

# Pneumatiko erabilien kudeaketa: pirolisia iturri ohandze konikoko erreaktorean

*Maite Artetxe, Mainer Amutio, Gartzzen Lopez, Martin Olazar\**

Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
(UPV/EHU)

\* martin.olazar@ehu.es

Jasoa: 2014-05-29

Onartua: 2014-09-02

**Laburpena:** Egun pneumatiko erabilien kudeaketa interes handia berenganatzen ari da, alde batetik, euren isurketa eta pilaketak dakartzan ingurugiro arazoengatik eta, bestetik, pneumatiko erabilia material baliotsua delako ideia gero eta indar gehiago hartzen ari delako. Balioztapen prozesu desberdinen artean, pirolisia da irtenbide erakargarrienetakoa. Izan ere, pneumatiko erabilia erregai gaseoso edo likido edota baliore erantsia duten produktu kimikoen iturri bilaka liteke. Iturri-ohantze konikoa erreaktore egokia da pneumatikoen pirolisia modu jarraituan eta eragozpenik gabe egiteko. Izan ere, produktu likidoaren %60 inguruko etekina lor daiteke. Lorturiko frakzio likidoa erregai gisa edo produktu kimikoen iturri gisa erabil daiteke. Honez gain, prozesu errentagarria lortzeko, beharrezkoa da pirolisian lorturiko frakzio solidoari berrerabilpena aurkitzea. Lorturiko frakzio solidoa ikatz beltz edo ikatz aktibatu gisa erabil daiteke, lehenengorako tratamendu egokiaren bidez sufre kantitatea murriztuz eta bigarreneko aktibazio prozesuaren bidez adsortziorako gaitasuna handituz.

**Hitz gakoak:** pneumatiko erabiliak, birziklapena, pirolisia, iturri-ohantze konikoa.

**Abstract:** Waste tyres are of special concern in developed countries due to the problems they may generate through inappropriate management. Besides, they are considered a valuable material. Pyrolysis of waste tyres is considered one of the most feasible large-scale recycling methods, since waste tyres are a valuable source of liquid and gas fuels, as well as chemicals. The conical spouted bed reactor performs well for continuous pyrolysis of waste tyres, in which the liquid fraction is the main fraction obtained (%60). The liquid fraction obtained could be used as fuel or source of chemical compounds. Given that a high solid yield is obtained in tyre pyrolysis, a fact of great interest is to find a commercial application for that product. This fraction can be used as carbon black in tyre manufacturing or as active carbon, by reducing sulphur content or subjecting it to an activation process, respectively.

**Keywords:** waste tyres, recycling, pyrolysis, conical spouted bed reactor.

## 1. SARRERA

Egun, hondakin solidoen kudeaketa gizartearen erronka nagusienetarikoa bat bilakatzen ari da. Izan ere, urtez urte sorturiko hondakin solidoen kantitatea geroz eta handiagoa da eta honek nabarmen eragiten die gizarte, ekonomia eta ingurugirori. Espainian, batzuetan beste biztanle bakoitzak kilo eta erdi hondakin (hiri-hondakin solido) sortzen ditu egunero, eta gainera biztanle bakoitzari dagokion industria hondakinen kantitatea gehitu behar zaio [1]. Beraz, garapen jasagarria lortzeko, nahitaezkoa da hondakin solido hauen kopurua murriztea, baita gizarteak sorturiko hondakin mota desberdinei arreta berezia jartzea eta kudeaketa egokia egitea.

Pneumatiko erabiliak arriskutsuak ez diren hondakinen taldean kokatuak dauden arren eta sorturiko kantitatea hondakin solido guztien %2a izan arren, beraien kudeaketa okerrak ingurugiro arazo larriak ekar ditzake. Gainera, pneumatikoen osagaiak kontuan izanik (kautxu naturala eta sintetikoa, ikatz beltza, altzairua, etabar), pneumatiko erabiliak produktu baliotsuak direla esan daiteke eta beraien birziklapenak ingurugiro onurez gain, onura ekonomikoak ere ekar ditzake. Gainera, ikaragarria da azken 17 urteetan bilduriko pneumatiko erabilien kopurua. Zehazki, 2011 urtean 3.3 milioi tona jaso ziren Europan eta estimatzen da beraien kudeaketak 600 milioi euroko kostua izan zuela [2].

Pneumatikoak propietate egokiak izan behar ditu, besteak beste karga garraiatzeko gaitasuna, suspentsioa, erresistentzia, iraunkortasuna, egonkortasuna, etabar. Hau dela eta, oso konplexutasun handiko lana bilakatzen ari da pneumatikoen diseinua eta fabrikazioa. Konposizioari dagokionez, pneumatikoa kautxu, ehun eta altzairuz osatua dago batik bat [3]. Bulkantazio prozesuaren aurretik kautxuari osagai desberdinak gehitzen zaizkio: ikatz beltza (kautxua sendotzeko eta hausturaren eta urraduraren kontrako erresistentzia handitzeko) edo sufrea (pneumatikoari kautxu barneko polimeroak elkartu eta gogortasuna emateko). Pneumatikoak ibilgailuen esparruan izango duen erabileraren arabera propietate desberdinak izan beharko ditu eta honetan oinarrituta ezarriko da pneumatikoaren konposizioa. 1 Taulan azaltzen dira pneumatikoen ohiko konposizio tarteak [4].

**1. taula.** Pneumatikoen konposizioa

Konposatua	Masa portzentajea
Kautxua (SBR eta NBR)	45-47
Ikatz beltza	21-22
Altzairua	16-21
Ehuna	0-5.5
Zink oxidoa	1-2
Sufrea	1-2
Gehigarriak	5-7.5

Aipaturiko osagaien nahaste egokiaz gain, bulkanizazio prozesuak erresistentzia handia ematen dio lorturiko materialari. Honek, onura handiak dakarzkie pneumatikoaren kalitateari eta bizitzari, baina bere birziklapena zaildu egiten du. Horrela, ohikoa da berriro ere produktu berrien fabrikazio katean sartzea material birziklatua, baina pneumatikoen kautxuaren kasuan, irtenbide hau guztiz baztertzen da, amaierako produktuak izan behar dituen propietate bereziak direla eta.

Lehenago adierazi bezala, pneumatiko erabilien kudeaketa garrantzi handiko gaia bilakatu da, batez ere Europan hondakin hauek zabortegetara isurtzea debekatu zenetik [5]. Espainian 2003 urtean ezarri zen pneumatikoak zabortegetara isurtzeko debekua, alde batetik, pneumatiko erabilia produktu edo energia iturri delako eta, bestalde, pneumatiko erabilien pilaketak ingurugiro eta osasun arazo larriak sor ditzakeelako. Pneumatiko pilak intsektu kaltegarrien garapenerako habitat ezin hobeak dira [6] eta zehazki, zenbait eltxo sukarraren eta entzefalitisaren transmisore dira ziztadaren bidez, pneumatikoak dauden ur zingiretan naturan baino 4.000 aldiz azkarrago ugaltzeko gai baitira. Honez gain, arratoiak ere pneumatikoetan bizi ohi dira harrapariengandik babesteko eta, horrela, kanpoan baino arinago ugaltzea lortzen dute.

Bestalde, pneumatikoen zabortegeiak su hartzean arazo larriak gerta daitezke [6]. Izan ere, zabortegetako suteak, arrisku ekologikoa izateaz gain, gizakien osasunerako ere arriskutsuak dira. Laurogeigarren eta laurogeita hamargarren hamarkadetan, Kanadan eta Estatu Batuetan pneumatikoen hainbat sute gertatu ziren. Hagersvillen (Kanadan) suteak hamazazpi egun iraun zituen; Winchesterren (Estatu Batuetan) 9 milioi pneumatiko erre ziren eta bederatzi hilabete behar izan zituzten sua guztiz itzaltzeko; Saint-Amablen (Kanadan) hondamen izugarria gertatu zen,  $2 \cdot 10^5$  litro olio piro-litiko lurpeko uretara iragazi eta lurra poluitu baitzen (8 milioi euro behar izan ziren lurzorua deskontaminazio eta leheneratze lanetarako).

## 2. PNEUMATIKO ERABILIEN KUDEAKETA

Espainian pneumatiko erabilien kudeaketa egokia 1619/2005 Errege Dekretuan erregulatua dago [1]. Errege Dekretu hau pneumatiko fabrikatzaile, banatzaile eta kudeatzaileen parte hartzeaz egin zen eta hondakinen 10/98 legean eta PNIR 2008-2015 planaren barnean kokatuta dago. Europari dagokionez, 2008ko abenduan abian jarri zen hondakinei buruzko lege berria, batez ere hondakinen berrerabiltzea eta birziklapena bultzatzeko asmoz.

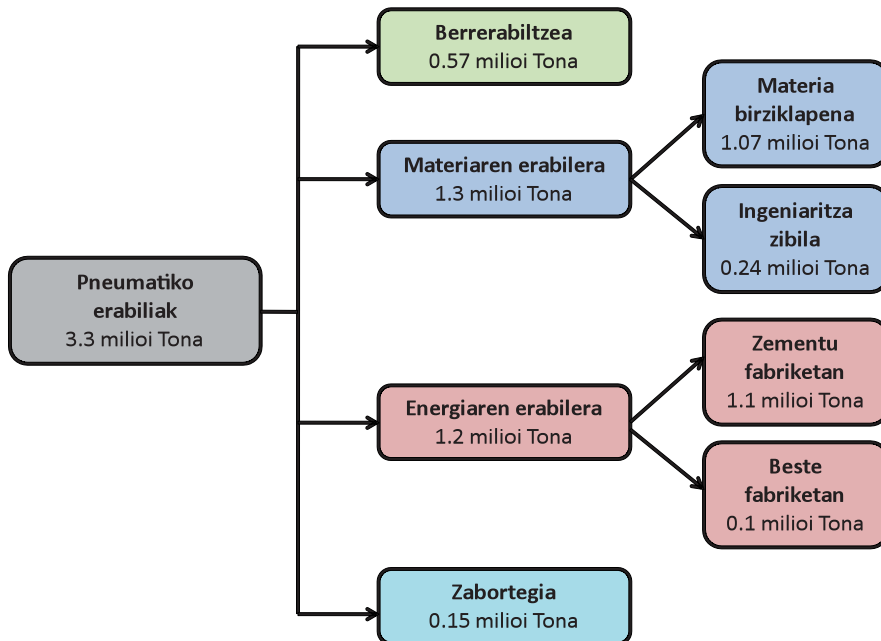
Pneumatiko erabilien balioztapenerako aukera desberdinak lau multzotan banatzen dira:

— *Berrerabiltzea.*

- *Materiaren erabilera*: Birrindutako pneumatikoaren erabilera, pneumatiko osoak ingeniari-tza zibileko aplikazioetan erabiltzea, piroli-sia, gasifikazioa, likidotzea, desbulkanizazioa (metodo mekaniko, kimiko, termiko edo biologikoen bidezkoa) etabar.
- *Energiaren erabilera*: zementu, pasta eta paper-fabriketako labeetako erre-kuntzan, energia-plantetan, altzairu-fabriketan etabar.
- *Isurketa eta biltegitratze kontrolatuak*.

Egun Europan gehien erabiltzen den irtenbidea, pneumatikoen energiaren aprobetxamendua da. Izan ere, hondakin solido honen potentzia kalorifikoa ohiko erregai solidoen parekoa edo hobe da. Honela, pneumatiko erabiliak batez ere zementu-fabriketako energia-iturri gisa erabili ohi dira. 1 Irudian laburbiltzen da 2010 urtean Europan bilduriko pneumatiko erabilien kudeaketa [2]. Ikus daitekeen moduan, bilduriko 3,3 milioi tonetatik 1,1 milioi tona zementu-fabriketako energia-iturri gisa erabili ziren. Honez gain, 0,1 milioi tona pneumatiko erabiltzen dira beste industrietako energia-iturri modura.

Pneumatiko erabilien balioztapenen artean materialen birziklatze mekanikoa da egun garrantzirik handiena hartzen ari dena. Izan ere, urtez urte erabilitako pneumatikoen portzentaje handiagoa balioztatzen da bide ho-



1. irudia. 2010 urtean Europan bilduriko pneumatikoen kudeaketa.

nen bidez eta 2010 urtean ia zementu-fabriken mailara iritsi zen. Zehazki, 1,07 milioi tona pneumatiko erabili birziklatu ziren materia birziklatzearen bitartez; hau da, jolasleku edo kirol-kantxetako lurrak egiteko erabili ziren pneumatiko erabiliak, teilatuatarako material moduan edo zoladura bloke moduan-besteak beste. Gainera, ingeniaritza zibileko lanetan 0,24 milioi tona pneumatiko erabili ziren, batez ere bide ertzetako zimendu gisa eta di-keak eratzeko.

Esan beharra dago zabortegietara isuritako pneumatiko erabili kopurua baxu samarra izan arren, 0,157 milioi tona, oraindik ere ez dela guztiz bete-zen Europako legediaren zabortegira isurtzeko debekua.

Europar pneumatikoei emaniko balioztapena ikusirik, eta materia-lak duen energiaren aprobetxamendua irtenbide nagusia izanik, nabaria da beste birziklapen metodo batzuen beharra. Batez ere, materialaren berrera-bilera bultzatuko duen birziklapen metodoen beharra aipatu behar da eneri-giaren aprobetxamenduaz haratago.

### 3. PNEUMATIKO ERABIEN PIROLISIA

Pirolisi prozesua atmosfera geldoan egindako degradazio termikoa da. Pneumatikoen gomaren kasuan hiru frakzio lortzen dira [7], 2 Irudian ikus



**2. irudia.** Pneumatikoen pirolisi prozesuaren eskema.

daitekeen bezala: i) frakzio likidoa, zuzenean erregai gisa edo petrolio findegietako elikadura gisa erabil daitekeena; ii) gas frakzioa, plantaren beraren energia-beharra asetzeko erabil daitekeena; iii) frakzio solidoa, aktibazio prozesuaren ostean ikatz beltz edo ikatz aktibatu gisa erabiliko dena.

Pirolisi prozesuak beste balioztapen metodoekin alderatuz abantaila nabarmenak ditu [8-9]:

1. Behar den eskalan erabil daiteke, ingurunea errespetatuz eta energia era eraginkorrean erabiliz. Izan ere, errausketan baino energia-bereskurapen handiagoa lortzen da.
2. Biomasa edota plastiko hondakinekin batera baliozta daitezke erabiliko pneumatikoak.
3. Prozesua lehengaiak berreskuratzea bideratu daiteke, besteak beste likidoa balio erantsiko produktuak lortzeko erabiliz (adibidez limonenoa) edo solidoa ikatz beltz edo ikatz aktibatu bezala erabiliz.
4. Findegi jasangarrian txerta daitekeen prozesua da, lorturiko gas eta likido frakzioa jadanik amortizaturik dauden findegiko unitatetan tratatuz egiten dena.

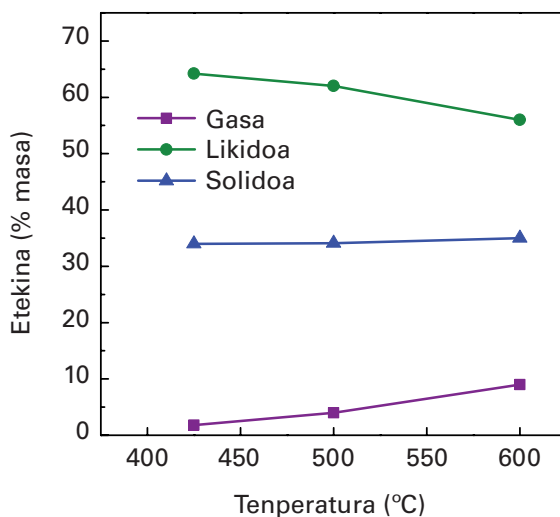
Lorturiko produktu frakzioen etekin eta konposizioa aldagai askoren menpekoa da: temperatura, erreaktore barneko gasen egonaldia, beretze-abiadura eta pneumatikoaren konposizioa. Honez gain, erabilitako erreaktore motak asko baldintzatzen du lorturiko produktua. Erreaktore mota ugari aztertu dira bibliografian: ohantze finkoak [10,11], torloju-labe mugikorak [12], labe-birakariak [13], ohantze fluidizatuak [14-16] etabar.

#### **4. PNEUMATIKO ERABILIEN PIROLISIA ITURRI-OHANTZE KONIKOAN**

Iturri-ohantze konikodun erreaktorea beste hondakin solido batzuen pirolisian ere erabilia izan da, adibidez biomasa [17] eta plastiko [18] mota ezberdinen pirolisian. Hondakin solidoen pirolisian erreaktorik erabiliena ohantze fluidizatua izan arren [14-16], iturri-ohantzeak abantaila ugari ditu. Bere diseinu bakuna da iturri-ohantze konikoaren abantaila nagusienetarikoa [19], ez baitu banaketa-plakarik behar, eta gainera karga-galera txikia baita. Honez gaiz, geometria konikoak ohantzeari moldakortasun handia ematen dio eta gasaren abiadura handiz lan egitea ahalbidetzen du, eta horrela asko hobetzen da gas/solido kontaktua. Honek, faseen arteko materia eta bero-transferentzia errazten ditu. Ohantzeko partikulen mugimendu zikliko azkarrak eta bero eta materia-transferentzia onak, ohantze barneko partikulen aglomerazioa ekiditen du, eta honela ohantzearen defluidizazioa saihesten da, partikula itsaskorrekin lan egiten den kasuan ere [20].

Beraz, pneumatiko erabilien gomaren pirolisia egiteko, iturri-ohantze konikodun errektoreak propietate ezin hobekak ditu: i) ohantze barneko partikulen mugimendu ziklikoak, partikulen aglomerazioa eta ohantzearen defluidizazioa ekiditen ditu; ii) bero eta materia-transferentzia azkarra, pneumatikoa bezalako material itsaskorrekin lan egitean ohantzea isoterma mantentzeko ezinbestekoa dena; iii) gasen egonaldi laburra, bigarren mailako erreakzioak ekidin eta baliagarriak gertatzen zaizkigun limonenoa eta antzerako produktuen etekina handiagoa eskaintzen duena; iv) segregazio txikia, katalizatzaileen erabilera ahalbidetzen duena; pirolisia baliagarriak gertatzen zaizkigun produktuetara bideratzeko.

Pneumatikoen gomaren pirolisia era jarraituan burutu da iturri-ohantze konikoan [21]. 3 Irudian ikus daiteke lorturiko osagai frakzioen (gas, likido eta solidoaren) etekinean pirolisi-tenperaturak duen eragina. Ikus daitekeen moduan, frakzio likidoa da pneumatikoen gomaren pirolisian lorturiko frakzio nagusia, non etekin maximoa (%65) 425 °C-an lortzen den. Tenperaturak gora egitean, frakzio likidoaren etekinak behera egiten du. Izan ere, tenperatura-igoerak krakeo erreakzioak bultzatzen ditu eta gas frakzioaren etekinak gora egiten du. Solido frakzioari dagokionez, tenperaturak ez dio frakzio honen etekinari nabarmen eragiten zertxobait handiagoa baino ez baita tenperatura igotzean.



**3. irudia.** Tenperaturaren eragina pneumatiko erabilien gomaren pirolisian lorturiko frakzioen etekinean.

Temperaturak produktuen frakzioen etekinean eragina izateaz gain, lorturiko likidoaren izaera ere eragina du. Izan ere, tenperatura baxuan kon-

posatu nagusia limonenoa da (425 °C-an bere etekina %14a da) eta bere etekina azkar jaisten da tenperatura igotzean (600 °C-an bere etekina %1a da). Esan beharra dago tenperatura handitzean bigarren mailako erreazioak bultzatzen direla eta honek aromatiko arinen zein astunen etekina handitzen duela. Lehenago esan bezala, pneumatikoen gomaren pirolisian lorturiko likidoa erregai moduan edo produktu kimikoen iturri gisa erabil daiteke. Lorturiko likidoa findegietako unitate desberdinetan tratatzea litzateke modurik bideragarriena, merkatuko erregai batek izan behar dituen propietateak lortzeko.

Lorturiko frakzio solidoak duen etekin handia ikusirik (%35 inguru), pirolisi prozesua errentagarria izateko ezinbestekoa da frakzio solidoari berrerrabilpen bat aurkitzea. Pneumatiko berrien ekoizpenean ikatz beltz gisa berrerrabilteza izan liteke irtenbideetako bat, baina bere sufre kantitatea medio (%2 inguru), lorturiko produktu solidoa ez da egokia gertatzen erabilpen honetarako. Ostera, frakzio solidoa ikatz aktibo gisa berrerrabil daiteke, baina horretarako solidoari aktibazio fisikoa edo kimikoa eragin behar zaio. Kasu honetan, lorturiko frakzio solidoa ur lurrunaren bidez aktibatuz, adsortzio-gaitasun ona (500 m<sup>2</sup>/g) duten ikatz aktiboak lortu dira [22].

## 5. ONDORIOAK

Pneumatiko erabilien birziklapenerako metodo berriak garatzea ezinbestekoa da, egun oraindik ere frakzio handi bat energia lortzeko erabiltzen baita. Horien artean, pirolisia da prozesurik abantailatsuenetarikoa. Iturri-ohantze konikoa pneumatiko erabilien pirolisia egiteko errektore egokia dela ikusi da material itsaskorrekin sortu ohi diren arazoak ekiditen baitira. Frakzio likidoa da pneumatikoen pirolisian lorturiko frakzio nagusia eta limonenoa bertako produktu handiena (425 °C-an bere etekina %14a da). Tenperaturaren igoerak bai likidoaren etekina baita limonenoaren etekina murriztu egiten ditu, krakeo erreazioak eta bigarren mailako erreazioak bultzatzen direlako. Prozesua ekonomikoki errentagarria izateko, beharrezkoa da frakzio likidoa erregai edo produktu kimikoen iturri gisa erabiltzeaz gain, frakzio solidoari ere berrerrabilpena ematea. Frakzio solidoaren aktibazio fisikoa eginez (ur lurruna edo karbono dioxidoa erabiliz), *adsortzio-gaitasun ona (500 m<sup>2</sup>/g) duten ikatz aktibatuak lortzen dira.*

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] INSTITUTO DE LA DIVERSIFICACIÓN Y AHORRO DE LA ENERGÍA. 2011. *Situación y potencial de valorización energética directa de residuos*. Estudio Técnico PER 2011-2020, Madrid.



- [2] EUROPEAN TYRE AND RUBBER MANUFACTURERS ASSOCIATION. 2011. *End of life tyres: A valuable resource with growing potential: 2011 edition*, Brussels.
- [3] SIENKIEWICZ, M., KUCINSKA-LIPKA, J., JANIK, H. eta BALAS A. 2012. «Progress in used tyres management in the European Union: A review». *Waste Management*, **32**, 1742-1751.
- [4] EVANS, A. eta EVANS, R. 2006. *The Composition of a Tyre: Typical Components*. Waste & Resources Action Programme. Banbury Oxford, UK.
- [5] EC. 1999. European Council Directive, Waste Landfill Directive (1999/31/EC, 1999) *Official Journal of the European Communities*, Brussels.
- [6] WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. 2008. *Managing end of life tyres: Full report*, Switzerland.
- [7] ANTONIOU, N. eta ZABANIOTOU A. 2013. «Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **20**, 539-558.
- [8] WILLIAMS, P.T. 2013, «Pyrolysis of waste tyres: A review». *Waste Management*, **33**, 1714-1728.
- [9] MARTINEZ, J.D., PUY, N., MURILLO, R., GARCIA, T., NAVARRO, M.V. eta MASTRAL, A.M. 2013. «Waste tyre pyrolysis – A review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**, 179-213.
- [10] BANAR, M., AKYILDIZ, V., OZKAN, A., COKAYGIL, Z. eta ONAY, O. 2012. «Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)». *Energy Conversion and Management*, **62**, 22-30.
- [11] LARESGOITI, M.F., CABALLERO, B.M., DE MARCO, I., TORRES, A., CABRERO, M.A. eta CHOMON, M.J. 2004. «Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 917-934.
- [12] AYLON, E., FERNANDEZ-COLINO, A., MURILLO, R., NAVARRO, M.V., GARCIA, T. eta MASTRAL, A.M. 2011. «Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor». *Waste Management*, **30**, 1220-1224.
- [13] GALVAGNO, S., CASU, S., CASABIANCA, T., CALABRESE, A. eta CORNACCHIA, G. 2002. «Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results». *Waste Management*, **22**, 917-923.
- [14] KAMINSKY, W., MENNERICH, C. eta ZHANG, Z. 2009. «Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 334-337.
- [15] WILLIAMS, P.T. eta BRINDLE, A.J. 2003. «Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres». *Environmental Technology*, **24**, 921-929.
- [16] DAI, X., YIN, X., WU, C., ZHANG, W. eta CHEN, Y. 2001. «Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor». *Energy*, **26**, 385-399.
- [17] AMUTIO, M., LOPEZ, G., ARTETXE, M., ELORDI, G., OLAZAR M. eta BILBAO, J. 2012. «Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor». *Resources, Conservation and Recycling*, **59**, 23-31.

- [18] ELORDI, G., OLAZAR, M., LOPEZ, G., ARTETXE, M. eta BILBAO, J. 2011. «Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50**, 6650-6659.
- [19] OLAZAR, M., SAN JOSE, M.J., AGUAYO, A.T., ARANDES J.M. eta BILBAO, J. 1993. «Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32**, 1245-1250.
- [20] ARTETXE, M., LOPEZ, G., AMUTIO, M., ELORDI, G., OLAZAR, M. eta BILBAO, J. 2010. «Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **49**, 2064-2069.
- [21] LOPEZ, G., OLAZAR, M., AMUTIO, M., AGUADO, R., eta BILBAO, J. 2009. «Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis in a conical spouted bed reactor». *Energy and Fuels*, **23**, 5423-5431.
- [22] LOPEZ, G., OLAZAR, M., ARTETXE, M., AMUTIO, M., ELORDI, G. eta BILBAO, J. 2009. «Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 539-543.