

Recuperação de Metais Preciosos de Catalisadores Automotivos Exaustos

Diego Valentim Crescente Cara

Bolsista de Iniciação Científica, Biologia Ambiental, UniverCidade

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Eng. Químico, Ph. D.

Resumo

Esse trabalho visou definir as condições operacionais de tratamento de catalisadores automotivos exaustos para a recuperação de metais preciosos, mais precisamente paládio e platina, por processo químico oxidativo utilizando cloro gasoso. Os resultados obtidos indicam a efetividade do processo em questão, no que tange à recuperação de platina e paládio quando do contato de uma suspensão do catalisador cominuído, à uma granulometria fina (<150 mesh), em solução de ácido clorídrico, com a corrente de cloro gasoso extraindo cerca de 99% do paládio e 85% da platina contidos no catalisador nas condições experimentais utilizadas.

1. Introdução

Quando os primeiros conversores catalíticos foram introduzidos nos automóveis dos modelos de 1975, mais de 12 bilhões de toneladas de gases prejudiciais foram convertidos em gases inofensivos mundialmente. Isto somente foi possível devido à performance catalítica dos metais do grupo da platina (Platinum_Group Metals - PGMs), cujas tecnologias de catalisadores automotivos permitem a conversão de 97% dos hidrocarbonetos, 96% do monóxido de carbono e 90% dos óxidos de nitrogênio, produzidos por veículos, em substâncias não prejudiciais, H₂O, CO₂ e N₂^[1].

Nos primeiros conversores comerciais, utilizados no período de 1975 a 1979, somente as reações de oxidação catalíticas foram consideradas para o seu funcionamento, isto é, as reações de oxidação de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Os níveis de emissão de óxidos de nitrogênio, exigidos à época, eram alcançados seguindo um mecanismo previsto por Zeldovich, que reduzia a geração desses gases durante a combustão^[2].

Nesse período, muitos materiais com propriedades catalíticas foram estudados, entre outros, platina, paládio, cobre, cromo, níquel e manganês. Os dois primeiros apresentaram excelentes performances catalíticas para as reações de oxidação, não apresentando, contudo, os baixos custos e a disponibilidade dos demais. Por isso, muitos metais, a exemplo do cobre, cromo, níquel e manganês, entre outros, ainda que menos ativos, foram avaliados como alternativa ao uso comercial^[3].

Kumer [4] comparou o desempenho relativo de alguns óxidos de metais não nobres, com propriedades catalíticas, frente às atividades dos sistemas à base de platina e paládio, em condições simuladas de exaustão de poluentes a 300°C (Tabela 1), onde se verifica claramente uma melhor performance dos metais preciosos frente aos demais.

Tabela 1. Comparação das atividades relativas de catalisadores metálicos na remoção de diferentes poluentes.

Catalisadores	Poluentes		
	1% de CO	0,1% de C ₂ H ₅	0,1% C ₂ H ₆
Pd	500	100	1
Pt	120	12	1
Co ₂ O ₃	80	0,6	0,05
Au	40	0,8	<0,2
CuO.Cr ₂ O ₃	15	0,3	-
MnO ₂	4,4	0,04	-
CuO	4,5	0,6	-

Somente por volta de 1979, como consequência das exigências dos padrões de emissão de óxidos de nitrogênio que o ródio foi incorporado como material ativo nos catalisadores, inaugurando uma segunda geração de conversores catalíticos. O ródio, embora muito caro, fora escolhido devido a sua alta atividade e estabilidade térmica frente aos demais materiais que apresentaram atividade na conversão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) a nitrogênio (N₂).

Embora a quantidade de metais nobres seja relativamente pequena, em torno de 4 a 5g do total de metais preciosos (Pt, Pd e Rh) presentes em uma unidade de conversor catalítico comum, os PGMs são altamente recicláveis, com recuperação de até 96% dos metais por processos de reciclagem convencionais.

Uma vez que esses elementos são de relativa escassez, a reciclagem adquire uma conotação ambiental no que tange a manutenção das fontes naturais desses elementos. A reciclagem dos PGMs no Brasil é facilmente justificada por motivos econômicos uma vez que o modelo de consumo do país é coberto totalmente por importações. As altas cotações desses elementos no mercado e a crescente demanda de PGMs no mundo são, também, fatores decisivos na opção de reciclagem.

A reciclagem de metais preciosos contidos em catalisadores automotivos é facilmente justificado por razões econômicas: (i) as reservas mundiais estão concentradas em duas regiões – Sibéria e África do Sul, e (ii) o valor de mercado desses metais e as combinações deles são muito altas. Embora o conteúdo de metais nobres seja normalmente baixo (2 a 4 gramas por quilo de catalisador), o custo alto de um catalisador contendo metais preciosos é devido ao custo desses metais [5].

2. Objetivos

O presente trabalho teve como foco a avaliação da eficiência de recuperação de Platina e Paládio, proveniente de catalisadores automotivos exaustos, por um processo hidrometalúrgico, tendo o gás cloro como agente oxidante.

3. Materiais e Métodos

Uma amostra de catalisador exausto foi moída em um moinho de barras para uma granulometria abaixo de 150 Mesh. Uma porção representativa da amostra cominuída foi enviada para caracterização química e física (MEV/EDS e TGA-DTA).

Os experimentos foram conduzidos segundo um planejamento experimental, tendo as variáveis tempo e vazão de gás cloro (Cl_2) como fatores quantitativos a serem estudados. Os ensaios foram realizados com amostras brutas e amostras calcinadas a 300°C , constituindo um total de 8 ensaios para este estudo preliminar.

Os experimentos foram realizadas em um reator de vidro, modelo Kettle, de 1L de capacidade, cada qual com 80g de catalisador moído e 500mL de ácido clorídrico a 10% v/v. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente ($25\text{-}30^\circ\text{C}$), com agitação contínua a 200 rpm. O gás cloro, proveniente de um cilindro, foi introduzido à mistura por uma haste de vidro, dotado de extremidade sinterizada para promoção da difusão do gás no sistema. A vazão do gás foi controlada por um rotâmetro, conectado após a saída da válvula do cilindro de gás cloro.

O fluxo de gás proveniente do reator, contendo cloro, foi recolhido em um frasco lavador contendo uma solução concentrada de NaOH, conforme pode ser visto na figura 1.

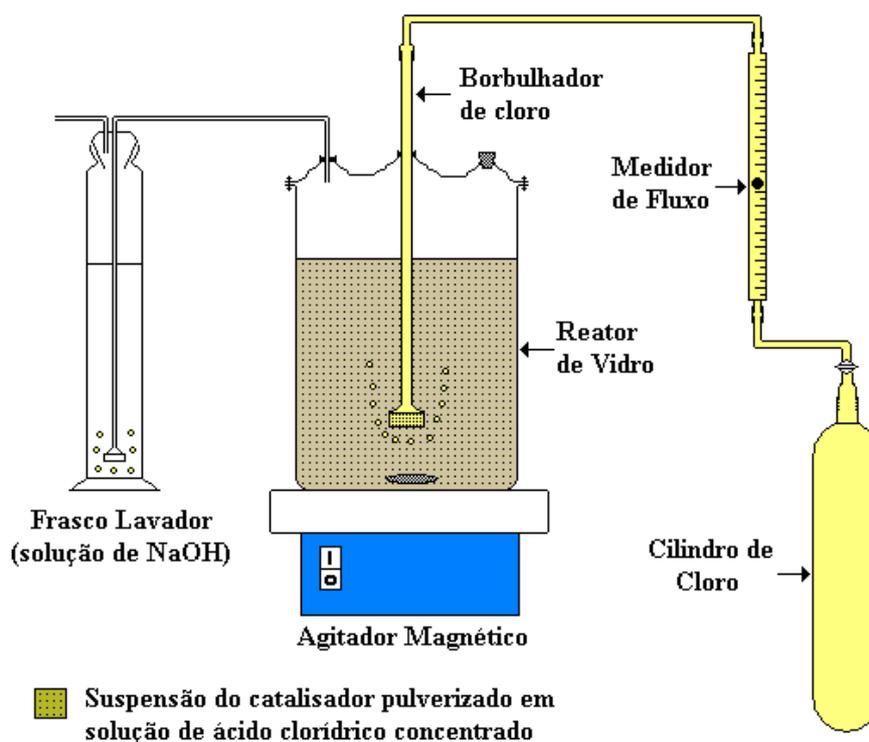


Fig. 1- Esquema do sistema reacional utilizado para recuperação de metais preciosos.

3.1 Planejamento experimental

Tabela 1- Planejamento experimental

Teste	Tempo (min)	Vazão (mL/min.)
Amostra não calcinada		
T01	120	100
T02	240	100
T03	120	200
T04	240	200
Amostra calcinada		
T05	120	100
T06	240	100
T07	120	200
T08	240	200

4. Resultados e Discussão

A caracterização química da amostra de catalisadores exaustos contemplou apenas a análise dos teores de paládio (Pd) e platina (Pt), conforme tabela 2.

Tabela2 – Composição química do catalisador, em termo de metais preciosos.

Elemento	Teor (mg/Kg)
Platina (Pt)	186
Paládio (Pd)	371

As imagens de amostras de catalisadores novos e exaustos obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciam a formação de uma nova camada na superfície do catalisador usado, Figura 2, cuja composição obtida por EDS pode ser verificada na Figura 3.

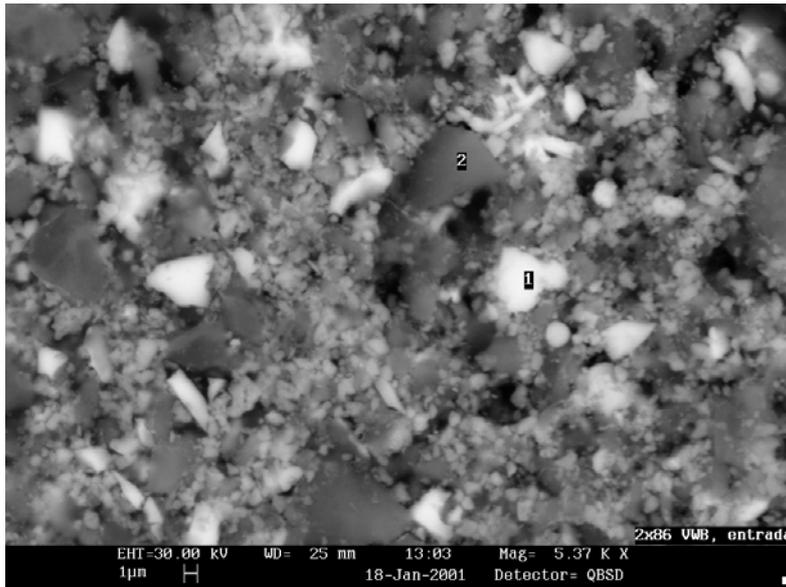
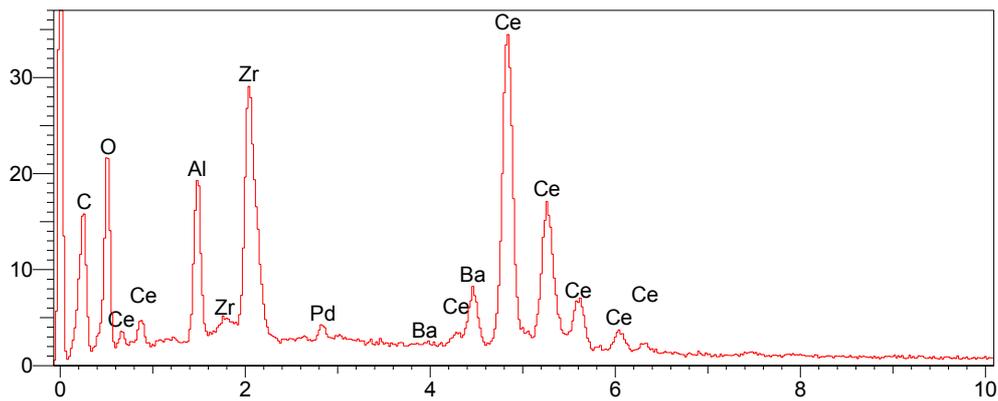


Figura 2 - Imagem da superfície do catalisador

Ponto 1



Ponto 2

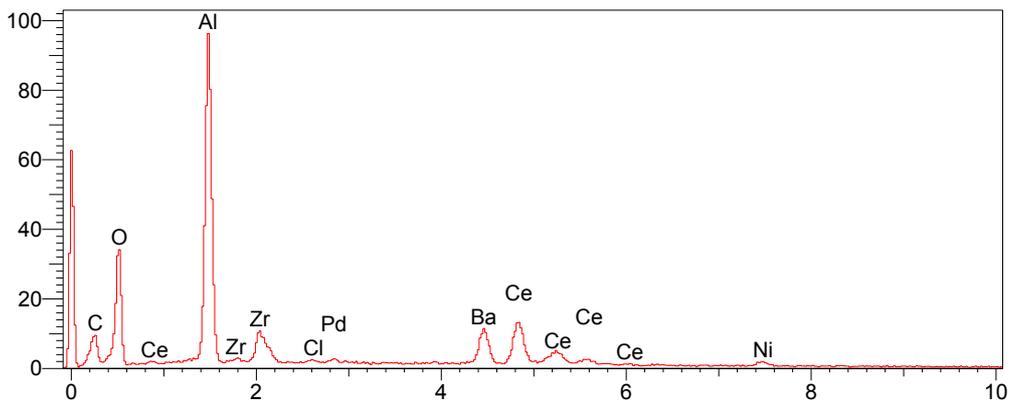


Figura 3 – Análise pontual dos elementos superficiais (EDS)

A análise por TGA-DTA (Figura 4) evidencia no início do aquecimento (calcinação) um evento endotérmico que pode ser considerado como a perda de umidade do catalisador, se estendendo até 120°C aproximadamente. Em seguida, podemos notar um evento exotérmico, com perda de massa significativa, a aproximadamente 250°C,

considerado aqui como a oxidação (combustão) do material carbonáceo (gráfitico) presente na estrutura do catalisador, decorrente da queima incompleta do combustível durante o funcionamento do motor.

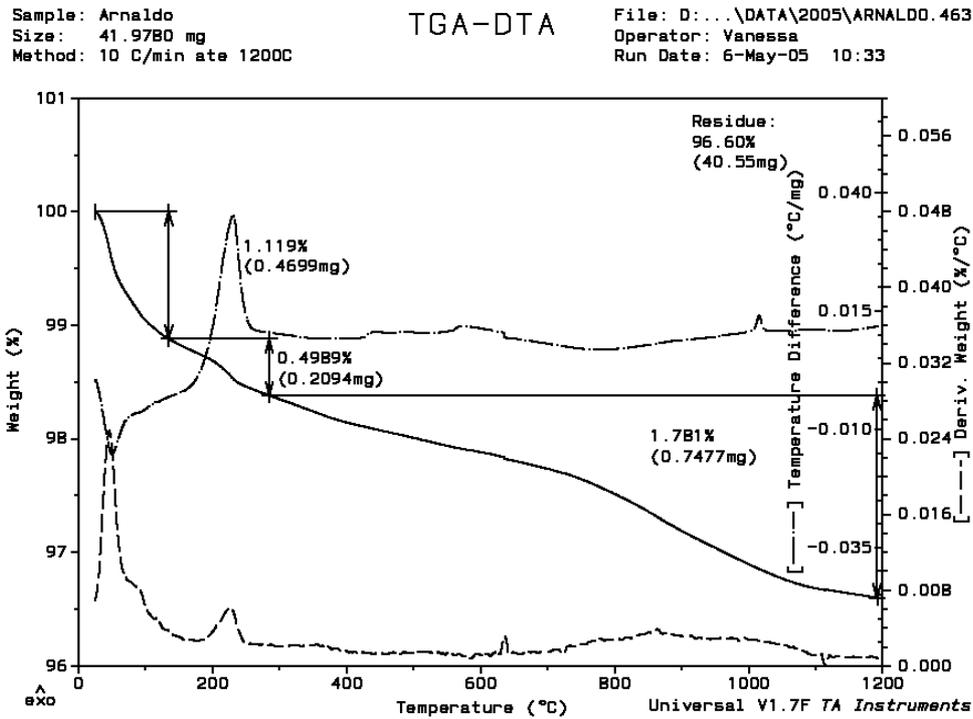


Figura 4. TGA-DTA do catalisador cominuído e calcinado a 300°C.

Na tabela 2, abaixo, são apresentados os resultados obtidos com os ensaios do planejamento experimental para recuperação de platina e paládio.

Tabela 2. Resultados obtidos das análises de Platina e Paládio.

Teste	Platina (mg/L)	Paládio (mg/L)
Amostra não calcinada		
T01	6.5	34.5
T02	14.2	45.5
T03	9.0	48.1
T04	18.1	52.5
Amostra calcinada		
T05	9.0	45.3
T06	15.9	51.0
T07	14.0	56.0
T08	25.3	58.9

Conforme pode ser verificado nos gráficos abaixo, Figura 5 e 6, as melhores condições para a extração de paládio e platina são aquelas em que a amostra de catalisador foi calcinada e quando os experimentos foram

realizados com vazão de gás cloro a 200mL/min. Obtendo-se respectivamente 98,96 e 85,01% de recuperação de paládio e platina de catalisadores exaustos.

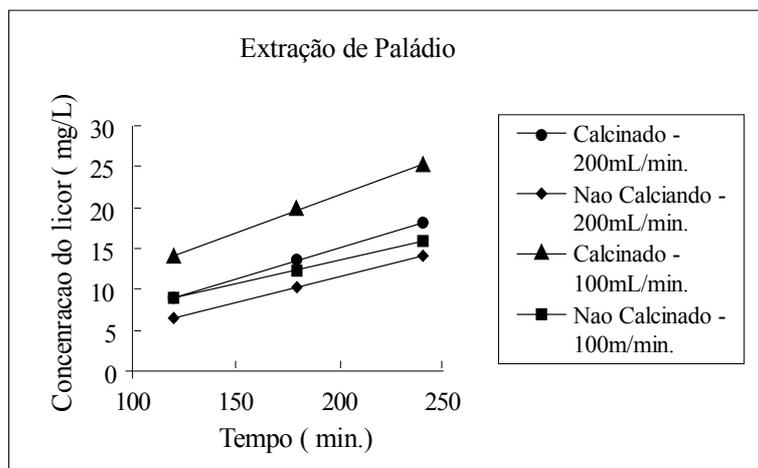


Figura 5- Extração de paládio de catalisador exausto.

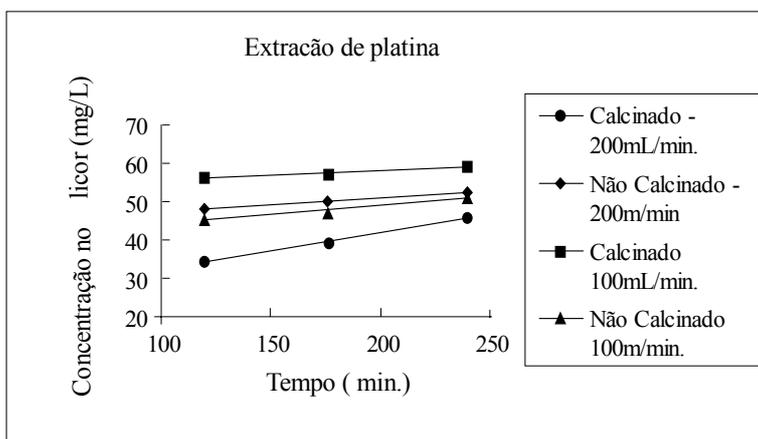


Figura 6 - Extração de platina de catalisador exausto.

5. Conclusão

As análises de microscopia eletrônica de varredura com análise de EDS acoplado e os resultados do planejamento experimental levaram às seguintes conclusões:

- (i) Todos os suportes das amostras de catalisadores estudadas apresentaram composição química compatível com aquela da cordierita, ou seja, O, Mg, Al e Si, evidenciando o não comprometimento do suporte do catalisador e apontando para o potencial reciclagem desse mineral.
- (ii) Que a calcinação do catalisador é uma condição necessária para garantir uma boa eficiência na remoção dos metais nobres (platina e paládio).

(iii) As variáveis tempo e vazão de gás cloro são fatores significativos para a remoção de platina e paládio dos catalisadores automotivos exaustos, necessitando, ainda, de uma otimização para melhor substanciar as conclusões.

(iv) Que em condições brandas, ainda não otimizadas, tendo o gás cloro como agente oxidante, podemos recuperar 99 e 85% de paládio e platina, respectivamente, a partir de catalisadores exaustos.

6. Bibliografia

[1] Johnson Matthey, *Platinum* 2004.

[2] Johnson, D.W.; *J. Catal.* 1977, 48, 87.

[3] Spivey, J. J.; Butt, J. B.; *Catal. Today* 1992, 11, 465.

[4] Kummer, J. Em *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants*; McEvoy, J., eds.; American Chemical Society: Washington, D.C., 1975.

[5] Trimm, D.L., 2001. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. *Appl. Catal., A* 212, 153.