proporciona suficiente información sobre la interacción entre los factores involucrados en el comportamiento térmico del carbón. Por ejemplo, González y col. [19] estudiaron la influencia de la temperatura, el tiempo de tratamiento y tamaños de partículas de ≤ 212 y ≤ 45 μm de una antracita durante la grafitización, encontrando que se requiere una temperatura más alta para la grafitización de la antracita con el tamaño de partícula más pequeño para obtener materiales con características estructurales similares a los preparados a partir de la antracita con el tamaño de partícula más grande. También Oberlin y Terriere [22] concluyeron que las antracitas tienen una capacidad para alcanzar un alto grado de ordenamiento luego de tratarse térmicamente a temperaturas comprendidas entre 1500 y 2500 °C, relacionadas con las unidades básicas estructurales de carácter poliaromático. Así mismo, M. Vanegas [15] evaluó la combustión de carbones antracíticos pretratados en atmósfera inerte a 900 °C y temperaturas elevadas entre 1400 y 2800 °C, evidenciando que las temperaturas más altas del pretratamiento provocan temperaturas de ignición de hasta 828 °C pero la presencia de componentes inorgánicos en las muestras de partida produce efectos catalíticos sobre la reactividad de los carbones, haciendo que la temperatura de ignición de la combustión se localice a 761 °C.

Por lo anterior, la necesidad de aclarar los efectos de la materia mineral inherente en las características de los procesos térmicos del carbón, requieren de técnicas estadísticas para la valoración en conjunto de los múltiples factores que influyen sobre la reactividad de los carbones. El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que conducen a deducciones válidas con respecto a un problema establecido y el diseño factorial completo 2^k es una de ellas. Este describe, simultáneamente los efectos individuales que tienen k factores sobre una respuesta y efectos de interacción entre ellos, en una secuencia organizada de ensayos. Un experimento factorial permite investigar todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores o condiciones en cada prueba completa, cuyos efectos serán medidos o comparados [23].

La flexibilidad de estas herramientas estadísticas permitió realizar un análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor en la carbonización, en vista que la única variable presente en las muestras es la concentración de silicio y la evaluación de un diseño experimental 2^2 en el proceso de combustión de los factores cuantitativos: concentración de silicio en las muestras de carbón y temperatura de carbonización en dos niveles, dado que sólo interesa detectar el efecto principal de cada variables sobre el proceso de combustión. Todo esto con la finalidad de contribuir en las investigaciones sobre el efecto catalítico de los constituyentes inorgánicos del carbón sobre los procesos que involucran tratamiento térmico.

2. METODOLOGÍA

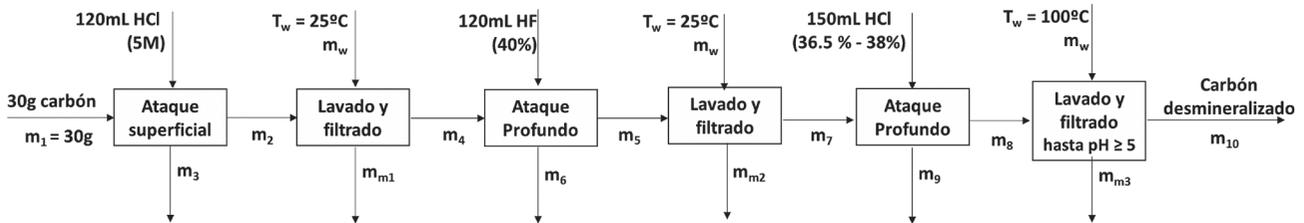
Fuentes de información y método

Para el desarrollo de los objetivos de esta investigación se seleccionaron dos tipos de semiantracitas colombianas: Boavita y Capitanejo procedentes de la mina El Sauzal ubicada en el Departamento de Boyacá (Colombia) y la mina San Luis ubicada en el Departamento de Santander (Colombia), respectivamente. Se prepararon las muestras a través de una trituración y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula pasante malla 60 ASTM (250 μm a 150 μm). Los procesos a los que se sometieron las semiantracitas tales como la desmineralización y los tratamientos térmicos se llevaron a cabo utilizando este tamaño de partícula.

Las muestras se caracterizaron, desmineralizaron químicamente y se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera inerte (carbonización) y oxidante de manera consecutiva. El análisis próximo, elemental, contenido de azufre, poder calorífico y la caracterización de la materia orgánica e inorgánica de las semiantracitas de partida son reportados en estudios previos [24]. De acuerdo con este último estudio, los resultados del contenido de materia mineral, muestran que ambas semiantracitas tienen un alto contenido de óxido de silicio (SiO_2) de 54,98% para Boavita y 54,96% para Capitanejo. Por esta razón, se eligió esta fuente de silicio para analizar el efecto térmico en muestras desmineralizadas. Los detalles del SiO_2 añadido se encuentran en [24]. Para el montaje de las corridas se empleó un diseño experimental para cada tratamiento térmico, donde se tuvieron en cuenta los niveles desmineralizados, concentración inicial de SiO_2 y duplicación de la concentración inicial de SiO_2 .

En la Figura 1 se presenta el esquema del proceso empleado para la desmineralización de las muestras estudiadas. El montaje consistió en un *beaker* de teflón calentado a baño maría a 73 °C (Fluido externo) mediante una plancha de calentamiento con agitación magnética, el intervalo de temperatura de reacción fue entre 57 °C y 63 °C, con una agitación de 1000 rpm, un tiempo de residencia de 1 h y un tamaño de partícula de pasante malla 60. Estas condiciones se tomaron de los resultados experimentales obtenidos en trabajos anteriores por el grupo de investigación del carbón de la Universidad del Atlántico [25].

Figura 1. Proceso de desmineralización de las semiantracitas (ISO 602:2015) [26]
 Figure 1. Semi-anthracite demineralization process (ISO 602:2015) [26]

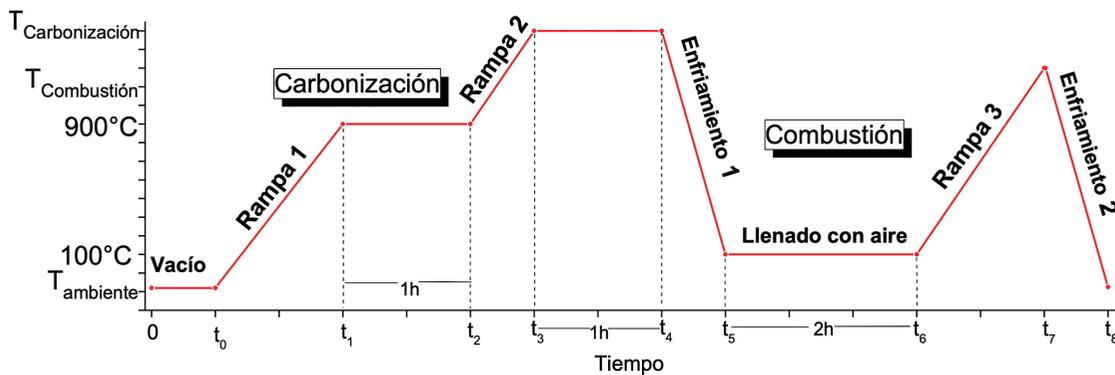


En la figura 1, las corrientes másicas m_3 , m_6 y m_9 hacen referencia a la solución de ácido con fracciones de mineral disuelto. Las corrientes m_{m1} , m_{m2} y m_{m3} hace referencia a la solución de agua con ácidos, minerales disueltos y pequeñas fracciones de carbón y m_w corresponde a la masa de agua pura adicionada en la secuencia de lavados.

En la etapa de tratamientos térmicos, las semiantracitas desmineralizadas y con adición de silicio se trataron térmicamente en atmósfera inerte y atmósfera oxidante siguiendo las rampas de calentamiento presentadas en el Figura 2. Este proceso se llevó a cabo en un analizador térmico (SETSYS EVOLUTION TGA-DTA /

DSC) donde las etapas de vacío, enfriamiento y calentamiento en atmósfera inerte y oxidante se programaron de manera continua. Los tratamientos térmicos se hicieron en modo TG (termogravimétrico) y la cantidad de muestra utilizada para cada experimento fue en un rango de 10 a 20 mg.

Figura 2. Rampas de calentamiento durante los procesos de carbonización y combustión de semiantracitas desmineralizadas y con adición de silicio. (Fuente: propia)
 Figure 2. Heating ramps during the processes of carbonization and combustion of demineralized semianthracites and with addition of silicon. (This work)



La carbonización se realizó en dos rampas de calentamiento con un flujo constante de helio de 20 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, previamente se hizo vacío en el analizador térmico para garantizar la ausencia de oxígeno. La primera rampa de calentamiento inició desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 900 °C y se mantuvo durante 1 hora en 900 °C para garantizar la eliminación de volátiles. La segunda rampa inició desde 900 °C hasta las temperaturas de carbonización (900 °C y 1400 °C) y se mantuvo durante una hora en esta temperatura para garantizar la carbonización de toda la muestra. Finalmente, la muestra se dejó enfriar hasta 100 °C con un flujo de helio, como se presenta en la Figura 2.

El tratamiento térmico en atmósfera oxidante se realizó en una sola rampa de calentamiento desde 100 °C hasta 1000 °C con una velocidad de 10 °C/min con un flujo de aire de 16 mL/min. La etapa de enfriamiento se dio a una velocidad de 100 °C/min en flujo de helio desde 1000 °C hasta temperatura ambiente.

Para el análisis de los resultados se utilizó la herramienta Minitab®19.1 para evaluar los procesos de carbonización y combustión de ambas semiantracitas con las variables de respuestas de cada proceso frente a las temperaturas de tratamiento y concentraciones de silicio utilizadas.

Al proceso de carbonización se le realizó un análisis ANOVA de un solo factor con 3 niveles que corresponden a las muestras preparadas con la primera concentración (Si), con el doble de la concentración (2Si) y la desmineralizada (0), siendo la variable de respuesta la temperatura donde ocurren los eventos de máxima velocidad de pérdida de masa, exceptuando las pérdidas de humedad. El proceso fue evaluado desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una réplica en cada nivel.

En el proceso de combustión se realizó el ANOVA multifactorial, considerando los factores temperatura de carbonización (900 °C y 1400 °C) y concentración de silicio ((2Si), y desmineralizadas (0)), teniendo en cuenta tres réplicas en el punto central que corresponden al punto de primera concentración de silicio (Si) y 1200 °C que permite estimar curvatura. El análisis estudió la temperatura de inicio de reacción como la variable de respuesta, obtenida durante el calentamiento en atmósfera oxidante desde los 100 °C hasta los 1000 °C.

3. RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados de un análisis estadístico realizado con el fin de estudiar los procesos térmicos (carbonización y combustión) y evaluar la influencia de las temperaturas de tratamiento térmico y las diferentes concentraciones de SiO₂ frente a la variable de respuesta de cada tratamiento.

3.1. Proceso de carbonización

3.1.1. Perfiles termogravimétricos de la carbonización

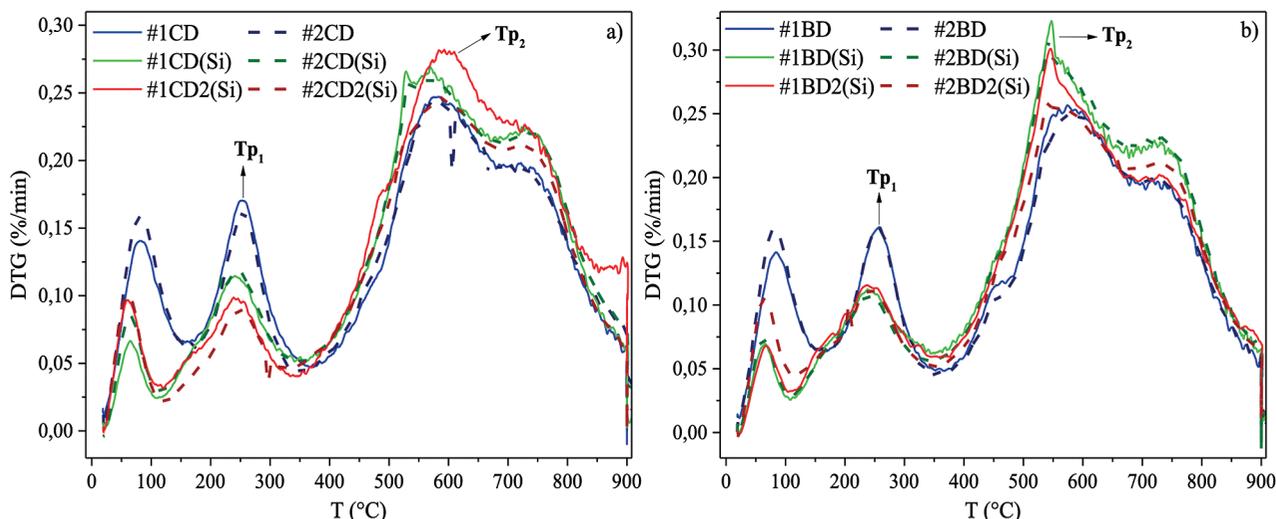
Se presentan los resultados tomando como referencia la temperatura pico que se obtuvo cuando se alcanzó la máxima velocidad de pérdida de masa, exceptuando el primer evento que ocurre alrededor de los 100 °C, durante el proceso de carbonización de las muestras Boavita y Capitanejo a diferentes concentraciones de SiO₂. Durante las corridas experimentales desde temperatura ambiente hasta 900 °C se presentaron dos temperaturas pico, las cuales se representan como temperatura pico 1 (T_{p1}) y temperatura pico 2 (T_{p2}). Para su análisis se empleó un diseño de experimentos de un solo factor con tres niveles aleatorizados y dos réplicas. La Figura 3 muestra los perfiles DTG (derivada del TG) durante el proceso en atmósfera inerte para los tres niveles de concentración de SiO₂ hasta 900 °C.

A partir de los perfiles presentados en la figura 3, se elaboró la Tabla 1 con los valores correspondientes a la temperatura pico de cada uno de los eventos donde se observó la máxima velocidad de pérdida de masa a temperaturas superiores a 100 °C en cada una de las muestras estudiadas. De manera general, el efecto de la presencia de silicio en las muestras reduce en promedio 50 °C en las muestras de Capitanejo y 30 °C en las muestras de Boavita en el evento de mayor velocidad de pérdida de masa (T_{p2}), indicando un incremento en la reactividad de las muestras [15]. Exceptuando las muestras de Capitanejo que contienen el doble de la concentración de SiO₂ (CD2(Si)) que presentaron temperaturas picos similares a las muestras desmineralizadas.

CD: Capitanejo desmineralizado; CD(Si): Capitanejo desmineralizado con la concentración de silicio de partida; CD2(Si): Capitanejo desmineralizado con el doble de la concentración de silicio de partida; BD: Boavita desmineralizada; BD(Si): Boavita desmineralizada con la concentración de silicio de partida; BD2(Si): Boavita desmineralizada con el doble de la concentración de silicio de partida; #1 y #2: réplicas número 1 y 2.

La Tabla 1 muestra que las temperaturas identificadas en el primer evento de las muestras de Capitanejo se encuentran en el intervalo de temperatura 241-253 °C, indicando aparentemente no tener diferencia significativa con la presencia o ausencia de silicio, tal como se aprecia en la Figura 3a. De forma similar, el comportamiento de las

Figura 3. Perfiles DTG en función de la temperatura durante el proceso de carbonización desde temperatura ambiente hasta 900 °C para a) Capitanaje y b) Boavita. (Fuente: propia)
Figure 3. DTG profiles as a function of temperature during the carbonization process, from room temperature to 900 °C for a) Capitanaje and b) Boavita. (This work)



muestras de Boavita en este primer evento, presentan un rango de temperatura entre 240-256 °C, donde las muestras BD presentan una temperatura pico de 255,94°C, siendo la más altas de todas las muestras tratadas para evento T_{p1} , indicando que la ausencia de minerales disminuye la reactividad de las muestras [15], [27].

Al seguir incrementando la temperatura, se observó un segundo evento el cual presenta diferencias significativas entre las muestras, tanto en Capitanaje como en Boavita, desmineralizadas y con presencia de silicio. En la zona comprendida entre 528-596 °C, las muestras de Boavita con concentración de silicio presentan valores de T_{p2} , alrededor de 550 °C y las muestras CD(Si) muestran una temperatura promedio de 530 °C, temperaturas menores comparadas con las muestras desmineralizadas de cada semiantracita, lo que evidencia un efecto catalítico del silicio en el evento de mayor velocidad de pérdida de masa.

Tabla 1. Temperatura pico de cada evento de máxima velocidad de pérdida de masa durante la carbonización hasta 900 °C para ambos carbones. (Fuente: propia)
Table 1. Peak temperature of each event of maximum rate of mass loss during carbonization up to 900 °C for both coals. (This work)

Capitanaje	Tp1 (°C)	Tp2(°C)	Capitanaje	Tp1 (°C)	Tp2(°C)
#1CD	253,03	579,47	#1BD	255,94	574,72
#2CD	252,30	580,66	#2BD	255,94	582,50
#1CD(Si)	242,69	528,30	#1BD(Si)	241,81	546,15
#2CD(Si)	241,41	531,38	#2BD(Si)	241,26	546,02
#1CD2(Si)	243,20	596,68	#1BD2(Si)	240,60	544,83
#2CD2(Si)	249,06	588,93	#2BD2(Si)	244,25	550,92

3.1.2. Interpretación de los resultados para el ANOVA de un solo factor:

En el proceso de carbonización se realizó un análisis ANOVA de un solo factor, en vista que la única variable presente en las muestras es la concentración de silicio. El análisis se realizó con 95% de confianza en todos los niveles, donde la concentración SiO_2 es el factor evaluado en 3 niveles: muestras preparadas con la primera concentración (Si), con el doble de la concentración (2Si) y la desmineralizada (0). El análisis solo estudió las variables de respuestas obtenidas en la carbonización desde temperatura ambiente hasta 900°C, puesto que a esta temperatura ocurre la desvolatilización del carbón.

La variable de respuesta estudiada en la carbonización es la temperatura donde ocurren los eventos de máxima velocidad de pérdida de masa (ver Figura 3), exceptuando las pérdidas de humedad representadas en el primer evento alrededor de los 100 °C.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 1, es necesario determinar si cualquiera de las diferencias entre las medias de las muestras es estadísticamente significativa. La Tabla 2 muestra un resumen del ANOVA realizado a un nivel de significancia de 0,05, donde es posible comparar el valor p de las muestras. Esto indica que, si el valor p es menor que o igual al nivel de significancia, la variable independiente tiene una relación significativa con la variable de respuesta [28], [29], razón por la cual, todos los eventos en las muestras estudiadas, exceptuando T_{p1} para la muestra Capitanejo (valor p de 0,051), tienen una relación con la concentración de silicio en todos los eventos encontrados en el rango de temperatura de 200 a 700 °C de acuerdo con lo descrito por los perfiles DTG.

Teniendo en cuenta que el valor p del evento T_{p1} en las muestras de Capitanejo es de 0,051, un valor muy próximo al nivel de significancia, es posible confirmar a través del valor F [30] (Tabla 2), que sí existe una influencia del factor estudiado. El valor F crítico se obtuvo teniendo en cuenta un nivel de confianza del 95% y los grados de libertad del diseño factorial. El valor F calculado para todos los eventos en ambas muestras es mayor que el F crítico, reafirmando que existe una relación significativa entre la concentración de silicio y la disminución de la temperatura pico en el rango de calentamiento estudiado.

Tabla 2. Resumen ANOVA en la carbonización de las semiantracitas. (Fuente: propia)
Table 2. ANOVA summary on the carbonization of semi-anthracites. (This work)

Muestra	Capitanejo		Boavita	
	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}
Temperatura pico	T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}
Grados de libertad del factor	2	2	2	2
SC Ajust ^a .	114,79	4432,97	260,63	1337,15
MC Ajust ^b .	57,39	2216,48	130,31	668,57
Valor p	0,051	0,001	0,004	0,007
Valor F	9,42	187,40	57,39	41,09
F crítico	5,786			
Desviación estándar (°C) agrupada	2,46	3,44	1,50	4,03
R ²	86,27%	99,21%	97,45%	96,48%

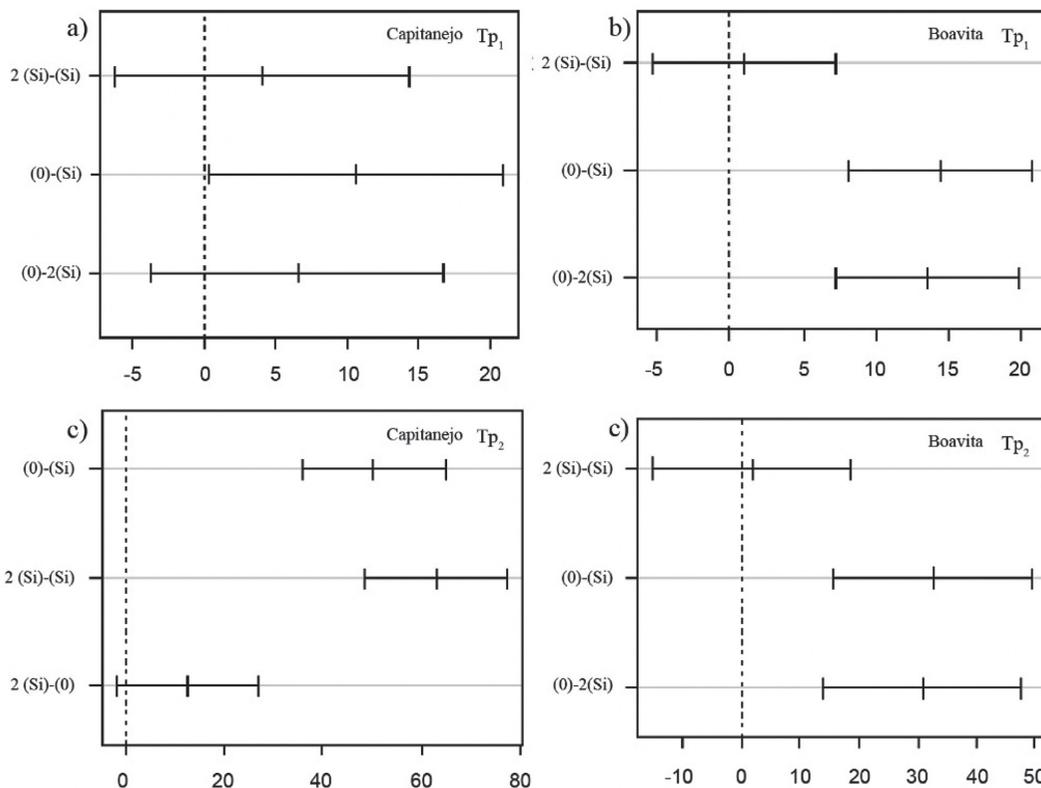
^a Suma ajustada de los cuadrados. ^b Cuadrado medio ajustado.

Es importante evaluar los posibles intervalos de la diferencia entre los pares de medias de cada nivel, puesto que el resultado del ANOVA muestra que al menos dos medias en los niveles de la concentración, difieren de forma significativa para ambas temperaturas pico en las muestras. La Figura 4 muestra una serie de intervalos de confianza utilizando el método de Tukey, esto permite evaluar la significancia práctica de esas diferencias entre los pares de medias de los niveles de SiO₂ en ambos carbones para T_{p1} y T_{p2} .

A fin de establecer, específicamente, cuáles medias son diferentes, se hicieron comparaciones por parejas para determinar si cualquiera de ellos no incluye cero, lo cual indicaría una diferencia significativa [31]. Para un nivel de confianza del 95% el método de Tukey declara que los intervalos de confianza para la diferencia entre las medias de los pares (0) – (Si) y (0) – 2(Si) en la muestra Boavita del evento T_{p1} (Figura 4b), no incluyen el cero, lo cual se infiere que estadísticamente existe una influencia con la presencia del mineral en este evento. Sin embargo, al evaluar el intervalo de confianza de 2(Si) – (Si) en el evento T_{p1} de ambos carbones, incluye cero, como se observa en las Figuras 4a y 4b, de lo que se deduce que no existe diferencia significativa sobre la temperatura pico al usar en el tratamiento térmico el doble o la primera concentración de SiO₂.

Por otro lado, es posible evidenciar que en las muestras de Capitanejo del primer evento (ver Figura 4 a), aparentemente todas las combinaciones de los niveles, estadísticamente, no presentan diferencia entre los pares de las medias y de manera particular el intervalo de confianza para la combinación (0) – (Si) está ligeramente fuera del cero, confirmando el resultado de la Tabla 2 para Capitanejo en T_{p1} , el cual presenta un valor p muy próximo a 0,05, de tal manera que no es posible descartar la influencia de la concentración sobre este evento en las muestras Capitanejo.

Figura 4. Intervalos de confianza simultáneos de Tukey para las diferencias de medias en las muestras Boavita y Capitanejo en los eventos T_{p1} y T_{p2} . (Fuente: propia)
Figure 4. Tukey's simultaneous confidence intervals for the mean differences in the Boavita and Capitanejo samples in the T_{p1} and T_{p2} events. (This work)



(Si): concentración de silicio de partida; 2(Si): doble de la concentración de silicio de partida; (0): Muestra con ausencia de minerales.

De manera análoga, el segundo evento en las muestras Boavita (ver Figura 4d) presentó el mismo comportamiento que el primer evento estudiado, la presencia de silicio, independientemente si se usó la primera o el doble de la concentración del mineral, tuvo un efecto significativo sobre la temperatura T_{p2} ; mientras que al observar la Figura 4c, las muestras Capitanejo tuvieron un comportamiento inverso; el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias de $(0) - (Si)$ y $2(Si) - (Si)$ no incluyen cero, lo que indica que la diferencia entre estas medias es estadísticamente significativa. Esto quiere decir que, a temperaturas mayores durante el tratamiento térmico no existe una respuesta proporcional frente a la cantidad de mineral de silicio contenido la muestra, específicamente la primera o el doble de la concentración de SiO_2 .

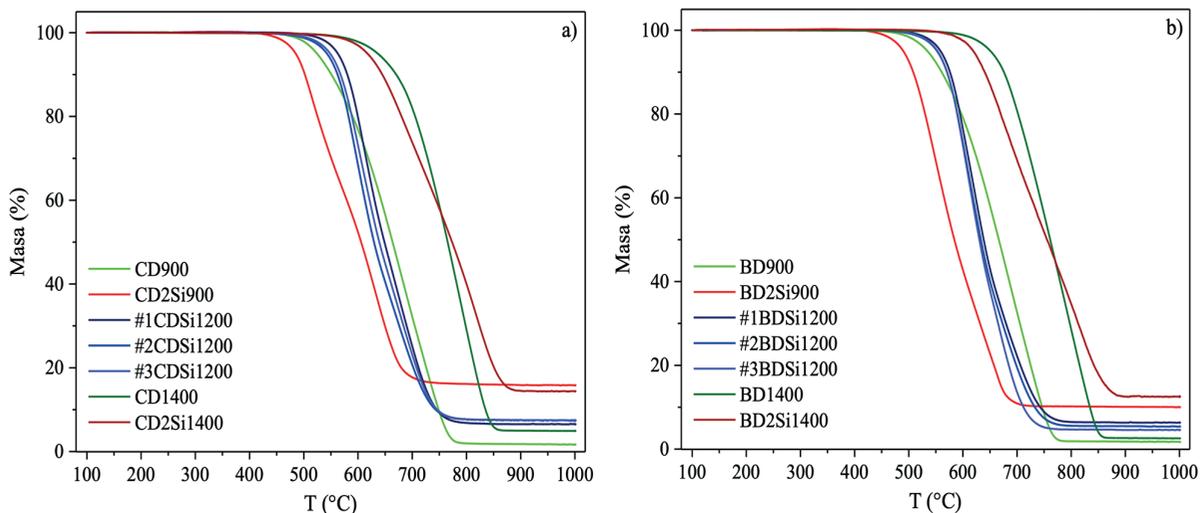
3.2. Proceso de combustión

3.2.1. Perfiles termogravimétricos de la combustión:

Para estudiar las características de la reacción de oxidación del carbonizado, en las muestras con presencia o ausencia de silicio, se tiene en cuenta que durante este proceso no solamente la concentración del mineral influye, sino que también, el tratamiento térmico en atmósfera inerte (carbonización) afecta los perfiles TG de cada muestra. De tal manera que se analizan los factores concentración de silicio y temperatura de carbonización frente a la temperatura de inicio de reacción de combustión (T_i).

Las Figuras 5a y 5b describen los perfiles TG para las muestras Boavita y Capitanejo. Se observan diferencias en la T_i alrededor de $450\text{ }^\circ\text{C}$, entre los niveles más altos y más bajos de cada factor, lo que sugiere que existe un efecto simultáneo al combinar los niveles de cada factor.

Figura 5. Perfiles TG del proceso de combustión para las muestras (a) Capitanejo y (b) Boavita. (Fuente: propia)
Figure 5. TG profiles of the combustion process for samples (a) Capitanejo and (b) Boavita. (This work)



(Si): concentración de silicio de partida; 2(Si): doble de la concentración de silicio de partida; (0): Muestra con ausencia de minerales.

CD900: Capitanejo desmineralizado tratado térmicamente en atmósfera inerte a 900 °C; CD2Si900: Capitanejo desmineralizado con el doble de la concentración de silicio de partida tratado térmicamente en atmósfera inerte a 900 °C; CDSi1200: Capitanejo desmineralizado con la concentración de silicio de partida tratado térmicamente en atmósfera inerte a 1200 °C; CD1400: Capitanejo desmineralizado tratado térmicamente en atmósfera inerte a 1400 °C; CD2Si1400: Capitanejo desmineralizado con el doble de la concentración de silicio de partida tratado térmicamente en atmósfera inerte a 1400 °C; BD900: Boavita desmineralizada tratada térmicamente en atmósfera inerte a 900 °C; BD2Si900: Boavita desmineralizada con el doble de la concentración de silicio de partida tratada térmicamente en atmósfera inerte a 900 °C; BDSi1200: Boavita desmineralizada con la concentración de silicio de partida tratada térmicamente en atmósfera inerte a 1200 °C; BD1400: Boavita desmineralizada tratada térmicamente en atmósfera inerte a 1400 °C; BD2Si1400: Boavita desmineralizada con el doble de la concentración de silicio de partida tratada térmicamente en atmósfera inerte a 1400 °C.

La característica más importante de los perfiles TG de las muestras Boavita y Capitanejo radica en el efecto que tiene la adición de silicio sobre el incremento de la reactividad, siendo evidente en ambas muestras tal como se observa en la Figura 5 (curva correspondiente a CD2Si900 y BD2Si900) cuya T_i es menor que el resto de los eventos que acontecen durante la oxidación. Por otro lado, a medida que las muestras son tratadas a temperaturas mayores durante la carbonización, ocurre un efecto inverso comparado con la influencia que ejerce la concentración de SiO_2 en la combustión, ya que la reactividad se ve disminuida en las muestras de Capitanejo y Boavita tratadas a 1400 °C, independientemente si hay presencia de silicio o no, alcanzando T_i superiores a 600 °C durante la combustión.

3.2.2. Interpretación de los resultados para el ANOVA multifactorial

Para verificar los efectos de ambos factores presentes en este proceso térmico, se realizó un ANOVA multifactorial con 95% de confianza en todos los niveles, utilizando un diseño factorial 2^2 con punto central. Los niveles evaluados en la concentración del mineral, corresponden los carbonizados desmineralizados (0) y los carbonizados que tenían el doble de la concentración del mineral (2Si). Para la temperatura de carbonización los niveles estudiados fueron 900 °C y 1400 °C, teniendo en cuenta los puntos centrales correspondiente al punto de la primera concentración de silicio (Si) tratada a 1200 °C, con el fin de verificar repetitividad y linealidad en el proceso. El análisis estudió la temperatura de inicio de reacción como la variable de respuesta, obtenida durante el calentamiento en atmósfera oxidante desde los 100 °C hasta los 1000 °C.

La Tabla 3 muestra el número de experimentos aleatorios realizados con el diseño factorial escogido y los valores de la variable de respuesta encontrados para los carbonizados de Boavita y Capitanejo. Las corridas experimentales 3, 4 y 6 corresponden a las réplicas de los puntos centrales, las otras cuatro corridas representan los niveles altos y bajos de cada factor. El nivel más alto para la temperatura de carbonización y concentración de silicio es dado por los valores 1400 °C y [2Si], respectivamente. Mientras que el nivel bajo es dado por la temperatura de carbonización de 900 °C y 0 concentración de silicio.

Tabla 3. Diseño factorial 2² con punto central aleatorizado. (Fuente: propia)
Table 3. Factorial design 2² with randomized central point. (This work)

Corrida	T (°C)	Número de veces la concentración de SiO ₂ en la muestra de partida	T _i Boavita (°C)	T _i Capitanejo (°C)
1	1400	2	610,52	618,80
2	900	0	553,63	534,43
3	1200	1	565,55	564,66
4	1200	1	559,39	555,62
5	1400	0	658,37	663,87
6	1200	1	562,41	554,88
7	900	2	442,73	475,93

En la Tabla 4 se muestran los resultados de ANOVA para los experimentos con las muestras de Capitanejo. Es posible determinar que hay evidencia estadística suficiente para indicar que, a partir de los resultados obtenidos, la concentración de silicio tiene un efecto significativo sobre Ti con un valor p de 0,011 y la temperatura de carbonización con un valor p de 0,002, con un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, la interacción entre los dos factores estudiados no representa un efecto estadísticamente significativo. Al parecer el modelo de regresión debe incluir términos cuadráticos, debido a que el diseño experimental presenta curvatura significativa (valor p de 0,021).

Tabla 4. ANOVA para las muestras de Capitanejo (Fuente: propia)
Table 4. ANOVA for the Capitanejo samples (This work)

Fuente	GL ^a	SC Ajust. ^b	MC Ajust. ^c	Valor F	Valor p
Modelo	4	21644,1	5411,0	182,48	0,005
Lineal	2	21219,9	10609,9	357,80	0,003
TEMPERATURA (T)	1	18538,2	18538,2	625,17	0,002
CONCENTRACIÓN (C)	1	2681,7	2681,7	90,44	0,011
TEMPERATURA*CONCENTRACIÓN	1	45,1	45,1	1,52	0,343
Curvatura	1	1367,6	1367,6	46,12	0,021
Error	2	59,3	29,7		
Total	6	21703,4			

a Grados de libertad, b Suma ajustada de los cuadrados y c Cuadrado medio ajustado.

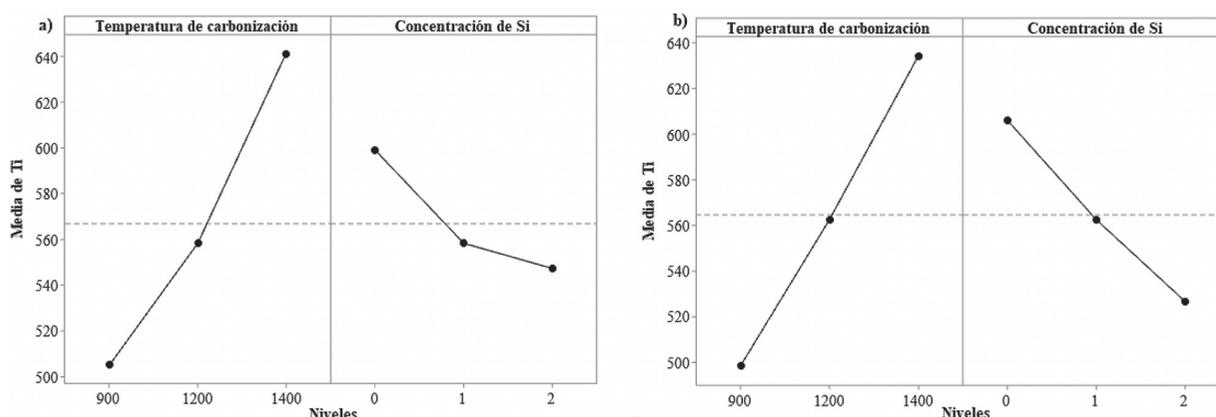
De la misma forma, en la Tabla 5 se presentan los resultados de ANOVA para las muestras de Boavita. Aquí también se evidencia que la concentración de silicio tiene un efecto significativo sobre Ti con un valor p de 0,002 y la temperatura de carbonización es estadísticamente significativa con un valor p de 0,001 a un nivel de confianza del 95%. En contraste con Capitanejo, el término de interacción de dos factores (TEMPERATURA*CONCENTRACIÓN) tiene un valor p de 0,009, siendo significativo para el modelo de regresión en las muestras de Boavita, así como también términos cuadráticos, al presentar efecto de curvatura (valor p de 0,018).

Tabla 5. ANOVA para las muestras de Boavita. (Fuente: propia)
Table 5. ANOVA for the Boavita samples. (This work)

Fuente	GL ^a	SC Ajust. ^b	MC Ajust. ^c	Valor F	Valor p
Modelo	4	25887,9	6472,0	682,15	0,001
Lineal	2	24868,5	12434,3	1310,58	0,001
TEMPERATURA (T)	1	18568,2	18568,2	1957,10	0,001
CONCENTRACIÓN (C)	1	6300,4	6300,4	664,07	0,002
TEMPERATURA*CONCENTRACIÓN	1	993,8	993,8	104,75	0,009
Curvatura	1	515,5	515,5	54,33	0,018
Error	2	19,0	9,5		
Total	6	25906,9			

En el gráfico de efectos principales (ver Figura 6) se observa que la temperatura de carbonización tiene un efecto positivo para ambos carbones, es decir, a medida que las muestras fueron tratadas térmicamente a temperaturas altas durante la carbonización, se presentó un incremento de 142,9 °C entre las muestras CD2Si900 y CD2Si1400 y 167,8 °C entre las muestras BD2Si900 y BD2Si1400, en la temperatura de inicio de reacción de la combustión, mientras que la concentración de silicio tuvo un efecto negativo sobre la variable de respuesta, es decir, un aumento en la concentración de silicio se vio reflejado en una disminución de la temperatura de inicio de la reacción de combustión de 58,5°C entre las muestras CD900 y CD2Si900 y 110,9 °C entre las muestras BD900 y BD2Si900 (ver Tabla 3).

Figura 6. Efectos principales para la temperatura de inicio de la combustión para (a) Capitanejo y (b) Boavita. (Fuente: propia)
Figure 6. Main effects for the combustion initiation temperature for (a) Capitanejo and (b) Boavita. (This work)



Además, también se pudo observar en el gráfico de efectos principales (Figura 6) que la temperatura de carbonización tiene mayor influencia sobre la variable de respuesta (Ti), por tener una mayor inclinación de la recta en ambos carbones y esto se reafirma al comparar los valores de Ti de la Tabla 3, puesto que, cuando los carbones son sometidos a tratamiento hasta 1400 °C con o sin presencia de silicio, Ti tiende hacia temperaturas mayores. Sin embargo, el doble de la concentración SiO₂ tiene mayor efecto sobre Ti, cuando la temperatura de carbonización es de 900 °C, tal como se aprecia en los perfiles TG y los valores de Ti de la Tabla 3. Todo esto apoya la teoría planteada por varios autores [31]–[33], la cual sostiene que durante la exposición de muestras de carbón a altas temperaturas en atmósfera inerte, suceden una serie de reacciones fisicoquímicas que permiten que el orden estructural de éstas se vea favorecido, lo que trae como consecuencia el incremento de la temperatura de inicio de la combustión.

4. CONCLUSIONES

El análisis de ANOVA en el proceso de carbonización evaluó el efecto de la concentración de silicio en 3 niveles. Se evidenció que la presencia de este elemento en forma de óxido en las muestras de Boavita para el primer evento de reacción (T_{pl}) en el proceso de carbonización, presentan un rango de temperatura entre 240-256 °C, donde las

muestras desmineralizadas presentan una temperatura pico de 255,94 °C, siendo la más altas de todas las muestras tratadas para este evento, indicando que la ausencia de minerales disminuye la reactividad de las muestras. En el caso de las muestras de Capitanejo la influencia de la concentración de SiO₂ no supera 10 °C de diferencia entre las muestras ricas en este mineral y la muestra desmineralizada. No obstante, no es posible descartar estadísticamente la influencia del mineral sobre este evento en las muestras de Capitanejo.

Para el segundo evento de la carbonización, en las muestras Boavita la presencia de silicio, independientemente si se usó la primera o el doble de la concentración del mineral, tuvo un efecto significativo en la disminución de la temperatura del segundo evento (T_{p2}) de 30 °C en promedio comparado con las muestras desmineralizada sin presencia del SiO₂; mientras que en las muestras de Capitanejo hubo una diferencia en promedio de 60 °C entre la primera o el doble de la concentración de SiO₂.

En el proceso de combustión se realizó un análisis de ANOVA multifactorial de dos niveles, donde los factores fueron temperatura de carbonización y concentración de silicio. Los resultados mostraron que, durante la combustión, las temperaturas de inicio de la reacción se desplazaron hacia temperaturas mayores cuando las muestras fueron tratadas a temperaturas altas en la carbonización, con un incremento de 142,9 °C entre las muestras CD2Si900 y CD2Si1400 y 167,8 °C entre las muestras BD2Si900 y BD2Si1400, lo que podría indicar que las muestras alcanzaron un cierto ordenamiento estructural a la temperatura de 1400 °C, haciendo que el proceso de combustión se dificulte al inicio de reacción.

Por otro lado, la presencia de silicio redujo las temperaturas de inicio de reacción en 58,5 °C entre las muestras CD900 y CD2Si900 y 110,9 °C entre las muestras BD900 y BD2Si900, lo que podría indicar que la presencia de silicio ejerce un efecto catalítico sobre las muestras incrementado su reactividad.

Al evaluar los niveles altos de ambos factores, la temperatura de carbonización tiene un efecto positivo frente a la variable de respuesta, es decir, la temperatura de carbonización ejerce un efecto de mayor magnitud con respecto a la concentración de silicio en la temperatura de inicio de reacción de la combustión. Mientras que la concentración de silicio tiene un efecto negativo, es decir, disminución en la temperatura de inicio de reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] British Petroleum, “Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy”, *BP Energy Outlook 2021*, vol. 70, pp. 8–20, 2021.
- [2] DANE, “Boletín Técnico Exportaciones (EXPO)”, Bogotá, Colombia, 2022.
- [3] Agencia Nacional de Minería, “El futuro del carbón en Colombia no termina, se fortalece con las ruedas de negocios”. <https://www.anm.gov.co/?q=rueda-de-negocios-carbon-termico-en-colombia> (consultado ene. 24, 2023).
- [4] P. E. Bustamante O., R. E. García M., O. Maya S., J. F. Rodríguez L., y T. Aguilar L., “Minería de Carbón en Colombia. Transformando el futuro de la industria”, *Min Minas y Energía*, 2021.
- [5] UPME, “La Cadena del Carbón en Colombia”, 2005.
- [6] I. Cameán, P. Lavela, J. L. Tirado, y A. B. García, “On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries”, *Fuel*, vol. 89, núm. 5, pp. 986–991, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.06.034.
- [7] Y.-J. Kim, H. Yang, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, y C.-H. Ku, “Anthracite as a candidate for lithium ion battery anode”, *J. Power Sources*, vol. 113, núm. 1, pp. 157–165, 2003.
- [8] K. Gergova, S. Eser, H. H. Schobert, M. Klimkiewicz, y P. W. Brown, “Environmental scanning electron microscopy of activated carbon production from anthracite by one-step pyrolysis-activation”, *Fuel*, vol. 74, núm. 7, pp. 1042–1048, 1995.
- [9] G. A. R. Bessant y P. L. Walker, “Activation of anthracite: Using carbon dioxide versus air”, *Carbon N. Y.*, vol. 32, núm. 6, pp. 1171–1176, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90226-7.
- [10] M. M. Maroto-Valer, Z. Tang, y Y. Zhang, “CO₂ capture by activated and impregnated anthracites”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, núm. 14–15, pp. 1487–1502, 2005.
- [11] R. Falcon, V. Du Cann, D. Comins, R. Erasmus, P. Den Hoed, y A. Luckos, “the Characterisation of Carbon Reductants in the Metallurgical Industry – a Case Study”, *South Africa ISBN*, vol. 1, núm. February, pp. 363–380, 2004.
- [12] F. Production, “Some Aspects of the Production of Ferrochrome Alloys in Pilot Dc Arc Furnaces At”, *Poet*, vol. reet, núm. this program is shit, pp. 367–376, 2010.

- [13] A. Benk y A. Coban, “Molasses and air blown coal tar pitch binders for the production of metallurgical quality formed coke from anthracite fines or coke breeze”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, núm. 5, pp. 1078–1086, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.01.002.
- [14] J. M. Andrésen, Y. Zhang, C. E. Burgess, y H. H. Schobert, “Synthesis of pitch materials from hydrogenation of anthracite”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, núm. 12, pp. 1361–1372, 2004, doi: 10.1016/S0378-3820(03)00195-4.
- [15] M. C. V. Chamorro, “Estudio del mecanismo de grafitización de antracitas sudafricanas tratadas térmicamente”, Universidad de Oviedo, 2012.
- [16] Y. Zhang, Y. Li, Y. Huang, S. Li, y W. Wang, “Characteristics of mass, heat and gaseous products during coal spontaneous combustion using TG / DSC – FTIR technology”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6738-x.
- [17] B. Lin, J. Zhou, Q. Qin, X. Song, y Z. Luo, “Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 144, núm. September, p. 104718, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104718.
- [18] J. V. Atria, F. Rusinko, y H. H. Schobert, “Structural ordering of Pennsylvania anthracites on heat treatment to 2000-2900°C”, *Energy and Fuels*, vol. 16, núm. 6, pp. 1343–1347, 2002, doi: 10.1021/ef010295h.
- [19] D. González, M. A. Montes-Morán, y A. B. Garcia, “Graphite materials prepared from an anthracite: A structural characterization”, *Energy and Fuels*, vol. 17, núm. 5, pp. 1324–1329, 2003, doi: 10.1021/ef0300491.
- [20] P. J. Pappano y H. H. Schobert, “Effect of natural mineral inclusions on the graphitizability of a Pennsylvania anthracite”, *Energy and Fuels*, vol. 23, núm. 1, pp. 422–428, 2009, doi: 10.1021/ef800515r.
- [21] E. L. Evans, J. L. Jenkins, y J. M. Thomas, “Direct electron microscopic studies of graphitic regions in heat-treated coals and coal extracts”, *Carbon N. Y.*, vol. 10, núm. 5, pp. 637–642, 1972, doi: 10.1016/0008-6223(72)90102-9.
- [22] A. Oberlin y G. Terriere, “Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy”, *Carbon N. Y.*, vol. 13, núm. 5, pp. 367–376, 1975, doi: 10.1016/0008-6223(75)90004-4.
- [23] D. P. Varela-Medina y A. M. Lopez-Reyes, “ANÁLISIS CRÍTICO DEL DISEÑO FACTORIAL 2 k SOBRE CASOS APLICADOS”, *Sci. Tech. Sci. Tech. Año XVIII*, vol. 47, núm. 47, pp. 101–106, 2011, [En línea]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84921327018>.
- [24] K. Pugliese Barbosa, M. Vanegas Chamorro, A. Albis Arrieta, I. Piñeres Ariza, y E. Villicaña Ortiz, “Evaluation of the effect of silicon on the carbonization process of Colombian semi - anthracites”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 147, núm. 21, pp. 11729–11738, 2022, doi: 10.1007/s10973-022-11424-2.
- [25] W. Alexander *et al.*, “Evaluación de la desmineralización química de semiantracitas provenientes de minas ubicadas en Boyacá y Santander (Colombia) Evaluation of the chemical demineralization of semianthracites from mines located in Boyacá and Santander (Colombia)”, vol. 15, núm. 2, pp. 47–55, 2019.
- [26] International Organization for Standardization, *ISO 602:2015. Coal — Determination of mineral matter*. 2015, p. 7.
- [27] D. Lin *et al.*, “Influence of pyrolysis pressure on structure and combustion reactivity of Zhundong demineralized coal char”, *J. Energy Inst.*, vol. 93, núm. 5, pp. 1798–1808, 2020, doi: 10.1016/j.joei.2020.03.011.
- [28] S. R. Islam, W. Yu, y T. Naveed, “Influence of silica aerogels on fabric structural feature for thermal isolation properties of weft-knitted spacer fabrics”, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 14, 2019, doi: 10.1177/1558925019866446.
- [29] M. P. M. Hanif, A. R. Rozyanty, S. J. Tan, y A. G. Supri, “Effect of carbonized wood fiber loading on properties of ethylene vinyl acetate copolymers”, *Polym. Bull.*, vol. 76, núm. 9, pp. 4803–4826, 2019, doi: 10.1007/s00289-018-2624-3.
- [30] Sarjito, I. Prasetyo, T. W. B. Riyadi, A. D. Anggono, y M. Effendy, “An effect of different spark plug used and additional ethanol on engine performance and exhaust gas emission”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 674, núm. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/674/1/012062.
- [31] N. V. Russell, J. R. Gibbins, y J. Williamson, “Structural ordering in high temperature coal chars and the effect on reactivity”, *Fuel*, vol. 78, núm. 7, pp. 803–807, 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00210-5.
- [32] X. Zhuang, H. Zhan, Y. Song, X. Yin, y C. Wu, “Structure-reactivity relationships of biowaste-derived hydrochar on subsequent pyrolysis and gasification performance”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 199, núm. July, p. 112014, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.112014.
- [33] X. Liu, H. Tan, X. Wang, Z. Wang, y X. Xiong, “Oxidation reactivity and kinetic analysis of bituminous coal char from high-temperature pyrolysis: Effect of heating rate and pyrolysis temperature”, *Thermochim. Acta*, vol. 690, núm. May, p. 178660, 2020, doi: 10.1016/j.tca.2020.178660.