

Obtención de carbón de la pirólisis catalítica de hule de llanta y pruebas de adsorción mediante un método indirecto

Carbon from waste tire rubber through catalytic pyrolysis and adsorption probes by an indirect method

Jorge Medina Valtierra^{1*}, María Marisol Guerrero Esparza¹

Medina Valtierra, J., Guerrero Esparza, M. M. Obtención de carbón de la pirólisis catalítica de hule de llanta y pruebas de adsorción mediante un método indirecto. Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes. Número 63: 24-31, septiembrediciembre 2014.

RESUMEN

En este trabajo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la pirólisis catalítica aplicada al hule de llanta y su comparación con la pirólisis térmica. El catalizador utilizado fue una mezcla aglutinada de zeolita ácida ZSM-5 y alúmina. Este proceso se realizó a 450 °C en flujo de N₂ por 30 min, 60 min y 120 min de reacción con el objetivo de obtener principalmente carbón. Al carbón obtenido se le aplicó una caracterización textural, así como un análisis de espectroscopía infrarroja. Las muestras del mineral se probaron en un proceso de adsorción por medio de un método indirecto; esto con el fin de demostrar su capacidad para remover contaminantes como Azul de metileno y Ácido azul 25, además de compararlo con un carbón comercial.

ABSTRACT

In this work the results obtained from the catalytic pyrolysis of waste tire rubber are presented, discussed and compared with thermal pyrolysis. The catalyst

Palabras clave: carbón, pirólisis catalítica, hule de llanta usada, catalizador HZSM-5.

Keywords: coal, catalytic pyrolysis, waste tire rubber, catalyst HZSM-5.

Recibido: 29 de octubre de 2013, aceptado: 22 de agosto de 2014

- Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes.
- Autor para correspondencia: jormeval@yahoo.com

used was prepared by blending method from a mixture of HZSM-5 zeolite and γ -alumina. The pyrolisis process was performed at 450 °C in N₂ flow for 30 min, 60 min and 120 min of reaction in order to obtain carbon. Carbons obtained were characterized by textural and infrared spectroscopy analysis and tested in an adsorption process applying an indirect method. This process was used to demonstrate its ability to remove contaminants, such as methylene blue and acid blue 25, and to compare the adsorption capacity with a commercial carbon.

INTRODUCCIÓN

Debido al uso vehicular miles de toneladas de llantas son generadas en todo el mundo (Lee y Kim, 1996). El destino final de las llantas usadas en nuestro país son los rellenos sanitarios o su quema en ladrilleras y tiraderos clandestinos; lo que genera problemas ambientales, de salud y económicos (Leung et al., 2002). Se tienen como alternativas en el tratamiento de llantas usadas la incineración, gasificación, biodegradación, y la pirolisis (Jang et al., 1998).

La pirólisis ha sido propuesta como una tecnología de reciclaje o tratamiento viable que consiste en una descomposición térmica en ausencia de oxígeno. El hule se descompone para formar fracción líquida, gases y carbón residual que se pueden utilizar como combustibles, generación de energía o materia prima para otros procesos. Sin embargo, debido a problemas técnicos, así como a factores económicos y legales, los procesos de pirólisis de llantas usadas no han sido rentables hasta



25

ahora. Con el fin de mejorar la viabilidad económica de la pirólisis del hule de llanta usada varios trabajos han surgido durante los últimos años. Por ejemplo, Williams y Brindle (2003) propusieron un proceso de pirólisis catalítica de dos etapas para aumentar la concentración de productos (fracción líquida, gas y carbón residual).

Por otro lado, la reducción de temperatura de pirólisis y el aumento de velocidad de la reacción también son dos de los puntos clave de la pirólisis del hule de llanta usada. La zeolita ácida HZSM-5 combinada con alúmina ha demostrado ser un catalizador eficaz para la degradación catalítica de polímeros, debido a su fuerte acidez (Olazar et al., 2008), por lo que no se requiere de temperaturas altas. Con ello se reduce el peso molecular de la fracción líquida pero disminuyendo el rendimiento de carbón comparado con la pirólisis térmica.

Existen diferentes procesos para generar una mayor porosidad en el carbón y, por tanto, diferentes mecanismos; tanto físicos como químicos. Por ejemplo, el KOH es capaz de formar carbonatos usando el carbono del material carbonoso que después se elimina por un simple lavado dejando huecos donde había carbono.

En un proceso térmico hay rompimiento de enlaces y reacomodo de otros, lo que da como resultado tres tipos de productos, gas y líquido que pueden tener pequeñas y grandes moléculas, carbono principalmente compuestas de е hidrógeno. Por otro lado, el residuo sólido está compuesto mayormente de C y llega a ser poroso y con una alta área superficial. Obviamente que un proceso posterior de activación física o química puede formar un mejor sistema poroso, ya que en casos especiales se forman mesoporos combinados con microporos en la estructura carbonosa.

Así, catalizadores especiales pueden actuar como agentes activadores e influir en las características del carbón activado (Olazar et al., 2008.). En este trabajo, el hule de llanta usada se piroliza a una temperatura relativamente baja usando una zeolita HZSM-5 combinada con alúmina, con el fin de obtener un carbón de buena calidad con una capacidad de adsorción cercana a los 100 mg/g, ya que en la literatura se considera que se tiene un buen adsorbente cuando presenta como mínimo dicho nivel de adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

El hule de llantas usadas que se utilizó fue obtenido de una empresa foránea (Neo Habitat, S. A. de C. V.); dicha empresa tritura la llanta y separa los elementos que lo componen (hule, fibra textil y metal). Su producto principal es hule de llanta libre de metal y con diferentes tamaños de partícula, desde aránulos hasta polvo. También es importante mencionar que la muestra obtenida en dicha empresa es de un lote con una mezcla de diferentes tipos de llantas (marcas diferentes y tamaños). La muestra de hule utilizada para este proyecto tiene un tamaño de partícula promedio de 1,651 mm, a ésta se le practicó un análisis elemental para conocer su composición; estos resultados se muestran más adelante. El hule de llanta está constituido de una mezcla de polímeros (natural y sintético), el hule natural es poli-isopreno y el sintético es estireno-butadieno (Unapumnuk et al., 2006). El catalizador utilizado se preparó con zeolita ZSM-5 en su forma ácida, que fue aalutinada con alúmina en una relación HZSM-5 / γ -Al₂O₃ de 40/60.

Pirólisis y procesos posteriores

Se pesan 0.5 a de hule de llanta y se mezclan con el catalizador (HZSM-5/y-Al₂O₃) en diferentes cantidades porcentuales en relación con el peso de la muestra (2%, 5% y 10%). Posteriormente, la mezcla se coloca en un microrreactor de acero inoxidable, con dimensiones de 1 cm de diámetro interno y 15 cm de largo. Con la muestra ya en el microrreactor se hace una purga de N2 (30 ml/min) durante 10 min antes de iniciar la etapa de pirólisis que se realiza a una temperatura de 450 °C. Se aplica una rampa de calentamiento de 15 °C/min, con tiempos de reacción de 30, 60 y 120 min. Para el caso del proceso de pirólisis térmica se utilizan las mismas condiciones de operación del proceso de pirólisis catalítica, excepto que no se mezcla con el catalizador y al término del proceso se obtiene el principal producto (carbón). Las muestras de carbón obtenidas fueron usadas en los experimentos de remoción de los colorantes (AM, Azul de metileno y AB25, Ácido azul 25).

Para la evaluación del desempeño de los carbones obtenidos se utilizó un método indirecto para la remoción de los colorantes Ácido azul 25 (AB25) y Azul de metileno (AM) (Li y Shuangxi, 2010). Una vez obtenidas las muestras de carbón, los lotes de éstas fueron usados en la remoción de los colorantes AB25 y AM. Para los estudios de adsorción se utilizó una solución acuosa de ambos colorantes a una concentración de 500 mg/L, por medio de



microrreactores intermitentes por duplicado con agitación constante (150 rpm), una relación masa/ volumen de 2 g/L, temperatura de 30 °C y tiempo de 24 h. La concentración del colorante (AB25) se determinó con base en una curva de calibración previamente obtenida con un espectrofotómetro Hach-DR-5000 UV-Vis., con una longitud de onda de 600 nm. Para el caso del colorante (AM), con una longitud de onda de 661 nm.

El cálculo utilizado para obtener la cantidad adsorbida del colorante se representa en la ecuación (1):

$$q = \left(\frac{c_i - c_f}{m}\right) V \tag{1}$$

donde q es la cantidad adsorbida del colorante en mg/g, Ci es la concentración inicial del colorante, Cf es la concentración final del colorante, m es la masa del adsorbente (cantidad de carbón) y V es el volumen de la solución del colorante. Los resultados de la cantidad adsorbida de los carbones obtenidos se compararon con al menos un carbón comercial.

Para realizar la evaluación de los carbones se utilizó un diseño de experimentos de tipo factorial, específicamente 23; es decir, 2 factores (tiempo de pirólisis y cantidad de catalizador) con 3 niveles cada uno (bajo, intermedio y alto) y 2 réplicas por experimento. Con el apoyo del software Statistica 8.1 se realizó el análisis estadístico de los datos obtenidos, se desarrolló un modelo experimental basado en la metodología de superficie de respuesta (RSM). La variable de respuesta (cantidad adsorbida) y las variables de operación (tiempo de pirólisis: 30, 60 y 120 min y porcentajes en peso del catalizador: 2, 5 y 10) pueden ser ajustados con un modelo polinomial de segundo grado, que es descrito por la ecuación (2):

$$y = \mathbf{b}_0 + \sum_{i=1}^3 \mathbf{b}_i x_i + \sum_{i=1}^3 \mathbf{b}_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \mathbf{b}_{ij} x_i x_j + \mathbf{e}_{ij} \quad (2)$$

Esta ecuación polinomial se escogió como un modelo estándar para aproximar de una forma satisfactoria la curvatura de las superficies de respuesta que complementan este estudio. Donde *i* es el número de factores, *j* es el número de variables, *y* es la variable de repuesta, $x_i y x_j$ son variables de operación, β_0 es una constante y β_i , β_{ii} , β_{ij} son coeficientes lineal, cuadrático y de interacción, respectivamente. En esta ecuación, ϵ_{ij} es el error relativo.

Para obtener el rendimiento del carbón en peso (g) se utilizó la siguiente ecuación adaptada de la literatura (Wei et al., 2006).

% Rendimiento del carbón =
$$\frac{Peso \ del \ carbón, g}{Peso \ del \ hule \ de \ llanta, g} x_{100}$$
 (3)

Caracterización del hule y carbón

El análisis elemental aplicado al hule de llanta así como a algunos carbones es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente su composición química. Es una técnica que está basada en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂ son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica aue suministra una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla (Yates et al., 2002). El equipo utilizado en un laboratorio externo es un analizador LECO CHNS-932, mediante el cual se determinó el contenido de C, H, N, S y O (este último elemento en un equipo LECO VTF-900).

Para realizar un análisis de espectroscopía IR al carbón obtenido se utilizó un espectrofotómetro marca Thermo Nicolet iS10, equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) y un espejo de germanio (Ge) con divisor de haz de Bromuro de potasio y 64 escaneos por muestra, dentro de un rango de lectura de 400 a 4000 cm⁻¹, con el fin de detectar la vibración molecular de los grupos funcionales presentes en el material. En relación con el área superficial específica, las muestras se analizaron a partir de isotermas con el método BET mediante un equipo Micromeritics modelo ASAP 2000. La morfología de muestras representativas de carbón fue analizada con un microscopio SEM JEOL JSM-7610F instalado en el CIMAV-Saltillo y aquéllas fueron registradas en alto vacío con un voltaje de aceleración de 15 kV usando electrones secundarios.



RESULTADOS

Análisis elemental del hule de llanta, del carbón y la zeolita

El análisis elemental practicado al hule de llanta usada arrojó los siguientes datos como porcentajes en peso. C: 84.11, H: 9.34, O: 3.00, N: 0.97, S: 1.58. Un carbón típico obtenido en el proceso catalítico dio la siguiente composición elemental. C: 90.64, H: 1.02, O: 7.78, S: 0.55.

Por otro lado, la zeolita usada como fase catalítica resultó tener una composición Si₉₁Al₅H₄NaO₁₉₂ de acuerdo al análisis químico y propiedades texturales típicas como tamaño de partícula entre 5 y 8 µ. El catalizador final (zeolita aglutinada con alúmina) dio como resultado un material catalítico con una acidez de 0.65 mmol/g, determinada ésta por titulación potenciométrica.

Rendimientos del carbón

Los rendimientos promedio de los carbones obtenidos en los procesos térmico y catalítico son 50.3% y 38.3% en peso, respectivamente, lo que da significativamente menos rendimiento del sólido en el proceso catalítico.

Caracterización por espectroscopía IR del hule de llanta y de los carbones obtenidos

El espectro IR obtenido del hule de llanta usada se muestra en la Figura 1a, donde se pueden apreciar bandas que están en el rango de 2851-2920 cm⁻¹, que corresponden a la vibración del enlace C-H; otra banda aparece en la posición de 1463 cm⁻¹, que corresponde a la vibración de aleteo del grupo metileno (CH₂), una banda a 1376 cm⁻¹ que representa al grupo funcional metil (CH₃) con estiramiento simétrico, en 1024 cm⁻¹, corresponde a la vibración de enlace del C-O y unas bandas pequeñas localizadas alrededor de 700-900 cm⁻¹, que corresponde a la vibración del enlace oxidado del azufre (S-O) de la vulcanización del hule.

En la Figura 1b se presentan sólo los espectros IR obtenidos de los carbones de los procesos de pirólisis (térmicos y catalítico) con tiempo de reacción de 30 min, ya que los tiempos de reacción de 60 y 120 min se comportan de manera muy similar. En el espectro IR del proceso térmico muestran 4 bandas características alrededor de 2851, 2920, 1420 y 879 cm⁻¹, respectivamente.

Evaluación de los carbones

Los resultados de adsorción de los colorantes (AM y AB25) en los carbones obtenidos de ambos procesos (térmico y catalítico) se muestran en las Figuras 2 (a y b). En la Figura 2a se puede observar que el carbón proveniente del proceso catalítico (5% en peso) con un tiempo de pirólisis de 60 min es el que removió una mayor cantidad del colorante AB25 con un valor q= 125.7 mg/g, mientras que el carbón del proceso térmico tiene una capacidad de adsorción de 80 mg/g.



Figura 1. (a) Espectro IR del hule de llanta usada y (b) espectros IR de carbones obtenidos a 450 °C.





Figura 2. Remoción de los colorantes AB25 (a) y AM (b) para diferentes carbones.

En la Figura 2b se aprecia la remoción del colorante Azul de metileno (AM), en donde el carbón bajo el proceso de pirólisis catalítico (2% en peso) con un tiempo de reacción de 60 min presenta un valor q= 78.3 mg/g, mientras que el carbón del proceso térmico es más bajo (q= 40 mg/g). Algunos de los resultados de área superficial de los carbones obtenidos fueron como sigue: térmico (30 min) de 59.65 m²/gr, térmico (60 min) de 62.29 m²/g, catalítico (2% en peso a 30 min) de 109.86 m²/g y catalítico (5% en peso a 60 min) de 122.34 m²/g. En la Figura 3 se presenta una micrografía de una zona en el carbón obtenido con el fin de observar la textura de su superficie.

DISCUSIÓN

La composición elemental del residuo carbonoso está más cercana al coque proveniente de la pirólisis de carbón mineral (Labus et al., 2014). Además del efecto de la pirolisis térmica, el contacto del catalizador ácido parece que actuó como un activador químico como se demostrará más adelante y por ello al producto sólido obtenido se le denomina como un carbón cuya composición y estructura está entre un coque y un carbón activado.

Con respecto al tamaño de los poros en el catalizador, su distribución fue muy amplia, ya que los poros de la alúmina son tipo macro y los de la zeolita tipo micro, por ello no se puede dar un promedio real del tamaño de poro. El menor rendimiento del sólido en el proceso catalítico fue confirmado por un estudio *t*-Student, donde $t_c > t_t$. Esto demuestra que el catalizador está en contacto con el hule y actuando

directamente en la degradación de los polímeros (poli-isopreno y estireno-butadieno), debido a su fuerte acidez. Estos resultados son consistentes con los de otros investigadores (Olazar et al., 2008; Wei et al., 2006).

En primera instancia, para el espectro IR del proceso térmico, la banda alrededor de 2851-2920 cm⁻¹, que corresponden a la vibración del enlace C-H; mientras en el caso del espectro IR catalítico al 5% prácticamente estas bandas desaparecen. Esto se debe principalmente a que el catalizador ácido ha degradado la parte orgánica de la estructura de la cadena polimérica del hule de llanta (Unapumnuk et al., 2006), generando dos bandas principales (1420 y 879 cm⁻¹). La señal en 1420 cm⁻¹ corresponde a la



Figura 3. Micrografía SEM de un carbón obtenido bajo el proceso de pirólisis catalítica.



vibración del enlace C= C y alrededor de 879 cm⁻¹ corresponde a los grupos oxidados del azufre (S-O).

De la capacidad de adsorción de los carbones se puede concluir de una manera preliminar que el proceso catalítico tiene un efecto significativo en la cantidad adsorbida del colorante AB25 con respecto al proceso térmico, debido a que el catalizador ácido ha influido en las características del carbón (Olazar et al., 2008), funciona como un agente activador químico para el carbón. Esto es congruente con los resultados obtenidos de los espectros IR mencionados anteriormente en la Figura 1b. Así como en el caso anterior, se confirma que el proceso catalítico da un mejor material adsorbente con respecto al térmico al comparar la cantidad adsorbida del colorante azul de metileno, AM.

Se hizo una comparación de la capacidad de los carbones obtenidos con un carbón comercial vegetal. Cabe señalar que los valores más sobresalientes son los del carbón obtenido catalíticamente al 5% con un tiempo de reacción de 60 min, una capacidad de adsorción del colorante AB25 de 125.7 mg/g, mientras que el carbón comercial presentó una q= 98.76 mg/g. En el caso de la remoción del colorante AM el carbón comercial vegetal tiene un 13.4 mg/g más de cantidad adsorbida que el carbón catalítico (2% en peso) que fue de 78.3 mg/g.

Los datos texturales de los carbones presentan un aumento significativo duplicando el área superficial para los casos catalíticos mencionados anteriormente, esto se debe a que el catalizador ha funcionado como agente químico en el carbón modificando sus características; estos resultados son coherentes con los de la caracterización de espectroscopía IR y con la capacidad de adsorción de los colorantes (AM y AB25).

Se observó en los carbones obtenidos una adsorción mayor del colorante AB25 que del AM, debido a que la dimensión molecular del colorante Azul de metileno es de 0.84 nm, un poco menor al colorante AB25 pero mucho menor que el diámetro de poro de los carbones; por ejemplo, el carbón del proceso catalítico (5% en peso) presentó un radio promedio de poro de 7.07 nm. Por esto, las moléculas de ambos colorantes entran sin restricciones y quedan atrapadas dentro de los huecos del carbón. En este estudio se observó de una manera general que el colorante AB25 se adsorbe más en el carbón que el colorante AM, causado por el llamado "efecto esteárico", fenómeno que facilita o restringe la adsorción de una molécula por su configuración espacial.

La molécula del colorante AB25 se adsorbe más fácilmente en el carbón a través de su ion S-O⁽⁻⁾ por intercambio iónico, mientras que el colorante AM se adsorbe menos ya que presenta un ion amonio que obstruye la adsorción de ésta sobre el carbón. En la Figura 4 se puede observar el efecto esteárico que se presenta en la adsorción de los colorantes sobre el carbón. En la misma figura se pueden observar las estructuras de las moléculas de los colorantes AB25 y AM.

Los datos obtenidos del diseño de experimentos se analizaron con el software Statistica 8.1 con el objetivo de obtener los valores de los coeficientes de regresión y el parámetro constante del



Figura 4. Posible efecto esteárico (centro de la figura) para las estructuras moleculares de los colorantes AM y AB25 al adsorberse sobre el carbón de hule.



polinomio cuadrático. Como resultado importante se obtuvieron las ecuaciones que pronostican los valores de la variable de respuesta y que es la cantidad adsorbida de los colorantes AB25 y AM, respectivamente.

 $y_1 = -22.5504 + 0.739105x_1 + 22.68483x_2 - 0.0317881x_1x_2 - 0.0002716x_1^2 - 0.9707 - 1.52122x_2^2 \tag{4}$

 $y_2 = -7.78517 + 1.909145x_1 + 2.602765x_2 - 0.0085943x_1x_2$ -0.0103074 x_1^2 - 0.8872 - 0.3535 x_2^2 (5)

donde x_1 es la variable de operación que representa el tiempo de pirólisis (30, 60 y 120 min) y x_2 es la variable de operación correspondiente a la cantidad de catalizador (2%, 5% y 10% en peso). En general, el ajuste a los modelos propuestos fue bueno, ya que se obtuvieron valores de R² cercanos a la unidad, lo que muestra que los valores obtenidos del diseño de experimentos con respecto a la cantidad adsorbida son aceptables.

CONCLUSIONES

Los procesos de pirólisis térmica y catalítica aplicados al hule de llanta dieron como resultado carbones de buena calidad de acuerdo a los análisis practicados y los resultados en las pruebas de adsorción. Los espectros IR obtenidos del carbón catalítico presentan dos bandas relevantes; la primera banda corresponde a los grupos oxidados del azufre (S-O) y la segunda banda corresponde a la vibración del enlace C= C, que pueden ser responsables de la remoción de los colorantes usados en este trabajo. Los carbones obtenidos bajo un proceso catalítico con 5% y 2% en peso de catalizador presentaron una mayor capacidad de remoción de ambos colorantes.

Por otro lado, al comparar la capacidad de adsorción de los carbones catalíticos con un carbón comercial vegetal se encontró que el carbón obtenido en el proceso catalítico (5% en peso) removió más colorante del AB25. El área superficial de un material adsorbente es muy importante para promover su capacidad de adsorción. De una manera especial la forma y tamaño de los espacios vacíos en la estructura de estos materiales pueden definir el tipo de moléculas y sobre todo qué tamaño de éstas pueden adsorberse. El diámetro del poro de los carbones obtenidos, identificados como carbones mesoporosos, es mucho mayor al diámetro cinético de las moléculas del colorante; lo que indica que no hay restricciones al acceso de la estructura interna del carbón de hule de llanta. De aquí se concluye que el material obtenido es capaz de remover moléculas orgánicas de gran tamaño.

No sólo la superficie de carbonos en este material es la responsable de la adsorción de moléculas orgánicas, el azufre asociado al oxígeno puede presentar cierta afinidad para la adsorción de los colorantes usados en este trabajo.

Con respecto a los diferentes valores de adsorción para los dos colorantes, el Azul de metileno presenta un efecto esteárico en su parte polar que impide un libre acceso a la superficie y específicamente a los sitios activos para la adsorción ubicados en la superficie del carbón. Esta es la razón principal de su menor adsorción al compararla con el colorante AB25, que no presenta impedimento alguno en el acceso de su parte polar hacia la superficie del carbón.



LITERATURA CITADA

- FERNÁNDEZ, R. et al. Characterization of the Powder Obtained from Wasted Tires Reduced by Pyrolysis and Thermal Shock Process. J. Applied Research and Technology, 6(2): 95-105, 2008.
- HASEGAWA, G. et al. Fabrication of Activated Carbons with Well-defined Macropores Derived from Sulfonated Poly(divinylbenzene) Networks. Carbon, 48, 1757-1766, 2010.
- JANG, J. W. et al. Discarded Tire Recycling Practices in the United States, Japan and Korea Resources. Conservation and Recycling, 22, 1-14, 1998.
- LABUS, K. et al. Granular KOH-activated Carbons from Coalbased Cokes and their CO₂ Adsorption Capacity. *Fuel*, 118, 9-15, 2014.
- LEE, J. S. y KIM, S. D. Gasification Kinetics of Waste Tire-char with CO₂ in a Thermo-balance Reactor. *Energy*, *21*, 343-352, 1996.
- LEUNG, D. Y. C. et al. Pyrolysis of Tire Powder: Influence of Operation Variables on the Composition and Yields of Gaseous Product. *Fuel Processing Technology*, *79*, 141-155, 2002.
- LI, L. y SHUANGXI, L. Application of Activated Carbon Derived from Scrap Tire for Adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences*, 8, 1273-1280, 2010.
- OLAZAR, M. et al. Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products. Energy & Fuels, 22, 2909-2916, 2008.

- PAKDEL, H. et al. Production of DI-limonene by Vacuum Pyrolysis of Used Tires. J. Analytical Applied Pyrolysis, 57, 91-107, 2001.
- TROCA, C. et al. Development of Adsorbents from Used Tire Rubber: Their Use in the Adsorption of Organic and Inorganic Solutes in Aqueous Solution. *Fuel Processing Technology*, 92, 206-212, 2011.
- UNAPUMNUK, K. et al. Carbon Distribution from the Pyrolysis Tire-Derived Fuels. Industrial Engineering Chemistry Research, 45: 8757-8764, 2006.
- WEI, Q. et al. Pyrolysis of Waste Tire on ZSM-5 Zeolite with Enhanced Catalytic Activities. Polymer Degradation and Stability, 91, 2389-2395, 2006.
- WILLIAMS, P. T. y BRINDLE, A. J. Aromatic Chemicals from the Catalytic Pyrolysis of Scrap Tyres. J. Analytical Applied Pyrolysis, 67, 143-164, 2003.
- YATES, M. et al. (2002). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, 221 pp., 2002.
- ZABANIOTOU, A. A. y STAVROPOULOS, G. Pyrolysis of Used Automobile Tires and Residual Char Utilization. J. Analytical Applied Pyrolysis, 70, 711-722, 2003.