

RECICLAGEM DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA PROVENIENTE DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS

Mariana Benevit, *Patricia Melo Halmenschlager Petter, Hugo Marcelo Veit

*Avenida Bento Gonçalves, 9500 – Setor 4 – Prédio 74 – Sala 103 – Campos do Vale
CEP 91501970 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul, patymhp@yahoo.com.br
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Faculdade de Engenharia –
Departamento de Materiais

RESUMO

Atualmente é muito importante utilizar fontes alternativas à mineração para a captação de metais, como matéria prima para a indústria. Este trabalho tem como principal objetivo caracterizar e avaliar a viabilidade de recuperação dos metais do grupo da platina presentes em catalisadores automotivos. Para isto os catalisadores foram separados em dois grupos, o primeiro de catalisadores utilizados em carros 1.0 e o segundo utilizados em carros 2.0. Este material foi caracterizado utilizando as técnicas de DRX e FRX e a análise química foi realizada com ICP OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma indutivamente acoplado). Os resultados nos mostram que há uma quantidade relevante dos elementos do grupo da platina na sua constituição que podem ser separados e reutilizados. Na próxima etapa serão estudadas rotas hidro e pirometalúrgicas para a extração destes metais.

Palavras chaves: reciclagem, catalisadores automotivos, caracterização.

1- INTRODUÇÃO

O preço de metais como platina, paládio e ródio tem aumentado continuamente nos últimos anos o que aumenta também o interesse pela reciclagem. Desta forma, a busca por fontes secundárias destes metais, como os catalisadores automotivos, vêm crescendo na mesma proporção, o que estimula estudos quanto à caracterização destes materiais, assim como o desenvolvimento de rotas de reciclagem.

De acordo com Traeger et al. os catalisadores automotivos mais comuns consistem de monólitos de cerâmica, que são revestidos principalmente com óxido de alumínio. Além disso, metais do grupo da platina (PGM) são fixados na superfície do referido revestimento cerâmico.

De acordo com Chen et al, os catalisadores automotivos monolíticos são do tipo favos de mel com a platina, paládio e ródio distribuídos uniformemente sobre a superfície do suporte de cerâmica, sob a forma de partículas metálicas com um diâmetro geralmente inferior a 2,5 nm (Bradford e Baldwin).

Estes catalisadores são chamados de catalisadores "três vias", uma vez que não somente oxidam o monóxido de carbono e hidrocarbonetos, mas também podem reduzir vários óxidos nitrosos.

Os metais presentes nos catalisadores podem ser lixiviados com um ácido fortemente oxidante ou em meios contendo cloreto, como água régia, a fim de obter os cloro-complexos de PGM (Aberasturi et al.).

2- MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores automotivos utilizados nesta pesquisa eram catalisadores já utilizados e com sua vida útil extinguida. Eles foram separados em dois grupos. O primeiro com catalisadores utilizados em automóveis de potência 1.0 e o segundo com catalisadores utilizados em automóveis de potência 2.0.

Na figura 1 podemos visualizar amostras do material utilizado no trabalho.



Figura 1 – Catalisadores automotivos.

A primeira etapa deste projeto consiste na caracterização do resíduo de catalisadores automotivos, consistindo na caracterização química e mineralógica do material.

Para a caracterização química inicial dos catalisadores foram utilizadas dois tipos de soluções lixiviantes: a primeira contendo 92 ml de água-régia e 8 ml ácido sulfúrico concentrado e a segunda contendo 72 ml de ácido clorídrico concentrado, 20 ml peróxido de hidrogênio e 8 ml ácido sulfúrico concentrado. Em ambas foi utilizado refluxo durante o processo de 6 horas e a temperatura foi de 90°C. Após realizou-se a análise química das soluções obtidas pelo método de ICP OES. Os ensaios de lixiviação foram realizados numa relação sólido/líquido (S/L) de 1/10, utilizando aproximadamente 10g de catalisador, sendo sempre utilizada agitação magnética. Os parâmetros utilizados para a caracterização inicial da quantidade de platina, paládio e ródio nos catalisadores estão descritas na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a lixiviação dos catalisadores.

Ensaio	Reagentes	Tipo de catalisador	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
1	Água-régia + H ₂ SO ₄	1.0	6	90 ± 3
2	Água-régia + H ₂ SO ₄	2.0	6	90 ± 3
3	HCl + H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	1.0	6	90 ± 3
4	HCl + H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	2.0	6	90 ± 3

Na sequência do trabalho, os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de DRX e FRX para completar a caracterização química e mineralógica.

O ensaio de DRX foi realizado a fim de verificar os minerais presentes no suporte cerâmico utilizado nos catalisadores. Para este ensaio o resíduo dos dois tipos de catalisadores foi cominuído manualmente utilizando gral e pistilo até granulometrias inferiores a 0.045 mm (peneira de #325).

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a caracterização química dos catalisadores automotivos após digestão em água-régia e ácido sulfúrico ou ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2—Resultados obtidos na caracterização química dos catalisadores automotivos.

Ensaio	Reagente	Tipo de catalisador	Pt (g/ton)	Pd (g/ton)	Rh (g/ton)
1	Água-régia + H ₂ SO ₄	1.0	2553	5,6	-
2	Água-régia + H ₂ SO ₄	2.0	3095	5,0	-
3	HCl + H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	1.0	3611	-	3129
4	HCl + H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	2.0	2572	-	2559

Aberasturi et al encontrou na caracterização química valores de 1888 gPt/ton catalisador, 2389 gPd/ton catalisador e 381g Rh/ton catalisador. Podemos verificar, de acordo com os resultados obtidos, que conseguimos digerir valores superiores tanto para a platina quanto para o ródio. Porém a digestão realizada não foi efetiva para o paládio.

Na seqüência as amostras de catalisadores foram analisadas pela técnica da Difração de Raio X. Na figura 2 e figura 3 podemos verificar os resultados obtidos na amostra analisada do catalisador 1.0 e 2.0 respectivamente.

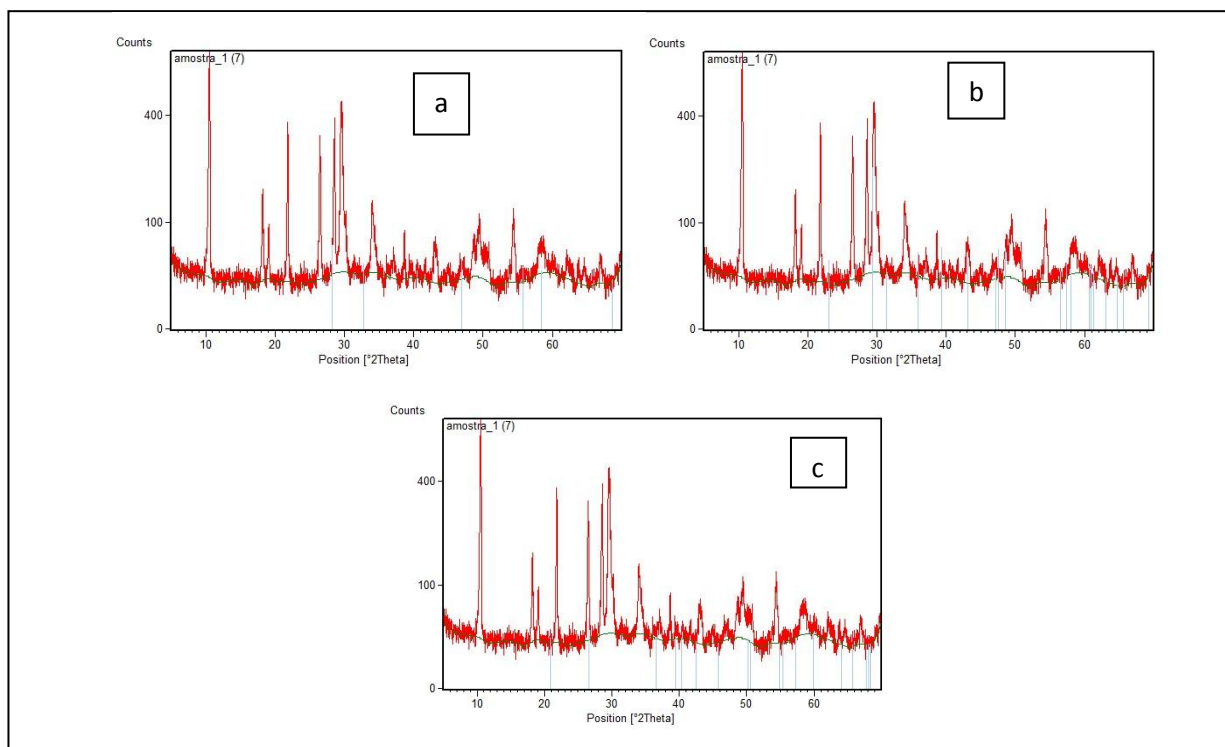


Figura 2 – Resultado da análise de DRX para a- calcário, b- quartzo, c- óxido de praseodímio no catalisador 1.0.

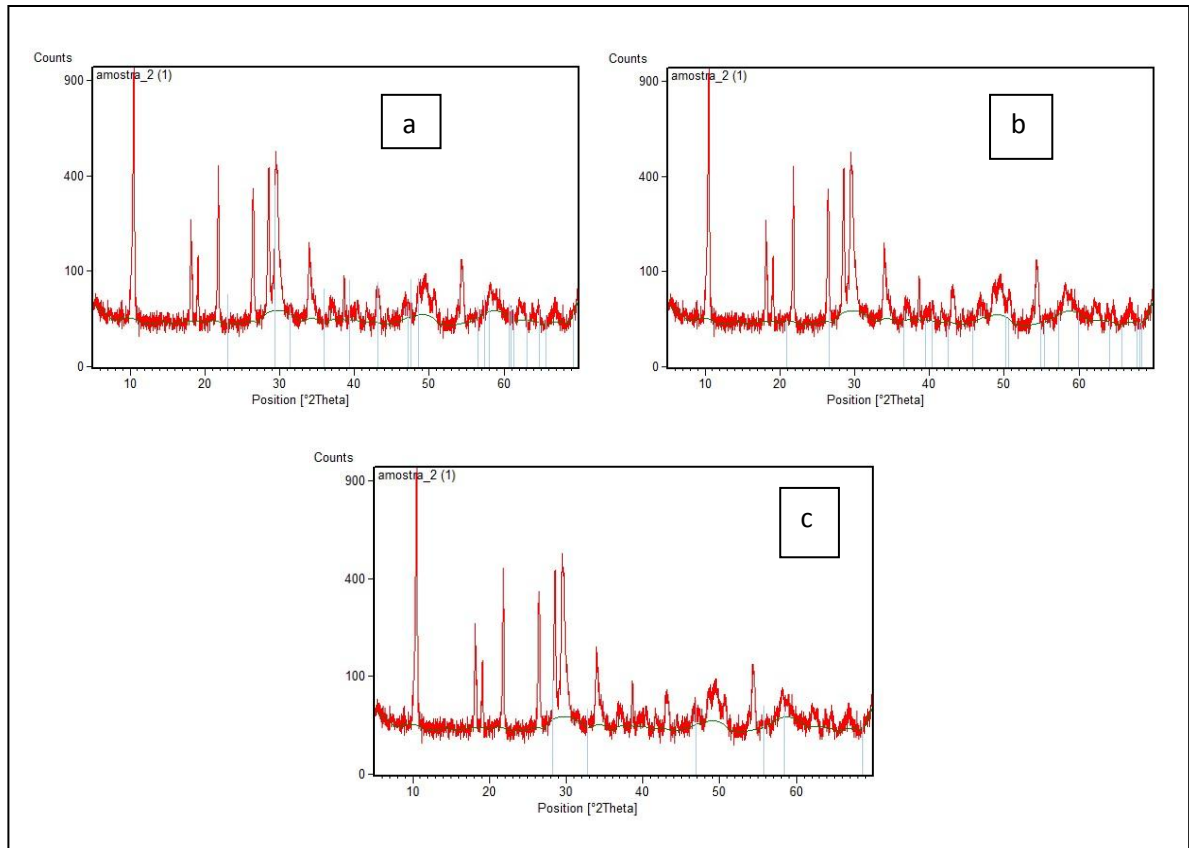


Figura 3 – Resultado da análise de DRX para a- calcário, b- quartzo, c- óxido de praseodímio no catalisador 2.0.

A análise de DRX constatou a presença de calcário, quartzo e óxido de praseodímio em ambos os tipos de catalisadores. Estes resultados são compatíveis com os dados obtidos por Aberasturi et al para os componentes formadores do suporte cerâmico e a presença de elementos de terras raras.

As amostras também foram analisadas pela técnica da Fluorescência de Raio X. Os resultados estão demonstrados nas figuras 4 e 5.

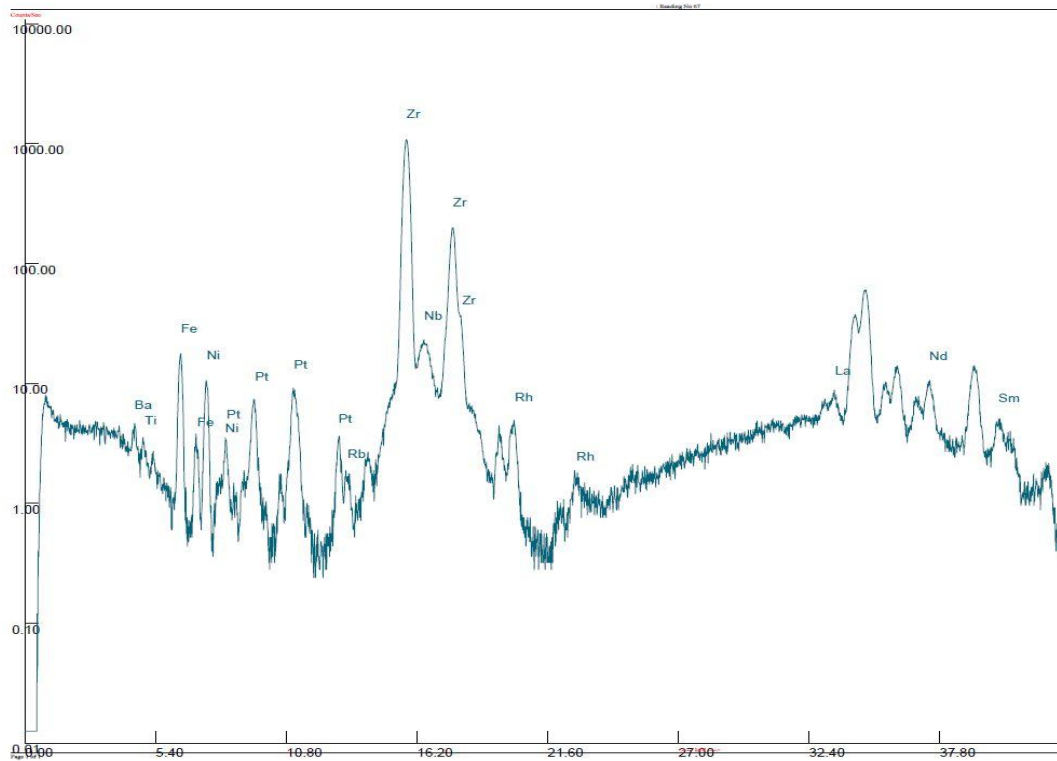


Figura 5 – Resultado obtido na FRX do catalisador 1.0.

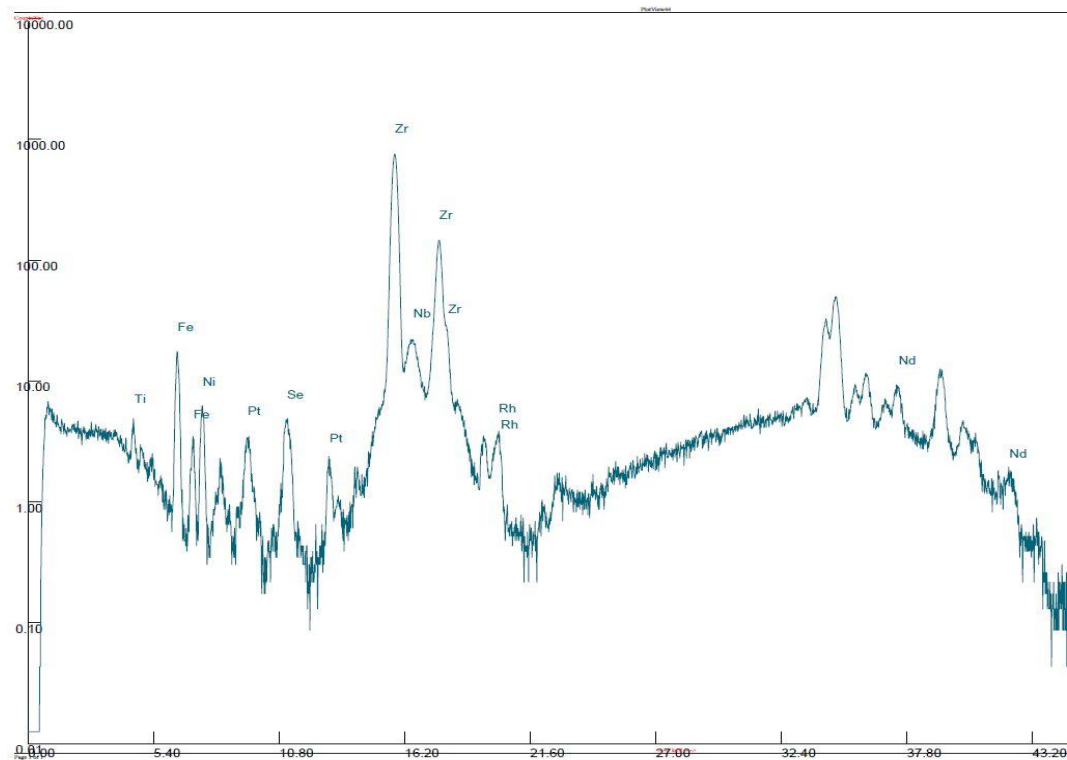


Figura 6 – Resultado obtido na FRX do catalisador 2.0.

Pode-se observar nos resultados, obtidos pela técnica de FRX, a presença de platina e de ródio tanto na amostra do catalisador 1.0 quanto do catalisador 2.0.

4- CONCLUSÕES

De acordo com as análises realizadas e os resultados obtidos até a presente etapa do projeto podemos concluir que:

- a caracterização química mostrou que os catalisadores automotivos apresentam teores interessantes de platina, paládio e ródio;
- também podemos verificar que os lixivantes utilizados na digestão das amostras foram efetivos e que não apresentaram diferenças significativas entre ambos;
- os resultados apresentados pela análise de FRX detectaram a presença da platina e ródio nas amostras dos catalisadores;
- as análises realizadas por DRX detectamos principais componentes da parte cerâmica do catalisador, entre eles quartzo e calcário;
- Não foi constatada nenhuma grande diferença entre a composição química dos catalisadores 1.0 e 2.0.

5- AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES e o CNPq pelo apoio financeiro.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Aberasturi, D. J., Pinedo, R., Larramendi, I. R. de, Larramendi, J.I. R. de, Rojo T. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters Minerals Engineering 24 (2011) 505–513.
- 2-Bradford, C.W., Baldwin, S.G., 1978. Recovery of Precious Metals from Exhaust Catalysts.GB patent 1517270.
- 3-Chen, S., Shen, S., Cheng, Y., Wang, H., L, B., Wang, F.. Effect of O₂, H₂ and CO pretreatments on leaching Rh from spent auto-catalysts with acidic sodium chlorate solution. Hydrometallurgy 144–145 (2014) 69–76
- 4-Jimenez de Aberasturi, D., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi, I., Ruiz de Larramendi, J.I., Rojo, T., 2011. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. Miner. Eng. 24, 505–513.
- 5- Traeger, J., König, J., Städtke, A., Holdt, H.-J. Development of a solvent extraction system with 1,2-bis(2-methoxyethylthio) benzene for the selective separation of palladium(II) from secondary raw materials. Hydrometallurgy 127-128 (2012) 30–38.

RECYCLING OF PLATINUM GROUP METALS FROM THE AUTOMOTIVE CATALYSTS

ABSTRACT

Currently it is very important to use alternative sources of raw material for obtaining metals, avoiding the traditional mining. This work aims to characterize and evaluate the recoverability of platinum group metals present in automotive catalysts. Thus, the catalysts were divided into two groups: the first was catalysts used in 1.0 cars and the second was catalyst used in 2.0 cars. DRX and FRX techniques and chemical analysis performed by ICP/OES was used to characterized these materials. The results showed that there is a significant amount of platinum group elements in catalyst waste, which can be separated and reused. In the next step, hydro and pyrometallurgical routes, for metals extraction from catalyst waste, will be studied.

Keywords: recycling, automotive catalysts, characterization