

## **Preparación de adsorbentes carbonosos a partir de goma de neumáticos**

*M<sup>a</sup>. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano*

*Grupo de Investigación en Adsorbentes Carbonosos/Adsorción (ACA). Departamento de Química Orgánica e Inorgánica y Área de Ciencia de Materiales. Universidad de Extremadura, Badajoz, 06071.*

### **1. Introducción**

Los materiales de desecho, con independencia de que su origen sea vegetal, mineral o industrial, en general son un problema para la sociedad actual, que a veces no es de fácil solución, sobre todo cuando se generan en grandes cantidades y cuando su eliminación no tiene lugar de forma natural (esto es, por los bien conocidos mecanismos de biodegradación, fotólisis e hidrólisis), ni incluso después mucho tiempo, y requiere un cierto gasto económico y/o tiene efectos negativos para el medio ambiente. Uno de los materiales de desecho que reúne todas estas características son los neumáticos fuera de uso (NFU). De NFU se generan anualmente varios millones de toneladas en todo el mundo. Solo en la Unión Europea la cantidad generada de NFU es superior a 180 millones y en América del Norte a 150 millones [1]. Además, cabe esperar que estas cantidades aumenten de forma progresiva en los próximos años debido al incremento que se está produciendo en el nivel económico de los países llamados emergentes, que está posibilitando a sus ciudadanos el acceso a medios de transporte individuales como el automóvil. Los NFU son un material de desecho difícil de tratar y eliminar. Tradicionalmente, se han almacenado en enterramientos subterráneos o concentrado en apilamientos superficiales. También se han recauchutado y reparado para su reutilización o se han empleado como combustible (por ejemplo, en cementeras, fábricas de papel, etc.), en la creación de arrecifes artificiales y como barreras contra el choque en carreteras, en pavimentos de pistas deportivas o en el asfalto de carreteras, etc. No obstante, estas posibles vías de eliminación de los NFU tienen una serie de inconvenientes relacionados con una lenta degradación y prolongada insalubridad e inseguridad del lugar, la posibilidad de que se originen incendios accidentales que son difíciles de extinguir, un bajo consumo de producto, la saturación de su demanda, etc.

En relación con la eliminación de los NFU, en la Comunidad Autónoma de Extremadura hay una empresa autorizada por la Junta (recogida Extremeña de NFU) que se encarga de recoger los NFU de los talleres, las cooperativas agrícolas, las zonas

militares, las empresas de transporte, etc. De los NFU recogidos, un porcentaje muy bajo ( $\approx 8,19\%$ ) son reutilizados ( $\approx 0,14\%$  como tales al encontrarse en buen estado y el  $8,05\%$  tras ser recauchutados) y la parte restante de la mercancía ( $91,91\%$ ) es transportada hasta la planta de tratamiento que hay en Aznalcóllar (provincia de Sevilla) para su troceado, lo que permite reutilizar algunos materiales del neumático. Sobre el  $95\%$  de los materiales de la rueda se pueden volver a usar para otra función, desechándose tan solo la parte textil ( $5\%$ ).

Una práctica preocupante y tal vez difícil de entender y aceptar según los antes expuesto, que es además bastante corriente en determinados países, es el abandono de los NFU por los usuarios casualmente en cualquier lugar elegido por los mismos al azar. Sucede así a pesar de que en países como España se haya legislado al respecto, habiéndose aprobado leyes que obligan al propietario de cualquier vehículo a motor a entregar los NFU en el taller de montajes de neumáticos en el momento de efectuar su recambio. El Real decreto 1619/2005 de 30 de diciembre de 2005 sobre la gestión de NFU obliga a los productores a hacerse cargo de los mismos y a realizar una gestión ambiental adecuada de los residuos, es decir, no se pueden tirar ni por supuesto quemar. Cuando se compra un neumático nuevo, en su precio va ya incluido el coste que supone su posterior recogida para ser reciclado. El fabricante establece esa cantidad, que repercute en el distribuidor, en el taller y finalmente en el consumidor, que es él que en realidad al final abona el precio del servicio en el momento de comprar la rueda. En la factura del neumático se especifica la cantidad destinada al servicio de recogida y reciclaje de  $\approx 1,77\text{€}$ . Esto es, el cliente no tiene la opción de comprar la rueda sin coste adicional.

De todo lo anterior se desprende que se requieren nuevos métodos de eliminación de los NFU que permitan su valorización para incentivar al consumidor a efectuar su entrega en los talleres mecánicos en el momento de realizar el recambio. Seguramente, un factor muy importante en relación con la valorización de los NFU es su composición química, que es muy compleja. Los neumáticos se fabrican utilizando más de 100 sustancias químicas diferentes.

Los principales componentes son goma ( $\approx 50\%$ ), material de relleno como negro de carbón o gel de sílice ( $25\%$ ), acero ( $10\%$ ), azufre ( $1\%$ ), óxido de cinc ( $1\%$ ) y otros muchos aditivos como plastificantes y aceleradores de la vulcanización. Las gomas más utilizadas son goma natural, goma de butadieno y estireno y goma de butadieno. Las gomas constan en su mayor parte de mezclas de dos o tres gomas junto con aditivos del neumático [2].

En vista de la composición química de los NFU es evidente la existencia de distintas posibilidades de reciclado y valorización [3]. Una de las más factibles tal vez sea la pirólisis, que podría permitir el aprovechamiento integral de todas las fracciones resultantes. Dado su interés, la pirólisis de los NFU ha sido ya de hecho objeto de numerosos estudios con anterioridad [4-8]. Mediante dicho proceso se obtienen aceites, un producto carbonizado y productos gaseosos, además del alambre de acero que suele reciclarse prácticamente en su totalidad. Los aceites pueden ser quemados bien directamente o incorporados a combustibles derivados del petróleo. En estos aceites, y en concentraciones elevadas, se encuentran presentes compuestos que tienen un alto valor para la industria química, como el benceno, tolueno y limoneno. Los gases pueden utilizarse para proporcionar la energía necesaria para el propio proceso de pirólisis. Algunas aplicaciones potenciales del carbonizado son su empleo como combustible sólido o como un negro de carbón de baja calidad [9]. Otra opción, que parece atractiva desde el punto de vista económico y que es además perfectamente compatible con el elevado contenido de carbono en el material (Tabla 1), es su utilización en la preparación de carbón activado de elevada área superficial.

Elemento	Coche	Camión
C	70 - 75	68 - 72
H	6 - 7	6 - 6
S	1 - 2	1 - 2
Fe	10 - 12	20 - 22
Material inerte	3 - 4	2 - 3

Tabla 1. Composición elemental del NFU ( $\%$  en peso)

Los carbones activados comerciales son materiales carbonosos muy porosos con unos valores del área superficial BET comprendidos normalmente entre  $400$  y  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Debido a estas excelentes propiedades, el carbón activado es utilizado como adsorbente sobre todo en procesos de separación de gases, vapores y solutos en disolución. El material suele prepararse a partir de precursores como madera, carbón mineral, lignito, cáscara de coco y turba [10,11]. Todos estos son materiales baratos, que se pueden adquirir por tanto de forma económica; si bien los NFU tendrían la ventaja adicional del efecto positivo de su eliminación para el medio ambiente.

Partiendo de goma de neumáticos (GN), con bastante frecuencia se han realizado investigaciones encaminadas a la preparación de adsorbentes carbonosos (ACs). Con esta finalidad, casi siempre se ha seguido el método de activación física en distintas atmósferas [9, 12-19] y en algunos casos excepcionales el método de activación química [20]. Un número significativo de dichas investigaciones se han llevado a cabo por miembros del Grupo de Investigación ACA (UEX) [21-25], no solo sobre la

preparación y caracterización de ACs sino también sobre su posible utilización en la retención de solutos presentes en disolución acuosa. Los resultados encontrados en la bibliografía consultada al respecto y obtenidos por nosotros han permitido constatar que, en general, los ACs derivados de la GN poseen:

- Un desarrollo tal vez demasiado bajo de la microporosidad.
- Una distribución de porosidad muy uniforme en las regiones de los meso- y macroporos.
- Y un contenido excesivamente elevado de materia inorgánica, que resulta como consecuencia de una presencia excesivamente alta de esta materia en la GN y del aumento que se produce en la misma debido principalmente a los cambios de masa asociados a los procesos de carbonización y activación [9].

lo cual podría limitar el campo de las aplicaciones de los ACs.

Por tanto, continuando con el desarrollo de esta línea de investigación y tratando de obtener unos ACs cada vez con mejores propiedades químico-físicas, se han preparado ACs por distintos métodos, algunos de ellos no convencionales, los cuales han sido asimismo caracterizados desde el punto de vista de su textura como suele ser habitual.

## 2. Preparación y caracterización de los ACs. Resultados

Se ha utilizado GN ya libre de alambres de acero y de fibra textil (contenido de cenizas,  $7.1\%$ ) y después de haber sido reducida de tamaño hasta obtener partículas de  $1-3 \text{ mm}$ . La preparación de los ACs se ha efectuado empleando los métodos siguientes:

- La activación física. Se ha llevado a cabo por el método normal en las dos etapas de carbonización y activación y también en una sola etapa por activación directa de la GN en las atmósferas de aire, dióxido de carbono y vapor de agua.
- Termoquímicos. Dado que muchos óxidos son solubles en mezclas de sales fundidas, debido a la fijación del ion óxido ( $\text{O}_2^-$ ) por el anión de la sal, y que en estas mezclas determinados óxidos se comportan como dadores de iones  $\text{O}^{2-}$  y otros óxidos como aceptores de iones  $\text{O}^{2-}$  (por ejemplo,  $\text{SiO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{SiO}_3^{2-}$ ) [24, 26], se ha tratado GN con las mezclas  $\text{LiCl}(60\%) + \text{KCl}(40\%)$  y  $\text{LiCl-KCl-KOH}$  así como con  $\text{KOH}$  en la proporción  $1:1$ . Después, se lavan los productos obtenidos con agua destilada.
- Termoquímicos-químicos. En este caso, antes o después del tratamiento termoquímico, se efectúa un tratamiento con una disolución de  $\text{HNO}_3$  en agua.
- Químicos con disoluciones acuosas de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ .

Los tratamientos se han realizado en las condiciones que se especifican en la Tabla 2. El principal propósito de los mismos ha sido eliminar materia volátil y desarrollar la estructura porosa, por un lado, y reducir el contenido de materia inorgánica, por otro lado.

La caracterización de los ACs se ha llevado a cabo mediante análisis químico, adsorción física de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  y porosimetría de mercurio. Los datos que se han obtenido en los estudios de preparación y caracterización de los ACs se han recopilado en la Tabla 2 y en parte, al menos, se han representado gráficamente en las Figuras 1-4.

SM/A/Rq	T/°C	t/h	R/%	Código	CC/%	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	W <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>me-p</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>ma-p</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
GN/N <sub>2</sub>	600	2	38.6	<b>C600</b>	13.5	61	0.05	0.31	0.42
GN/N <sub>2</sub>	900	2	40.0	<b>C900</b>	15.0	64	0.05	0.35	0.37
GN/aire	400	2	43.0	<b>GN-A</b>	14.8	88	0.06	0.36	0.18
C600/aire	400	2	95.0	<b>C600-A</b>	15.0	68	0.05	0.36	0.36
GN/CO <sub>2</sub>	850	2	37.0	<b>GN-DC</b>	20.1	102	0.07	0.24	0.55
C900/CO <sub>2</sub>	850	2	88.0	<b>C900-DC</b>	14.3	64	0.05	0.32	0.41
GN/H <sub>2</sub> O	850	2	18.0	<b>GN-VA</b>	22.2	278	0.19	0.32	0.73
C900/H <sub>2</sub> O	850	2	54.4	<b>C900-VA</b>	19.1	344	0.23	0.38	0.59
GN/MC	400	5	20.0	<b>A</b>	12	68	0.05	0.33	0.35
GN/MCHP	400	5	35.5	<b>B</b>	18	60	0.04	0.25	0.32
GN/HP	400	5	41.0	<b>C</b>	24	24	0.02	0.13	0.17
GN/MC	300	5	53.0	<b>K</b>	11.1	10	0.01	0.08	0.07
GN/MC	500	5	34.0	<b>L</b>	16.7	66	0.05	0.30	0.36
GN/2MC	400	5	32.0	<b>D</b>	19	62	0.05	0.34	0.33
GN/2MCHP	400	5	34.0	<b>E</b>	17	64	0.05	0.34	0.33
GN/2HP	400	5	42.0	<b>F</b>	20	25	0.02	0.16	0.24
GN/N-MC	100/400	24/5	65.5	<b>G</b>	8.6	89	0.04	0.25	0.63
GN/MC-N	400/100	5/24	62.8	<b>H</b>	10.9	143	0.09	0.22	0.04
GN/MCHP-N	400/100	5/24	41.0	<b>I</b>	4.9	52	0.03	0.12	0.04
GN/HP-N	400/100	5/24	42.0	<b>K</b>	9.3	38	0.03	0.09	0.04
GN/HS	100	2	98.0	<b>HS2</b>	6.6	0.0	0.00	0.00	0.00
GN/N	100	24	43.0	<b>N24</b>	5.9	26	0.02	0.14	0.51
GN/N	100	2	76.1	<b>N2</b>	5.8	5	0.04	0.04	0.30
GN/C	100	24	98.0	<b>C24</b>	6.6	0.1	0.00	-	-
GN/C-N	100	24	48.9	<b>C24N24</b>	5.3	18	0.12	0.12	0.86
GN/C-N	100	2	75.1	<b>C2N2</b>	5.5	5	0.04	0.04	0.18

**Tabla 2.** Preparación y caracterización de los ACs (\*)

(\*) **Abreviaturas:** SM/A/Rq, Material de partida/Atmósfera/Reactivos químicos; T, temperatura máxima de tratamiento térmico; t, tiempo de tratamiento; R, rendimiento del proceso; CC, contenido de cenizas; S<sub>BET</sub>, superficie BET y W<sub>0</sub>, volumen de microporos por Dubinin-Radushkevich (isoterma de N<sub>2</sub> a 77 K); V<sub>me-p</sub>, volumen de mesoporos y V<sub>ma-p</sub>, volumen de macroporos (porosimetría de mercurio); MC, LiCl-KCl; MCHP, LiCl-KCl-KOH; HP, KOH; N, HNO<sub>3</sub>; HS, NaOH; C, HCl. Códigos: por ejemplo C24N24, HCl, 24 h; HNO<sub>3</sub>, 24 h

Los valores del rendimiento (R, %) (Tabla 2) ponen de manifiesto que no solo el método utilizado en la preparación de los ACs, sino también el agente activante y las condiciones de tratamiento ejercen una notable influencia sobre el mismo. R es muy parecido para C600 y C900. Sin embargo, R es muy alto para C600-A (95.0 %) y C900-DC (88.0 %) y mucho más bajo para C900-VA (54.4 %). R es mucho menor para los ACs preparados por activación directa de la GN, si bien se observa una misma tendencia de variación que cuando se parte del producto carbonizado. Como todas las activaciones se han realizado durante 2 h, es evidente que el vapor de agua es el agente más efectivo de todos. La mayor gasificación de masa de muestra con este agente denota un mayor acceso y/o una mayor interacción química del mismo con componentes de GN o C900. Para los ACs preparados por el método termoquímico, R es más alto cuando se emplea KOH, ya sea mezclado con LiCl-KCl o como único reactivo. Esto mismo también sucede cuando se efectúa el tratamiento con HNO<sub>3</sub>, antes o después del tratamiento con las sales fundidas. Además, el orden en que se llevan a cabo los tratamientos no influye de forma importante sobre R (65.5 %, N-MC; 62.8

%, MC-N). Por último, en el caso de los tratamientos químicos los dos factores más importantes en relación con R son el hecho de que se utilice la base o un ácido u otro y el tiempo de exposición de la goma a la acción del HNO<sub>3</sub>.

También es muy marcada la influencia del método de preparación de los ACs sobre el contenido de cenizas (CC). Éste aumenta después de efectuar los tratamientos de carbonización y activación, como era de esperar. Para los productos resultantes, CC varía entre el 13.5 % para C600 y el 22.2 % para GN-VA. En general, los CCs más bajos corresponden a los ACs preparados en aire, en cuyo caso son solo un poco más altos que para C600. Estos resultados son consistentes con los R más altos que resultan para dichas muestras. Para los ACs de la serie A-K, CC suele ser bastante más elevado que para la GN (7.1 %), correspondiendo los valores más bajos a los productos que resultan cuando se efectúan dos tratamientos sucesivos, en cuyo caso se utiliza por tanto HNO<sub>3</sub>. De hecho, CC es 4.9 % para MCHP-N. Asimismo, los valores de R son inferiores al 7.1 % para todas las muestras preparadas con NaOH, HCl o HNO<sub>3</sub>. Nótese que CC es algo

más bajo para C24N24 y C2N2.

La GN es un material prácticamente no poroso [21]. Los valores de  $S_{BET}$  y  $W_0$  (Tabla 2) muestran que de los muchos tratamientos efectuados al material tan solo la activación en atmósfera de vapor de agua y también, aunque en una medida bastante menor, en las atmósferas de dióxido de carbono y aire producen un desarrollo importante de la microporosidad. En el caso más favorable de C900-VA,  $S_{BET}$  es igual a  $344 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $W_0$  a  $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ , que son valores bastante más bajos que para los carbones activados típicos, pero que se aproximan a los valores que presentan algunos carbones activados comerciales utilizados en grandes cantidades a escala industrial. Sin embargo, la activación física sí origina un buen desarrollo de la mesoporosidad, la cual se forma durante la primera etapa del proceso (carbonización) y no es alterada después prácticamente como consecuencia del proceso de activación, con independencia del método de activación y el agente activante. En general,  $V_{me-p}$  varía entre  $0.31$  y  $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Las dos únicas excepciones son GN-DC y C900-VA, en cuyo caso  $V_{me-p} = 0.24$  y  $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$  respectivamente. El grado de desarrollo de la macroporosidad suele ser incluso un poco mayor que cuando se trata de la mesoporosidad. Para un mayor número de muestras,  $V_{ma-p} > 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Los valores más altos de  $V_{ma-p}$  corresponden a las dos muestras preparadas con  $\text{H}_2\text{O}(v)$  ( $0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$ , GN-VA;  $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ , C900-VA). En lo que se refiere a la distribución de porosidad en las regiones de meso- y macroporos, las Figuras 1 y 2 ponen claramente de manifiesto que la misma es muy uniforme para casi todas las muestras. Solo GN-VA posee una macroporosidad mucho más heterogénea.

Probablemente, la simultánea salida de gases debido al proceso de pirólisis de la GN dificulta la difusión del agente activante, y ello podría permitir que éste concentrara su acción en espacios más reducidos, creándose entonces una variada gama de poros de gran tamaño.

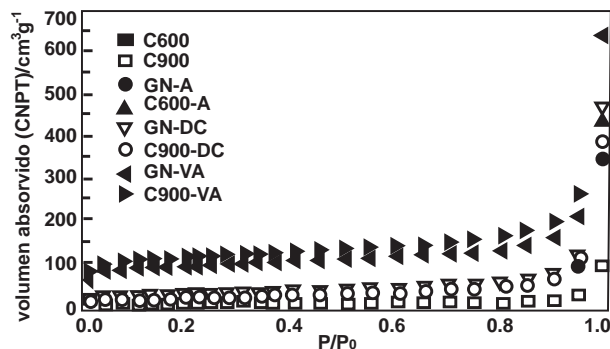


Figura 1. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. Muestras preparadas por el método de activación física.

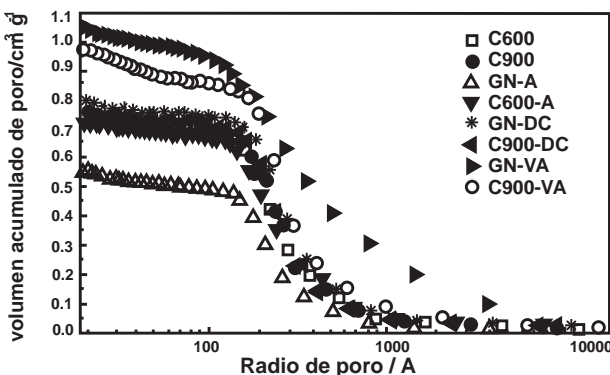


Figura 2. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras preparadas por el método de activación física.

El desarrollo de la meso- y macroporosidad es también elevado en A, B, L, D, E y G.  $V_{me-p}$  es bastante más bajo para C y F, mientras que  $V_{ma-p}$  es mucho menor para H, I y K. Estos resultados parecen indicar que por el método termoquímico se crean poros de mayor tamaño como consecuencia de la desvolatilización de la GN (una buena prueba de ello son además los valores tan bajos de  $V_{me-p}$  y  $V_{ma-p}$  obtenidos para K, que es la muestra preparada calentando a la temperatura más baja de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y que cuando se utiliza KOH se forma algún producto insoluble en agua que causa pérdida de mesoporosidad, mientras que el tratamiento con  $\text{HNO}_3$  (después del tratamiento con las sales fundidas) produce una gran pérdida de macroporosidad. Esto es justamente lo contrario de lo que sucede cuando el tratamiento con el ácido tiene lugar antes del tratamiento con las sales fundidas ( $V_{ma-p} = 0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$ , G) y cuando se efectúa un único tratamiento con  $\text{HNO}_3$  ( $V_{ma-p} = 0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$ , N24) o dos tratamientos sucesivos con HCl y  $\text{HNO}_3$  ( $V_{ma-p} = 0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$ , C-N). De hecho, de todas las muestras preparadas en el presente estudio, C24N24 es la que posee el mayor  $V_{ma-p}$ . Las Figuras 3 y 4 muestran las curvas de distribución de meso- y macroporos para muestras preparadas por los métodos termoquímicos y químicos. Como puede comprobarse, la macroporosidad es muy heterogénea para C24N24.

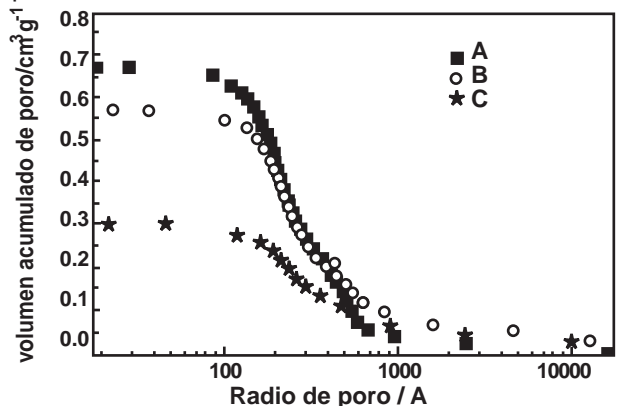


Figura 3. Curvas de intrusión de mercurio. Serie de muestras preparadas por métodos termoquímicos.

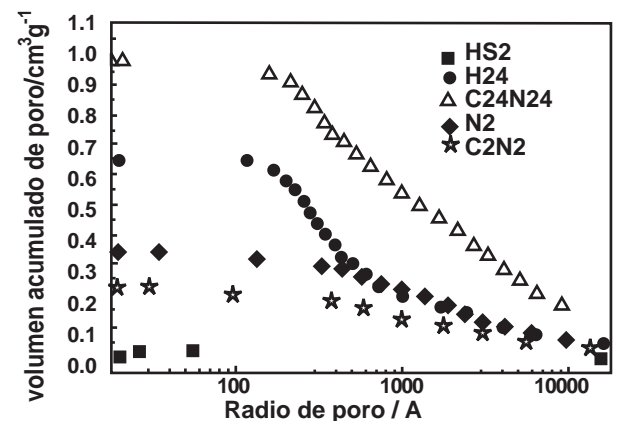


Figura 4. Curvas de intrusión de mercurio. Serie de muestras preparadas por métodos químicos.

### 3. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio ponen de manifiesto que partiendo de goma de neumáticos fuera de uso y empleando distintos métodos es posible preparar carbones activados un substancial desarrollo de la microporosidad, volúmenes elevados de meso- y macroporos así

como con distintas distribuciones de meso- y macroporosidad, y con un reducido contenido de materia inorgánica. Actualmente, se están investigando los cambios químicos producidos en la composición de la goma como consecuencia de los tratamientos efectuados al material para la preparación de los adsorbentes carbonosos.

### Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a los Ministerios de Educación y Ciencia y de Ciencia e Innovación la concesión de los proyectos CTN2005-08100 y CTM2008-03626, que han hecho posible su realización.

### Referencias

- [1] P. T. Williams, *Waste Treatment and Disposal*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [2] C. M. B. Lehmann, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, J. Sun, Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems, *Energy & Fuels* 12, 1095- 1099, 1998.
- [3] B. Adhikari, D. De, S. Maiti, Reclamation and recycling of waste rubber, *Prog. Polym. Sci.* 25, 909-948, 2000.
- [4] P. T. Williams, S. Besler, D. T. Taylor, The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition, *Fuel* 69, 1474-1482, 1990.
- [5] A. Napoli, Y. Soudais, D. Lecomte, S. Castillo, Scrap tyre pyrolysis: Are the effluents valuable products?, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 40-41, 373-382, 1997.
- [6] D.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, K.-F. Cen, Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in continuous rotator kiln reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5133-4145, 2004.
- [7] R. Murillo, E. Aylón, M. V. Navarro, M. S. Callén, A. Aranda, A. M. Mastral, The application of thermal processes to valorize waste tyre, *Fuel Process. Technol.* 87, 143-147, 2006.
- [8] S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 75, 11-18, 2006.
- [9] A. M. Cunliffe, P.T. Williams, Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires, *Energy & Fuels* 13, 166-175 (1999).
- [10] R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckly, *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1988.
- [11] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford, 2006.
- [12] A. A. Merchant, M. A. Petrich, Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon, *Environ. Energy Eng.* 39 (8), 1370-1376, 1993.
- [13] H. Teng, M. A. Serio, M. A. Wójtowicz, R. Bassilakis, P. R. Solomon, Reprocessing of used tires into activated carbon and other products, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3102-3111, 1995.
- [14] R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanculescu, D. Liu, Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59, 913-824, 2001.
- [14] G. San Miguel, G. D. Fowler, C. J. Sollars, A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber, *Carbon* 41, 1009-1016, 2003.
- [15] E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, G. Mckay, Production of active carbons from waste tyres-a review, *Carbon* 42, 2789-2805, 2004.
- [16] J. F. González, J. M. Encinar, C. M. González-García, E. Sabio, A. Ramiro, J. L. Canito, J. Gañán, Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5999-6004, 2006.
- [17] A. Min, A. T. Harris, Influence of carbon dioxide partial pressure and fluidization velocity on activated carbons prepared from scrap car tyre in a fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.* 61, 8050-8059, 2006.
- [18] G. López, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85, 539-543, 2009.
- [19] M. Betancur, J. D. Martínez, R. Murillo, Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Matter.* 168, 882-887, 2009.
- [20] H. Teng, Y.-C. Lin, L.-Y. Hsu, Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxides, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 50, 1940-1946, 2000.
- [21] E. Manchón-Vizueté, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, M.C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyres wastes, *Micropor. Mesopor. Mat.* 67, 35-41, 2004.
- [22] E. Manchón-Vizueté, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes, *J. Hazard. Mater.* B119, 231-238, 2005.
- [23] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Uptake of lead by carbonaceous adsorbents developed from tire rubber, *Adsorption* 14 (4-5), 591-600, 2008.
- [24] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, J. M. Palacios Latasa, V. Gómez-Serrano, Devulcanization and demineralization of used tire rubber by thermochemical methods. A study by X-ray diffraction, *Energy & Fuels* 24, 340-3409, 2010.
- [25] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano, Adsorption of cadmium on activated carbon developed from used tire rubber, *Journal of Environ. Manage.* 92, 2193-220, 2011.
- [26] C. Charlot, B. Trémillon, *Chemical Reactions in Solvents and Melts*, Pergamon Press, London, 1969.