

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS LONDRINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

BRUNA RAQUEL VENTURINI PIEROTTI

RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA A PARTIR DE  
CATALISADORES AUTOMOTIVOS DESATIVADOS

Trabalho de Conclusão de Curso

LONDRINA  
2017

BRUNA RAQUEL VENTURINI PIEROTTI

RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA A PARTIR DE  
CATALISADORES AUTOMOTIVOS DASATIVADOS

Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli.

Co-orientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro.

LONDRINA

2017



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia Ambiental



## TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

**RECUPERAÇÃO DE METAIS DO GRUPO DA PLATINA A PARTIR DE  
CATALISADORES AUTOMOTIVOS DESATIVADOS**

por

**Bruna Raquel Venturini Pierotti**

Monografia apresentada no dia 22 de novembro de 2017 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

\_\_\_\_\_

(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Ambiental)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Ambiental)  
Orientador

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à toda minha família, principalmente a meus pais, a meu namorado Lucas, por todo o amor e todo o suporte, que sempre me ajudaram a enxergar os melhores caminhos, as prioridades, e tudo que eu era capaz ou não de fazer, quando não era tão fácil enxergar. Sem vocês, várias coisas na minha vida, incluindo este trabalho, não seriam realidade.

Devo deixar um agradecimento especial para meu tio, Edson, que pôs a mão na massa e me ajudou tão solícitamente, muito obrigada!

Agradeço também aos meus amigos. Aos de longa data, obrigada por continuarem aqui e me provarem que, mesmo seguindo caminhos diferentes, podemos continuar nos ajudando. Paula, obrigada pelas revisões. Jefferson, Fernando e todo o Auto-Peças Silva, um obrigada especial por fornecerem as amostras que eu precisei e, assim, fazerem este trabalho acontecer. Aos colegas de faculdade, futuros colegas de profissão, obrigada por estes anos. E um muito obrigada, Raquel e Isabela, a engenharia ambiental é muito maior por sua causa.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli, pela orientação, atenção, paciência e por nunca me abandonar ao longo deste trabalho. No fim, valeu mesmo a pena. Muito obrigada, também, ao meu co-orientador Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro por compartilhar seu conhecimento e nos ajudar a construir este trabalho.

Agradeço ainda ao departamento de Química da UTFPR Londrina por compartilhar seus laboratórios e ao Técnico Rafael por se disponibilizar a me ajudar e ensinar.

Por fim, agradeço a toda equipe acadêmica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, por ajudarem a trilhar o caminho de tantos profissionais e, principalmente, cidadãos.

Meu mais sincero obrigada a todos que participaram de alguma forma desta etapa!

*“Existe uma teoria que diz que, se algum dia alguém descobrir exatamente para que serve o Universo e porque ele está aqui, ele desaparecerá instantaneamente e será substituído por algo ainda mais estranho e inexplicável. Existe uma segunda teoria que diz que isso já aconteceu.”*

*(Douglas Adams)*

## RESUMO

PIEROTTI, Bruna Raquel Venturini. **Recuperação de metais do grupo da platina a partir de catalisadores automotivos usados.** 2017. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

Os metais do grupo da platina (MGP) são materiais amplamente aplicados em diversos segmentos industriais, principalmente nas áreas de componentes eletrônicos, eletrodeposições, catalisadores e química fina. No entanto, são materiais que apresentam baixa disponibilidade, mesmo em suas principais reservas. Unindo a escassez à alta procura, temos elementos com alto valor comercial e reservas naturais que tendem ao esgotamento. Catalisadores baseados em MGP, como os empregados em automóveis, são equipamentos que preservam a carga de platina (Pt), paládio (Pd) e/ou ródio Rh em sua estrutura, mesmo após terem encerrados seus ciclos de vida. Isto faz dos catalisadores automotivos uma grande fonte secundária destes metais, passível de ser explorada. Assim, a reciclagem dos catalisadores para recuperação dos MGP poderia, por tanto, reduzir o custo destes metais, além de poupar as reservas naturais e evitar os impactos ambientais decorrentes de sua exploração. Este já é um procedimento realizado de forma bem-sucedida, e algumas técnicas estão plenamente desenvolvidas. Neste trabalho foi proposto o uso do método hidrometalúrgico para recuperação de MGP, que é uma técnica de dissolução de metais em meio ácido. A partir das dissoluções foram realizadas análises de MEV/EDS, espectroscopia UV-Vis e deposição eletroquímica para verificar a presença dos metais de interesse. As análises realizadas mostraram que os catalisadores utilizados antes da exigência legal não continham MGP em sua composição, já que não foram encontrados traços dos metais na solução resultante do processamento da amostra proveniente de um veículo fabricado em 1998. Em contrapartida, as análises realizadas sobre a solução obtida do processamento de um catalisador retirado de um automóvel com data de fabricação posterior à legislação apresentaram resultados positivos para a presença de MGP. Enquanto os espectros UV-Vis obtidos pela varredura da amostra entre 190nm e 800nm coincidiram com o espectro da varredura do padrão na mesma faixa, os voltamogramas obtidos pelas análises eletroquímicas apresentam picos de deposição e oxidação de hidrogênio em regime de subtensão ( $H_{upd}$ ) que se relacionam com a presença de Pt, mais provavelmente. Além disso, a

alta atividade da superfície para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) após a deposição indicou a presença de MGP. Ainda, a partir das observações a concentração de MGP no final da solução representou uma recuperação de 1,35 gramas de MGP por quilograma de catalisador, sendo, por tanto, satisfatório quanto a recuperação dos metais de interesse.

**Palavras-chave:** Metais do grupo da platina. Recuperação de metais. Catalisadores automotivos.

## ABSTRACT

PIEROTTI, Bruna Raquel Venturini. **Recovery of Platinum group metals from spent automotive catalysts**. 2017. 55 f. Final Paper (Graduation) – Environmental Engineering. Technological University of Paraná. Londrina, 2017.

The platinum group metals (PGM) are largely applied in several industrial cantles, mainly in the fields of electronical components, electrodepositions, catalysts and fine chemistry. However, they are materials that are not so available, even in their main reservoirs. Joining this scarcity to the high demand, we have very expensive elements and natural reservoirs that tend to rarefaction. PGM based catalyst, like the automotive ones, are equipment that preserves the platinum (Pt), palladium (Pd) and/or rhodium (Rh) loads on their structure, even after closing their life-cycles. It makes from the automotive catalysts a huge secondary source of this metals, that can be explored. So, the recycling of the catalysts for recovering the PMG could reduce the cost of this metals, besides save the natural reservoirs and avoid the environmental impacts resulting of its exploration. It's already an accomplished process, and some technics are fully developed. In this work, it was proposed a hydrometallurgical method for the recovery of the PGM, which is a technic of dissolving the metals in acid solution. From the dissolutions, MEV/EDS, UV-Vis spectroscopy, and electrochemical deposition analysis were taken to verify the presence of the interest metals. The analysis showed that the catalysts used before the legal requirement did not contain PGM in its composition, once it was not found any signal of the PGM in the solution resulting from the processing of the sample obtained from a vehicle made in 1998. On the other hand, the analysis on the sample from a vehicle manufactured after the law requirement showed positive results for the presence of PGM. While the UV-Vis spectra obtained by the scanning of the sample between 190nm e 800nm have coincided with the scanning of the standard on the same window, the voltammograms obtained by the electrochemical analysis showed signals of deposition and oxidation of Hupd, that relate to the Pt presence. Therefore, the high activity of the surface for the hydrogen release reaction after the deposition indicates the presence of PGM. Still, from the observations, the concentration of PGM on the final solution represented a recovery of 1,35g of PGM per kg of catalyst, what means it was satisfactory for the recovery of the interest metals.

**Key-words:** Platinum group metals. Metal recovery. Automotive catalysts.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estrutura de catalisadores de oxidação e, após, de catalisadores “dual-bed”, a partir do motor até a saída do escapamento.....	20
<b>Figura 2</b> – Demonstração da eficiência dos metais nobres (Conversion Efficiency (%)) em relação ao ponto estequiométrico da relação ar/combustível (Air/Fuel Ratio) em uma comparação entre carros produzidos em 1986 e em 1990.....	22
<b>Figura 3</b> – Modelo de catalisador de três vias.....	23
<b>Figura 4</b> – Núcleo cerâmico envolto em manta de amortecimento e capa de aço inoxidável.....	24
<b>Figura 5</b> – Fluxograma genérico de processos pirometalúrgicos de recuperação de metais.....	29
<b>Figura 6</b> – Fluxograma genérico de processos hidrometalúrgicos de recuperação de metais.....	30
<b>Figura 7</b> – Fluxograma genérico do processo realizado em laboratório.....	32
<b>Figura 8</b> – Catalisador usado. A: Cerâmica em forma de colmeia (honeycomb); B: Manta de proteção mecânica; C: Invólucro de aço pertencente à estrutura do escapamento.....	33
<b>Figura 9</b> – Catalisador antes de passar pelo processo de calcinação, com presença de carbono depositado.....	34
<b>Figura 10</b> – Catalisador após o processo de calcinação, nota-se mudança de coloração.....	34
<b>Figura 11</b> – Vista do interior da colmeia no início da fragmentação da peça.....	35
<b>Figura 12</b> – Peça fragmentada, pesada e inserida no balão volumétrico de fundo redondo.....	35
<b>Figura 13</b> – Alíquotas retiradas no primeiro ensaio. A: retirada antes do fim do ensaio e adicionada de NaOH; B: retirada ao fim do ensaio e com adição de NaOH; C: retirada antes do fim do ensaio, sem nenhum tratamento; D: retirada ao fim do ensaio e sem nenhum tratamento.....	37
<b>Figura 14</b> – Filtração. A: Bomba a vácuo; B: suporte do filtro; C: papel filtro; D: material precipitado da solução, depositado sobre o filtro.....	37
<b>Figura 15</b> – Sistema utilizado para dissolução.....	38
<b>Figura 16</b> – Solução final sem diluição.....	39
<b>Figura 17</b> – Equipamento para recobrimento com ouro, Sputter Coater EMITECH, K450.....	40
<b>Figura 18</b> – MEV/EDS utilizado para varredura e análise semi-quantitativa.....	40
<b>Figura 19</b> – Solução padrão.....	41
<b>Figura 20</b> – Espectrofotômetro Lambda 25 da Perkin-Elmer utilizado para obtenção dos espectros UV-Vis.....	41
<b>Figura 21</b> – Célula eletroquímica de um compartimento.....	42
<b>Figura 22</b> – Potenciostato 173 (PAR) e rampa de potencial 175 (PAR).....	43
<b>Figura 23</b> – Imagem da superfície da amostra AN, obtida por MEV.....	44
<b>Figura 24</b> – Imagem da superfície da amostra BN, obtida por MEV.....	45
<b>Figura 25</b> – Espectro EDS para amostra AN.....	46
<b>Figura 26</b> – Espectro EDS para amostra BN.....	47
<b>Figura 27</b> – Espectro para amostra diluída 1:15, sem adição do revelador KI.....	48
<b>Figura 28</b> – Espectro da amostra diluída 1:50 comparado ao espectro do padrão diluído 1:15, sem adição de revelador.....	49
<b>Figura 29</b> – Espectro da amostra diluída 1:50 comparada ao espectro do padrão diluído 1:15, ambos adicionados de KI.....	49
<b>Figura 30</b> – Espectros das amostras diluídas a 1:20 e a 1:50, comparadas ao espectro do padrão diluído a 1:15, todas em adição do revelador KI.....	50
<b>Figura 31</b> – Espectro das amostras diluídas 1:20 e 1:50 comparadas com o padrão diluído a 1:15, todos com adição do revelador KI.....	51

<b>Figura 32</b> – Perfil voltamétrico do substrato de grafite em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .....	53
<b>Figura 33</b> – Perfil voltamétrico após deposição catódica de metais presentes na amostra em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . (a) deposição em -400 mV. (b) deposição em -1.0V. ....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
%	Por cento
Ag/AgCl/Kclsat	Prata/Cloreto de Prata/Cloreto de Potássio saturado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio (alumina)
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Cério III
CeO <sub>2</sub>	Óxido de Cério IV
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Gás Carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EDS	Espetroscopia de energia dispersiva de raios X
EFI	Sistema de Injeção Eletrônica
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
G	Gramas
H	Horas
H <sub>2</sub>	Hidrogênio molecular
H <sub>2</sub> (PtCl <sub>6</sub> )*6H <sub>2</sub> O	Solução aquosa de ácido hexacloroplatínico
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HCs	Hidrocarbonetos
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H <sub>upd</sub>	Hidrogênio em regime de subtensão
Ir	Írídio
KI	Iodeto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
LabTec	Laboratório de tecnologias de conversão de energia

LRAC	Laboratório de caracterização de biomassa, recursos analíticos e de calibração
M	Molar
mA	Miliampère
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MEV/EDS	Microscópio eletrônico de varredura acoplado a analisador de energia dispersiva de raios X
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	Cordierita
MgO	Óxido de magnésio
MGP	Metais do grupo da platina
mL	Mililitro
Mn	Manganês
mV	Milivolt
$mVs^{-1}$	Milivolts por segundo
$N_2$	Nitrogênio molecular
NaOH	Hidróxido de sódio
$NH_3$	Amoníaco
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
NMHC	hidrocarbonetos não-metanos
Nox	Óxidos de nitrogênio
Os	Ósmio
OSC	Capacidade de estoque de oxigênio
PCPV	Programa de controle de poluição veicular
Pd	Paládio
$(PdCl_4)^{2-}$	Cloro-paládio
Ppm	Partes por milhão
Pt	Platina
$(PtCl_6)^{2-}$	Cloro-platina
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
Rh	Ródio
$(RhCl_6)^{3-}$	Cloreto de ródio
Ru	Rutênio

SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício (sílica)
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
THC	Hidrocarbonetos totais
TWC	Catalisadores de Três Vias
UK	Reino Unido
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Faixa do ultravioleta e do Visível
V	Volts
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de Zircônio

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVOS .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1 LEGISLAÇÃO SOBRE EMISSÕES VEICULARES .....	17
3.2 CATALISADORES AUTOMOTIVOS .....	18
3.2.1 Catalisadores De Três Vias (TWC) .....	20
3.2.2 Núcleo Cerâmico .....	24
3.2.3 Céria .....	25
3.2.4 Metais Nobres .....	25
3.3 RECICLAGEM DE CATALISADORES .....	27
3.3.1 Métodos Pirometalúrgicos .....	28
3.3.2 Métodos Hidrometalúrgicos .....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
4.1 TRATAMENTO PRÉVIO .....	33
4.2 DISSOLUÇÃO DOS METAIS .....	36
4.2.1 Primeiro Ensaio .....	36
4.2.2 Segundo Ensaio .....	38
4.3 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE .....	39
4.3.1 Primeiro Ensaio .....	39
4.3.2 Segundo Ensaio .....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1 PRIMEIRO ENSAIO .....	44
5.2 SEGUNDO ENSAIO .....	48
5.2.1 Análise Espectrofotométrica .....	48
5.2.2 Análise Eletroquímica .....	52
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	56
REFERÊNCIAS .....	57

## 1 INTRODUÇÃO

A história dos catalisadores automotivos se iniciou na década de 1970, nos Estados Unidos, onde as condições do ar nas grandes cidades começaram a gerar preocupações. Segundo Gandhi, Graham e McCabe (2003), os catalisadores de exaustão são encontrados em quase todos os veículos em circulação nos EUA e esta tendência se estende à maioria dos países, principalmente àqueles com extensa frota automotiva.

As legislações acerca das emissões de gases por automóveis têm ganhado mais espaço e se tornado mais abrangentes e completas ao longo dos anos, muito devido à crescente preocupação das sociedades, inclusive as menos desenvolvidas economicamente, com a qualidade do ambiente e seus efeitos sobre a qualidade de vida. Os catalisadores automotivos tem sido uma ferramenta fundamental na garantia dos padrões de emissões: mesmo um visitante casual em um centro urbano onde estes dispositivos não tenham sido implementados notará rapidamente a diferença na qualidade do ar (SHELEF; MCCABE, 2000).

Os catalisadores empregados em veículos atualmente são da modalidade de três vias (*Three-Way Catalyst – TWC*), e são assim chamados por serem capazes de catalisar simultaneamente reações que neutralizam os três principais poluentes presentes nos gases de exaustão. Nestes catalisadores, são tratados os hidrocarbonetos (HC) e o monóxido de carbono (CO), por oxidação, e os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), por redução (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

As espécies ativas nestes equipamentos são metais nobres, mais especificamente metais do grupo da platina (MGP): a própria platina (Pt), o paládio (Pd) e o ródio (Rh).

Para Batista e Dutra (2013), a escolha destes três metais nobres como material catalítico é resultado, principalmente, dos seguintes fatores: I – Os materiais do grupo da platina (MGP) tem a atividade catalítica necessária para converter poluentes com janela de tempo curtíssima; II – são resistentes ao envenenamento por óxidos de enxofre presentes nos gases; III – são menos propensos (apesar de não totalmente imunes) à inativação pela interação em altas temperaturas com os óxidos de alumínio, cério, etc., que constituem a superfície do filme sobre o qual estão dispersos os componentes catalíticos.

De acordo com Shelef e McCabe (2000), existiam várias preocupações acerca da implementação dos catalisadores nos sistemas de exaustão dos veículos, sendo a principal dela a respeito do alto custo e disponibilidade dos metais do grupo da platina. Assim, a possibilidade de reciclar os catalisadores para recuperar os metais nobres pode mitigar a questão da exploração em larga escala das reservas naturais destas substâncias.

Apesar da quantidade de MGP ser relativamente pequena em cada catalisador (cerca de 4 gramas de MGP para cada quilo do dispositivo), são eles que representam aproximadamente 60% do custo do produto. O alto custo, que pode ser atribuído à baixa disponibilidade em reservas naturais, aliado à possibilidade de se recuperar até 96% dos metais presentes no catalisador, favorecem o desenvolvimento de procedimentos para a reciclagem destes equipamentos (SILVA; SOUZA, 2006).

A recuperação de MGP em catalisadores automotivos já tem sido realizada com sucesso por empresas como Umicore, na Bélgica; Heraeus, na Alemanha; BASF/Engelhard, nos EUA; Johnson Matthey, UK e Nippon/Mitsubishi, no Japão (DONG et al., 2015). Porém, o volume de catalisadores reciclados poderia ser ainda maior. No Brasil não existe empresa que faça essa reciclagem em larga escala. A UMICORE, por exemplo, atua apenas na coleta destes catalisadores no país, mas a recuperação dos metais é feita na Bélgica.

Por tanto, este trabalho propõe aplicar uma metodologia hidrometalúrgica, que se baseia na dissolução de metais em meio ácido, para recuperar os MGP presentes no catalisador e armazená-los na forma de cloro complexos, além de submeter a solução resultante às análises para confirmação da presença dos metais desejados na solução resultante e, conseqüentemente, da eficiência do método.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Recuperar metais do grupo da platina (platina, paládio e ródio) presentes em catalisadores automotivos descartados usando uma metodologia baseada em dissolução em meio ácido.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar a presença de MGP (platina, paládio e ródio) na amostra de catalisador.
- Aplicar metodologia de análise de espectrofotometria, deposição eletroquímica e/ou MEV/EDS (microscopia eletrônica de varredura acoplada com analisador de energia dispersiva) para determinação de platina ou outros metais do mesmo grupo na solução resultante.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 LEGISLAÇÃO SOBRE EMISSÕES VEICULARES

A legislação brasileira, através do Decreto Federal nº 6.514 de 22 de julho de 2008, determina, pelo Art. 61 do referido decreto, que estão sujeitos às sanções previstas na mesma lei “*aqueles que causarem poluição de qualquer natureza em níveis tais que provoquem prejuízo à saúde humana, bem como mortandade de animais ou destruição da biodiversidade*”. O Art. 65 deste mesmo decreto estabelece a ilegalidade que incorre o fabricante de veículo automotor que desobedece aos limites de emissões previstos, que também estão previstos em legislação. No Art. 71 está prevista a sanção para aqueles que modificarem os veículos de modo a causar alterações nas emissões e em seus níveis, tornando-as dissonantes com os limites previstos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) instituído pela Lei 6.938/81, estabelece por meio de sua Resolução nº 418 de 25 de novembro de 2009 que a elaboração do Plano de Controle de Poluição Veicular (PCPV), bem como a responsabilidade da fiscalização dos níveis de emissões atmosféricas pelos veículos automotores, deve ser dos órgãos estaduais. Além disso, estão contidos no ANEXO I desta resolução os níveis de emissão tolerados de acordo com o ano de fabricação e o combustível utilizado pelo veículo. No Anexo I da referida resolução constam as tabelas com os limites previstos para o monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HCs). Na Resolução CONAMA 415 de 24 de setembro de 2009 temos estabelecidos os limites de emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais e não metano (THC e NMHC, respectivamente), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) além de aldeídos e material particulado, para veículos leves e pesados, de acordo com o que temos disposto na Tabela 1.

Assim, entende-se que a legislação prevê que, enquanto não são obtidos motores e combustíveis tão eficientes quanto o necessário para que estes subprodutos não sejam gerados, ou que sejam gerados em níveis abaixo do limite permitido, os veículos movidos à combustão interna sejam equipados com dispositivos capazes de tratar os poluentes gerados.

Atualmente, temos como solução para o tratamento do CO, HCs e NO<sub>x</sub>, simultaneamente, os Catalisadores de Três Vias (*Three-Way Catalysts – TWC*).

Tabela 1 - Limites legais de emissão de poluentes.

<b>POLUENTE</b>	<b>VEÍCULO COM MASSA ≤ 1.700kg</b>	<b>VEÍCULO COM MASSA &gt; 1.700kg</b>
<b>Monóxido de Carbono (CO)</b>	1,30 g/km	2,00 g/km
<b>Hidrocarbonetos Totais (THC) apenas para veículos a gás natural</b>	0,30 g/km	0,50 g/km
<b>Hidrocarbonetos Não Metano (NMHC)</b>	0,05 g/km	0,06 g/km
<b>Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>) para ciclo Otto</b>	0,08 g/km	0,25 g/km
<b>Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>) para ciclo Diesel</b>	0,08 g/km	0,35 g/km
<b>Aldeídos Totais (CHO) para ciclo Otto</b>	0,02 g/km	0,03 g/km
<b>Material Particulado (MP) para ciclo Diesel</b>	0,03 g/km	0,04 g/km
<b>Monóxido de Carbono (CO) em marcha lenta para ciclo Otto</b>	0,2% em volume	0,2% em volume

FONTE: IBAMA, 1998.

### 3.2 CATALISADORES AUTOMOTIVOS

Os catalisadores de exaustão estão presentes em quase todos os carros de passeio, caminhões leves e médios atualmente em circulação na maioria dos países com extensa frota de veículos (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003). Este fato se deve às normas de emissões de poluentes por fontes difusas que se tornam mais rígidas conforme aumenta a preocupação da sociedade com a qualidade do ambiente e seus efeitos sobre a qualidade de vida (SHELEF; MCCABE, 2000).

Equipamentos para catalise automotiva devem funcionar em baixa temperatura (*cold-start*) e tolerar temperaturas do meio que podem chegar a 1000°C, resistir ao envenenamento (principalmente por substâncias sulfurosas), bem como ao fluxo pulsado de gases e várias vibrações mecânicas (TWIGG, 2007). Sua função final é a neutralização de gases tóxicos provenientes da combustão incompleta, produzindo gases menos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

Vários materiais foram cogitados para atuarem nestes catalisadores e, por fim, apesar do alto custo dos metais do grupo da platina (MGP), as primeiras gerações de catalisadores de oxidação continham uma combinação de platina (Pt) e paládio (Pd) numa razão entre 2,5:1 e 5:1 (cerca de 0,05% de metais preciosos totais suportados em alumina) e operavam numa faixa de temperatura de 250°C a 600°C (RANGEL; CARVALHO, 2003).

A estrutura dos catalisadores automotivos é, geralmente, formada por um monólito cerâmico com núcleo tipo colmeia (*HoneyComb*) ou cerâmica porosa, sendo a primeira mais comumente empregada em carros. Segundo Twigg (2007), esses monólitos são feitos de cordierita, que possui um coeficiente de dilatação térmica excepcionalmente baixo, para prevenir fraturas quando são submetidas ao estresse térmico.

Os primeiros catalisadores empregados em veículos automotivos foram adaptados dos catalisadores da indústria de processos químicos e só eram capazes de catalisar as reações de oxidação (TWIGG, 2007). Nesse caso, é injetado ar na saída dos gases de exaustão do motor para prover o oxigênio usado nas reações de oxidação dos hidrocarbonetos (HCs) e monóxido de carbono (CO), que acontecem sobre catalisadores de paládio (Pd) ou platina (Pt).

Quando o processo de redução do NO<sub>x</sub> também passou a ser requerido, propôs-se um sistema com dois leitos (*dual-bed*), sendo que o primeiro reduziria NO<sub>x</sub> e o segundo oxidaria HC e CO, com injeção de ar entre os leitos. Neste tempo, o Rh foi o metal escolhido para o controle de NO<sub>x</sub>, por apresentar alta atividade, baixa volatilidade e ser seletivo o suficiente para evitar a formação de amoníaco (NH<sub>3</sub>). A formação de NH<sub>3</sub> não seria uma opção principalmente porque, ao passar pelo segundo leito (de oxidação), observar-se-ia a conversão de NH<sub>3</sub> novamente a NO<sub>x</sub>. (TWIGG, 2007).

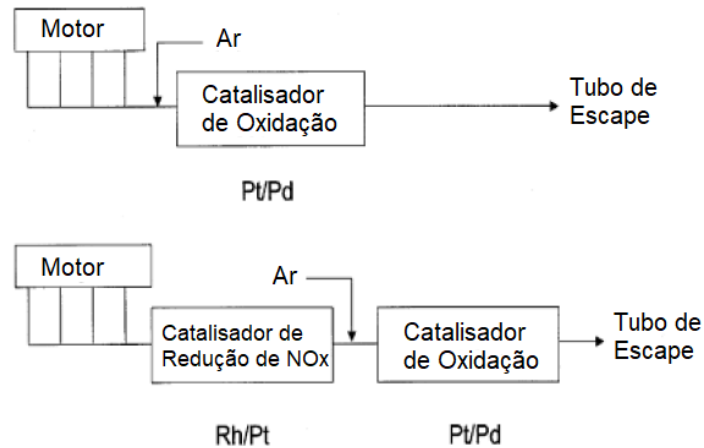
Segundo Batista e Dutra (2013), os dispositivos presentes em veículos comercializados no Brasil atualmente são os catalisadores de três vias (*Three-way Catalyst – TWC*), que podem reduzir a emissão veicular de gases nocivos em até 90%. São chamados catalisadores de *três vias* por catalisarem três tipos de reações simultaneamente: oxidação do monóxido de carbono (CO), oxidação de hidrocarbonetos (HC) e redução de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

### 3.2.1 Catalisadores De Três Vias (TWC)

Os catalisadores empregados na maioria dos veículos automotores em circulação no Brasil atualmente são capazes de catalisar reações que neutralizam três dos principais poluentes gerados como produtos da combustão interna dos motores: a oxidação dos hidrocarbonetos (HCs) e monóxido de carbono (CO), e a redução dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Estes gases são nocivos à saúde humana e ao meio ambiente e, por tanto, sua emissão está submetida a controle legal.

Nas primeiras tentativas de criar um sistema capaz de catalisar as três reações, foi proposto um modelo *dual-bed* (dois leitos). Neste modelo, para que ocorra a oxidação do CO e HCs, é injetado ar após a saída dos gases do motor, provendo oxigênio suficiente para que ocorra a reação. Como o NO<sub>x</sub> só pode ser convertido em uma substância menos nociva por um processo de redução, temos uma etapa anterior à injeção de ar, quando o meio ainda é rico em gases de exaustão (TWIGG, 2007). Este sistema pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1** - Estrutura de catalisadores de oxidação e, após, de catalisadores “*dual-bed*”, a partir do motor até a saída do escapamento.



Fonte: TWIGG, 2007.

As limitações deste modelo e os avanços tecnológicos nas áreas de combustíveis e de controle ar-combustível levaram ao desenvolvimento de um sistema capaz de conduzir as três reações simultaneamente, os chamados catalisadores de três vias (*Three-Way Catalyst - TWC*), em formulações que empregavam Pt, Pd ou Rh como espécie ativa.

A respeito das condições que viabilizaram os catalisadores de três vias, Twigg (2007) diz que:

O bom funcionamento dos catalisadores de três vias dependia de três fatores, principalmente:

I – Sistema de Injeção Eletrônica (*Electronical Fuel Injection – EFI*) de combustível, para que as quantidades de combustível sejam calibradas de modo a prover condições estequiométricas da mistura ar/combustível;

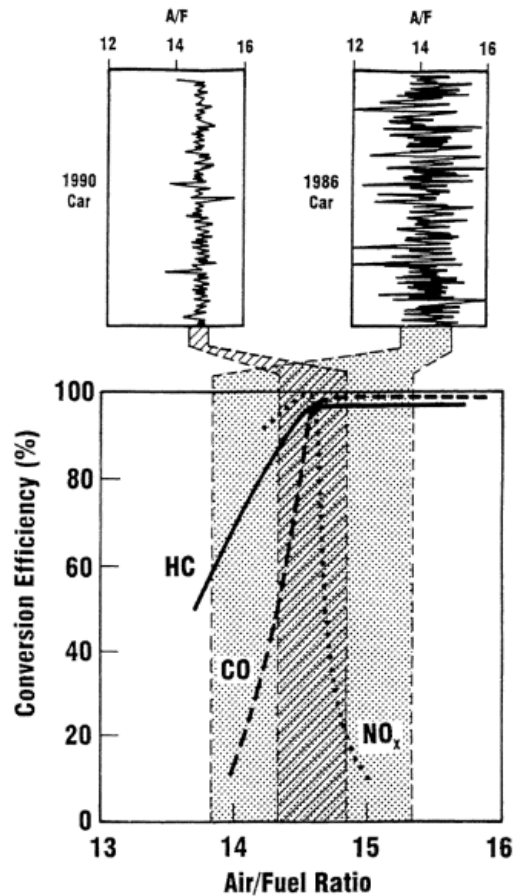
II – Um sensor de oxigênio no escapamento que transmita um sinal elétrico indicando se o motor está trabalhando com excesso ou déficit de ar (*rich or lean*);

III – Um microprocessador para controlar os feedbacks dos sensores de oxigênio e determinar a quantidade de combustível a ser injetada sob as condições específicas para manter a exaustão do gás próximo ao ponto estequiométrico.

Por isso, a evolução dos catalisadores e do tratamento de gases provenientes de motores de combustão interna propriamente dita está intimamente ligada aos avanços tecnológicos na área dos combustíveis e dos micro controladores para automóveis (TWIGG, 2007).

Gandhi, Graham e McCabe (2003) dizem que é importante reconhecer que grande parte dos avanços nas tecnologias de catalisadores vieram como resposta aos avanços nas áreas de estratégia de *cold-start* e *hardware* de controle ar-combustível, além das mudanças na química dos combustíveis. Na Figura 2 é possível observar a faixa de trabalho da relação ar-combustível de veículos com e sem a tecnologia de controle em contraposição aos pontos ótimos de operação dos metais nobres empregados nos catalisadores.

**Figura 2** - Demonstração da eficiência dos metais nobres (*Conversion Efficiency (%)*) em relação ao ponto estequiométrico da relação ar/combustível (*Air/Fuel Ratio*) em uma comparação entre carros produzidos em 1986 e em 1990.



Fonte: GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003.

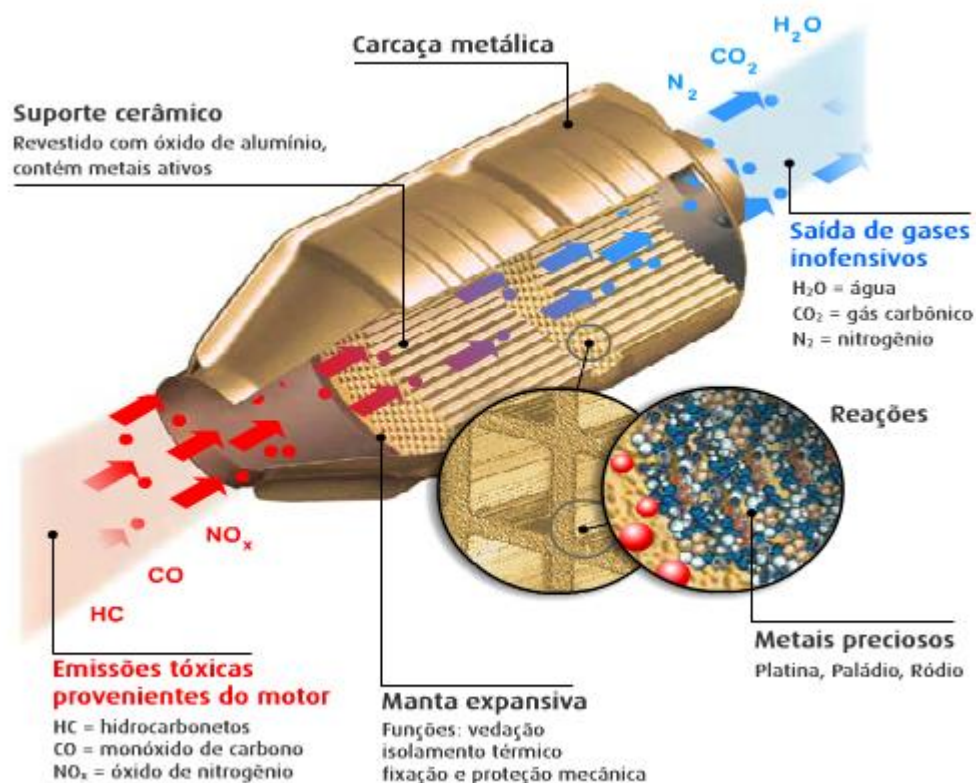
Para Gandhi, Graham e McCabe, (2003), a formulação dos primeiros TWCs eram relativamente simples: Pt e Rh dispersos em uma razão mássica de 5:1 sobre um monólito de cordierita revestido em alumina e com adição de cério para estoque de oxigênio. O Pd, nesse caso, apesar de apresentar menor custo e maior disponibilidade, não era muito empregado devido à sua suscetibilidade ao envenenamento por chumbo e enxofre ser maior que a da Pt. As exigências acerca da eliminação do chumbo em combustíveis, por outro lado, possibilitaram o uso deste metal em catalisadores automotivos.

Outra desvantagem deste sistema é a desativação do Rh por interagir com alumina em temperaturas acima de 600°C. Uma estratégia para combater este inconveniente foi a aplicação de cério em excesso, evitando o contato do Rh com a alumina. No entanto, as interações do Rh com o cério, em altas temperaturas, também o desativam. Assim, a tendência atual é usar outros óxidos (como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>) em substituição a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma mistura de óxidos de cério e zircônia para estabilizar

termicamente o cério e garantir o estoque de oxigênio (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

Os catalisadores estão posicionados no sistema de escapamento do veículo, após o coletor de gases e próximo à saída do motor. Os metais catalíticos estão dispersos no núcleo cerâmico, que se encontra envolto por uma manta de isolamento térmico e proteção mecânica, e alocado no interior da estrutura metálica do sistema de escapamento (Figura 3).

Figura 3 - Modelo de catalisador de três vias.

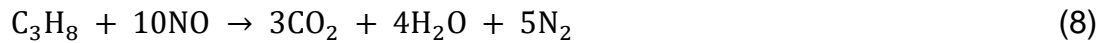
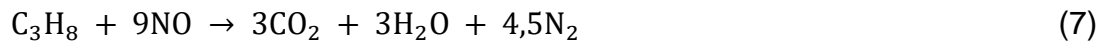
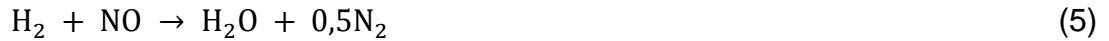


Fonte: UMICORE, [s.d.]

As reações globais que acontecem na superfície do catalisador, segundo Twigg (2007), são as reações de oxidação (1)-(4), as reações de redução (5)-(8) e a reação reversível de tomada e liberação de oxigênio (9).





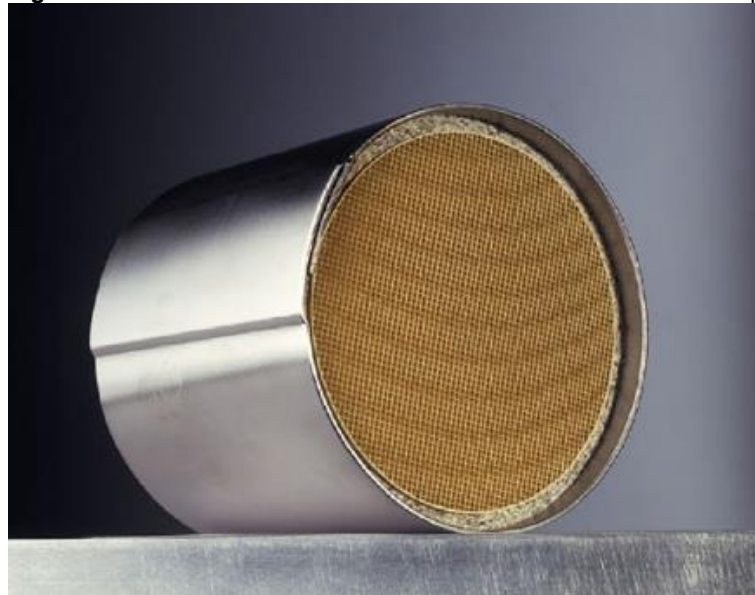


### 3.2.2 Núcleo Cerâmico

As estruturas utilizadas atualmente como substrato para catalisadores automotivos são, predominantemente, monólitos cerâmicos de cordierita em formato semelhante ao de uma colmeia (*HoneyComb*) (Figura 4). Para esta aplicação, a cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) foi o mineral escolhido devido ao seu baixo coeficiente de dilatação térmica e boa resistência ao choque térmico.

Segundo o banco de dados da UNESP, a cordierita é um mineral formado por metamorfismo, de fórmula  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  e composição na proporção de 14% óxido de magnésio (MgO), 35% de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 51% de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), aproximadamente.

**Figura 4** - Núcleo cerâmico envolto em manta de amortecimento e capa de aço inoxidável.



Fonte: Twigg, 2007.

Este substrato é revestido com alumina, que será o suporte para o catalisador, e óxido de cério, para o estoque de oxigênio. Sobre esta estrutura estão dispersos os metais catalíticos (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

### 3.2.3 Céria

Céria é o nome comum dado ao óxido de cério. Este composto pode se apresentar na forma óxido de cério IV ( $\text{CeO}_2$ ) ou óxido de cério III ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), sendo a primeira mais estável em condição ambiente padrão.

Como as reações de oxidação realizadas no catalisador de três vias necessitam de oxigênio, o óxido de cério é adicionado para fazer a reserva de oxigênio. Devido à interação do Rh com o óxido de cério, atualmente usa-se preferencialmente óxidos mistos de cério e zircônia (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

O óxido de cério foi incorporado às formulações dos TWC por sua propriedade de absorver oxigênio em condições de déficit de gases de exaustão (*lean*) e liberar oxigênio quando em excesso de gases de exaustão (*rich*), como exemplificado nas Equações 10 e 11.



A capacidade de estoque de oxigênio (*oxygen storage capacity – OSC*) está diretamente relacionada com a quantidade de céria presente no catalisador.

### 3.2.4 Metais Nobres

Os metais nobres são vários elementos metálicos que tem como característica uma ótima resistência à oxidação, mesmo em altas temperaturas. Quanto maior a “nobreza” do material, menos estável a oxidação. Não é um grupo estritamente definido, no entanto, mais comumente diz-se que são metais nobres o rutênio, ródio,

paládio, prata, irídio, platina e ouro. Estes metais, devido às suas peculiares propriedades físicas, são amplamente empregados na indústria de componentes eletrônicos, em eletrodeposições, no preparo de catalisadores e na síntese de produtos químicos (AFONSO et al., 2003).

Dentro deste grupo, temos os metais do grupo da platina (MGP), que inclui a platina (Pt), o paládio (Pd), o ródio (Rh), o rutênio (Ru), o irídio (Ir) e o ósmio (Os). Estes metais são amplamente empregados em diversos segmentos da indústria devido às suas propriedades como: atividade catalítica, inércia química, resistência à corrosão e estabilidade termoelétrica. Destaca-se que alguns destes metais (Pt, Pd e Rh) são industrialmente empregados como espécie ativa em catalisadores (DONG et al., 2015).

Existem vários tipos de catalisadores baseados em MGP, como demonstrado na Tabela 2.

Segundo Dong et al., (2015), os depósitos mundiais de MGP são limitados, sendo que os principais estão localizados na África do Sul, em Montana/Estados Unidos, Ontário/Canadá e na Rússia. Os MGP são naturalmente encontrados em associação com metais de base (óxidos de Ni, Cu, Co, Mn e a liga Cu/Cr), e estão presentes no mineral em uma proporção de 2 a 10 gramas por tonelada.

Gandhi, Graham e McCabe (2003) destacam que a maior parte das pesquisas iniciais acerca dos catalisadores automotivos se voltaram aos metais de base devido principalmente à preocupação com custos e disponibilidade dos metais nobres. No entanto, logo se tornou aparente que os metais de base não supriam a necessidade de reatividade, durabilidade e resistência térmica requeridas para aplicação em automóveis. Portanto, iniciou-se as pesquisas com metais nobres, reconhecendo sua excelente estabilidade térmica, a baixa tendência (comparada a dos metais de base) de reagir com os materiais de suporte, e a capacidade de processar correntes de gás com concentrações de enxofre acima de 1000 ppm sem sofrerem envenenamento. Dentre os metais nobres, os metais do grupo da platina (MGP) foram os que apresentaram melhor atividade catalítica. No entanto, Rutênio (Ru), Irídio (Ir) e Ósmio (Os), por formarem óxidos voláteis, foram descartados e a Platina (Pt) e o Paládio (Pd) se tornaram as escolhas óbvias para esta aplicação, principalmente considerando que o Ródio (Rh) apresentava baixa atividade em condições de oxidação (GANDHI; GRAHAM; MCCABE, 2003).

Tabela 2 - Modelos de catalisadores e suas aplicações.

Campo		Suporte	MGP	Qtd de MGP (%)	Vida útil (anos)
Refino de óleo	Reforma	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt; Pt/Re, Pt/Ir	0,02-1	1-12
	Isomerização	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolita	Pt; Pt/Pd		
	Hydrocraqueamento	SiO <sub>2</sub> , zeolita	Pd; Pt		
	Gás para líquido	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	Co + (Pt; Pd; Ru; Re)		
Química fina	Hydrogenação	Carvão ativado	Pd; Pd/Pt Ru; Rh; Ir	0,5-10	0,1-0,5
Automotivo	Catalisadores	Monólito de cordierita ou Monólito metálico	Pt/Rh Pt-Pd-Rh Pt	0,1-0,5	>10
	Filtro para partículas de diesel	SiC ou cordierita	Pt/Pd		

Fonte: DONG et al., 2015 – Adaptado.

Quando o processo de redução do NO<sub>x</sub> também passou a ser requerido, o Rh foi o metal empregado, por apresentar alta atividade em condições de redução, baixa volatilidade e seletividade razoável para evitar formação de NH<sub>3</sub> (TWIGG, 2007).

### 3.3 RECICLAGEM DE CATALISADORES

A demanda por MGP tem crescido mundialmente, como demonstra a Tabela 3. Pode-se perceber que para todos os metais do grupo da platina apresentados as demandas bruta e líquida são superiores à oferta. Assim, devido às fontes minerais

limitadas, recuperar MGP de fontes secundárias se tornará cada vez mais importante (DONG et al., 2015).

**Tabela 3 - Demanda e oferta dos principais metais do grupo da platina aplicados em catalisadores.**

	<b>Pt</b>	<b>Pd</b>	<b>Rh</b>
<b>Oferta total (ton)</b>	178,5	200,0	22,4
<b>Demanda bruta (ton)</b>	261,9	299,5	31,6
<b>Reciclagem total (ton)</b>	64,5	76,5	8,7
<b>Demanda líquida total (ton)</b>	197,4	223,0	22,9

Fonte: DONG et al., 2015 – Adaptado.

Segundo a empresa Johnson Matthey, em 2012 a demanda bruta de Pt, Pd e Rh para a catalise automotiva, especificamente, foi de 97,2 toneladas (mais de 44% da demanda bruta de Pt), 216,8 toneladas (72% da demanda bruta de Pd) e 24,9 toneladas (78% da demanda bruta de Rh), respectivamente. É estimado que a geração de catalisadores exauridos por ano seja de 20.000 a 30.000 toneladas, o que contém aproximadamente 25 a 40 toneladas de MGP. Isto deve fazer com que os catalisadores automotivos exauridos se tornem o principal alvo no ramo de fontes secundárias destes materiais.

A determinação da carga de MGP no catalisador é de extrema importância para analisar a viabilidade da reciclagem. Além disso, a escolha da técnica mais eficiente para o processo de reciclagem depende dessa dosagem, além da caracterização do suporte e de outros metais presentes no catalisador exaurido (DONG et al., 2015).

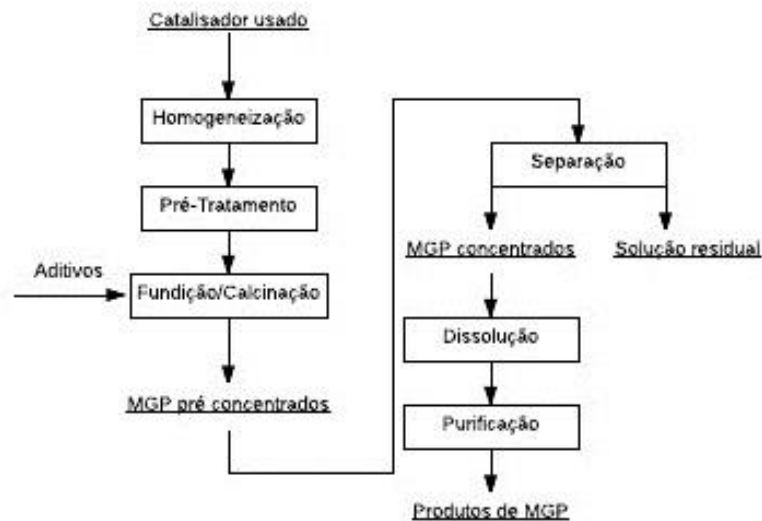
A recuperação de MGP de catalisadores automotivos exauridos passa por cinco etapas básicas: 1- homogeneização/amostragem; 2- pré-concentração; 3- dissolução; 4- isolamento do metal; 5- purificação, sendo que os principais métodos para recuperação de MGP em catalisadores são divididos em processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos (DONG et al., 2015).

### 3.3.1 Métodos Pirometalúrgicos

O método pirometalúrgico (Figura 5) é um procedimento de concentração dos MGP. Estes são enriquecidos na fase metálica ou convertidos a compostos que

possam ser mais facilmente tratados e, então, são encaminhados à tecnologia de refinamento para recuperação dos metais. Estes métodos apresentam um alto consumo de energia para operar, por isso são indicados à produção industrial em larga escala (DONG et al., 2015).

**Figura 5** - Fluxograma genérico de processos pirometalúrgicos de recuperação de metais.



**Fonte:** DONG et al., 2015. – Adaptado.

### 3.3.2 Métodos Hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos consistem na recuperação de MGP pela dissolução em soluções ácidas e na presença de agentes oxidantes. Várias metodologias para esta dissolução são apresentadas pela literatura, envolvendo reagentes diferentes, como ácido clorídrico combinado com agentes oxidantes ou ácido fluorídrico combinado com agentes oxidantes, mas seguindo o fluxograma básico apresentado na Figura 6.

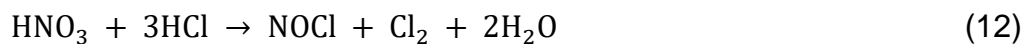
**Figura 6** - Fluxograma genérico de processos hidrometalúrgicos de recuperação de metais.



**Fonte:** DONG et al., 2015. – Adaptado.

O processo avaliado será baseado na lixiviação dos MGP em ácido clorídrico (HCl) combinado a ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) como agente oxidante.

A solução de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), na proporção de 3:1, usada para a dissolução dos MGP é comumente conhecida como água régia (Equações 12-14), justamente por sua capacidade de atacar metais nobres. É um líquido a temperatura ambiente, e é altamente corrosivo.

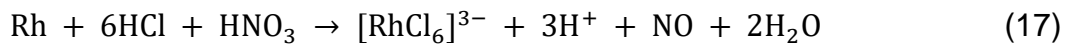
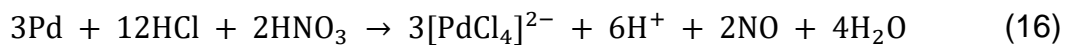
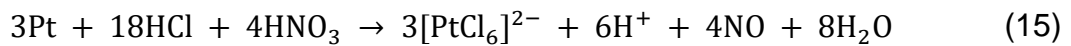


O processo hidrometalúrgico por dissolução em água régia depende do tratamento prévio para remoção de substâncias orgânicas e carbono depositado na superfície, já que esses materiais podem reduzir a eficiência de lixiviação dos metais nobres (DONG et al., 2015). Existem vários estudos a respeito de métodos de pré

tratamento, que envolvem etapas como moagem fina, calcinação, redução e lixiviação por pressão (DONG et al., 2015).

A reação acontece na solução a quente, como indicado pelo estudo de Bolinski and Distin (1992 apud DONG et al., 2015), que aponta o uso de uma solução fervente de HNO<sub>3</sub> e HCl e uma recuperação de 95% e 82% de Pt e Rh, respectivamente.

Segundo Dong et al. (2015), neste sistema, o cloro proporciona um alto potencial de oxidação e uma alta concentração ao íon cloreto, ocasionando a formação de cloro-complexos com os MGP, como indicado nas equações de 15 a 17, como [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> e [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.



O método de lixiviação dos MGP tem sido amplamente empregado devido ao seu baixo custo, no entanto devem ser levadas em conta sua relativa baixa taxa de recuperação e a produção de resíduos potencialmente poluentes e de difícil tratamento (DONG et al., 2015).



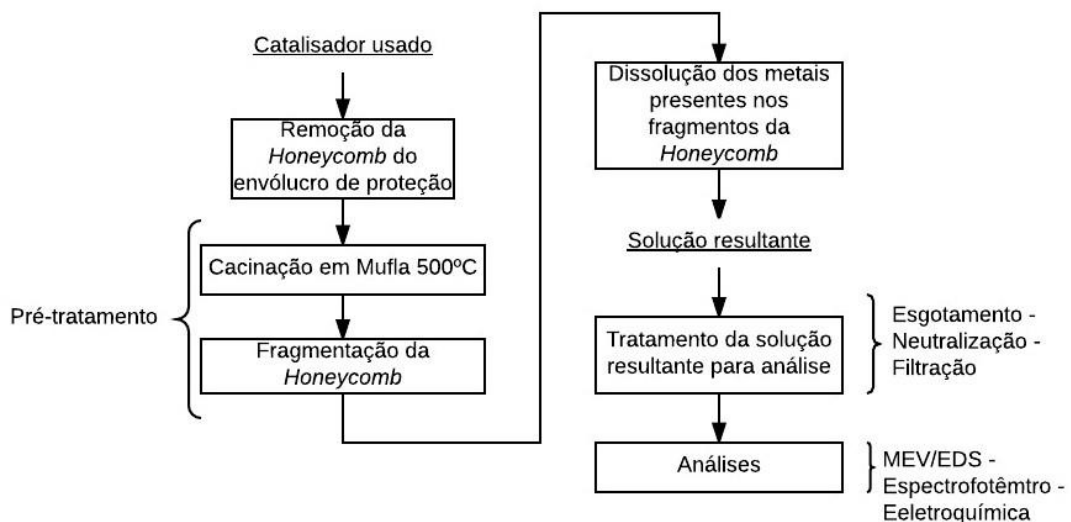
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos de tratamento prévio e dissolução dos metais foram realizados no Laboratório de tecnologias de conversão de energia (LabTec) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Londrina. As análises MEV/EDS foram realizadas no laboratório de Caracterização de Biomassa, recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Os espectros UV-Vis foram obtidos no equipamento espectrofotômetro Lambda 25 (Perkin-Elmer) do laboratório de cromatografia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Londrina e as análises eletroquímicas foram realizadas no laboratório de eletroquímica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Londrina.

Ambos ensaios foram realizados seguindo revisões das metodologias disponíveis na bibliografia e seguindo, de forma geral, o fluxograma apresentado na Figura 7.

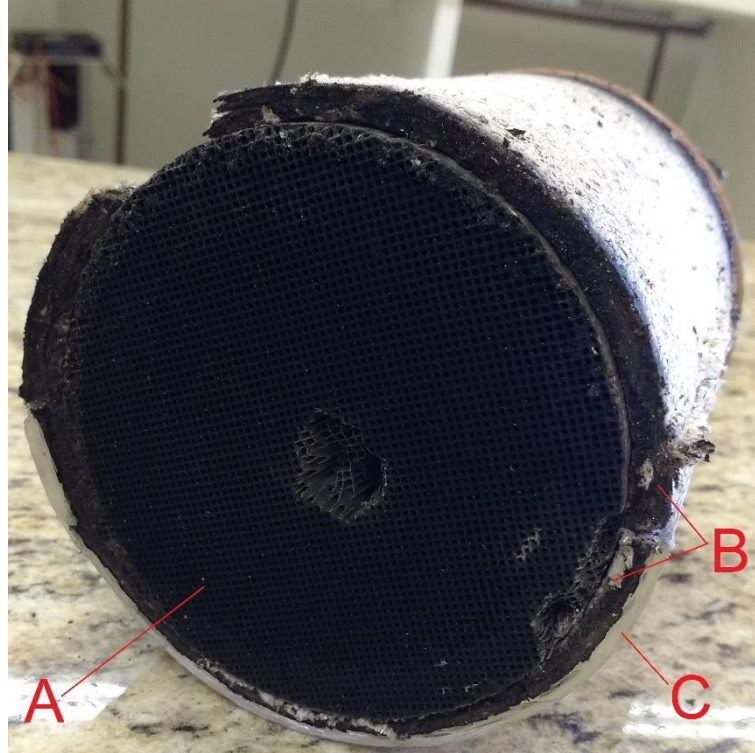
**Figura 7** - Fluxograma genérico do processo realizado em laboratório.



**Fonte:** Autoria própria.

As amostras utilizadas nos processamentos (Figura 8) foram diretamente retiradas de sistemas de escape de veículos e não estavam mais em uso.

**Figura 8** – Catalisador usado. A: Cerâmica em forma de colmeia (honeycomb); B: Manta de proteção mecânica; C: Invólucro de aço pertencente à estrutura do escapamento.



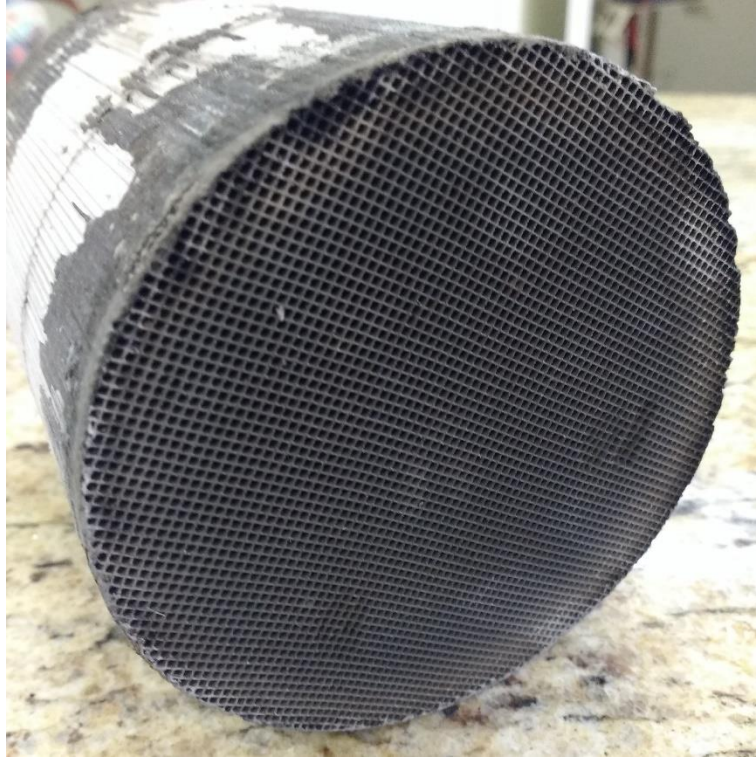
Fonte: Autoria própria.

#### 4.1 TRATAMENTO PRÉVIO

O catalisador exaurido foi submetido à calcinação em forno mufla (500°C), para a eliminação do carbono depositado e da umidade, como mostram os resultados visuais apresentados nas Figuras 9 e 10. É importante lembrar que, como disse Dong et al. (2015), a presença destas substâncias inertes pode reduzir a eficiência de lixiviação dos MGP.

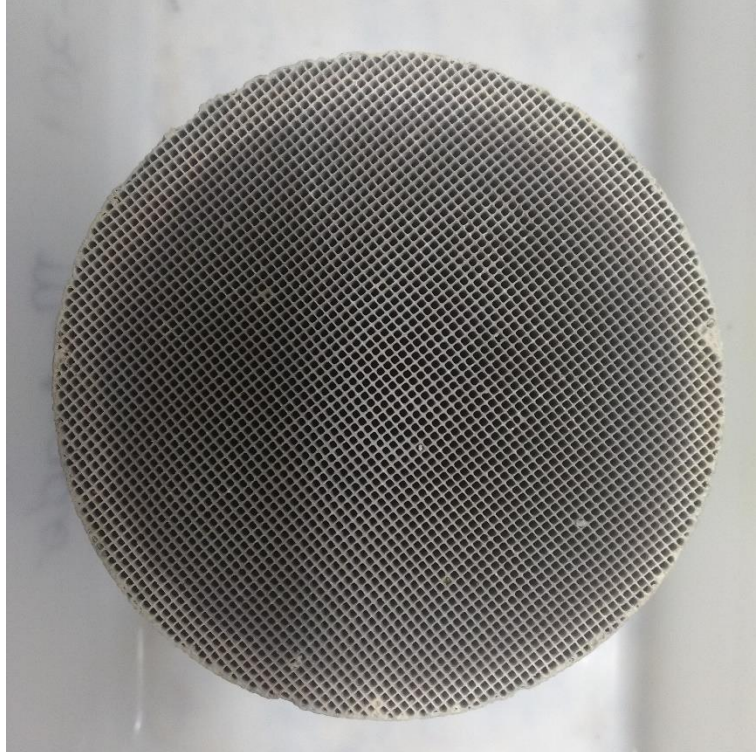
Então, foi realizada a fragmentação da peça (Figura 11), apenas para inserção no balão de fundo redondo onde foi realizado o ensaio (Figura 12). Salientando que a fragmentação, neste caso, não contribuiu significativamente para o aumento da superfície de contato, já que uma das características da estrutura em colmeia é, justamente, um altíssimo índice de vazios.

**Figura 9** - Catalisador antes de passar pelo processo de calcinação, com presença de carbono depositado.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 10** - Catalisador após o processo de calcinação, nota-se mudança de coloração.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 11** - Vista do interior da colmeia no início da fragmentação da peça.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 12** - Peça fragmentada, pesada e inserida no balão volumétrico de fundo redondo.



Fonte: Autoria própria.



## 4.2 DISSOLUÇÃO DOS METAIS

### 4.2.1 Primeiro Ensaio

O primeiro ensaio foi realizado sobre uma amostra proveniente de um catalisador retirado de um veículo Modelo A, 1998.

Procedeu-se a extração dos metais pela diluição dos mesmos (método hidrometalúrgico) em solução ácida de água régia (ácido clorídrico concentrado e ácido nítrico concentrado, na proporção de 3:1). Este procedimento foi realizado em duplicata, gerando as amostras A e B.

Uma amostra de aproximadamente 100g de catalisador ficou exposta à solução ácida, com volume inicial de 300mL, em alta temperatura não controlada por 4h. O processo ocorreu em balão volumétrico de fundo redondo de 500mL sobre manta de aquecimento e em capela ao longo de todo o período. Para amenizar os efeitos dos gases gerados no processo, estes foram direcionados por meio de mangueiras de silicone a uma solução 5M de hidróxido de potássio (KOH), em um lavador de gases adaptado.

Após a diluição, os fragmentos da cerâmica do catalisador foram separados da solução. A solução resultante foi avolumada com acréscimo de HCl (concentrado) até que a nuvem de coloração castanho formada por vapor de  $\text{HNO}_3$  não fosse mais observada, indicando que o mesmo havia sido esgotado. Foram recolhidas alíquotas da solução ao longo do processo, sempre duas amostras com mesmo volume de 1mL e a uma delas era adicionado NaOH 5M para que ocorresse a precipitação dos metais (Figura 13). Por fim, as soluções precipitadas foram filtradas, com ajuda de uma bomba a vácuo, e o material depositado sobre o filtro foi preparado para análise (Figura14).

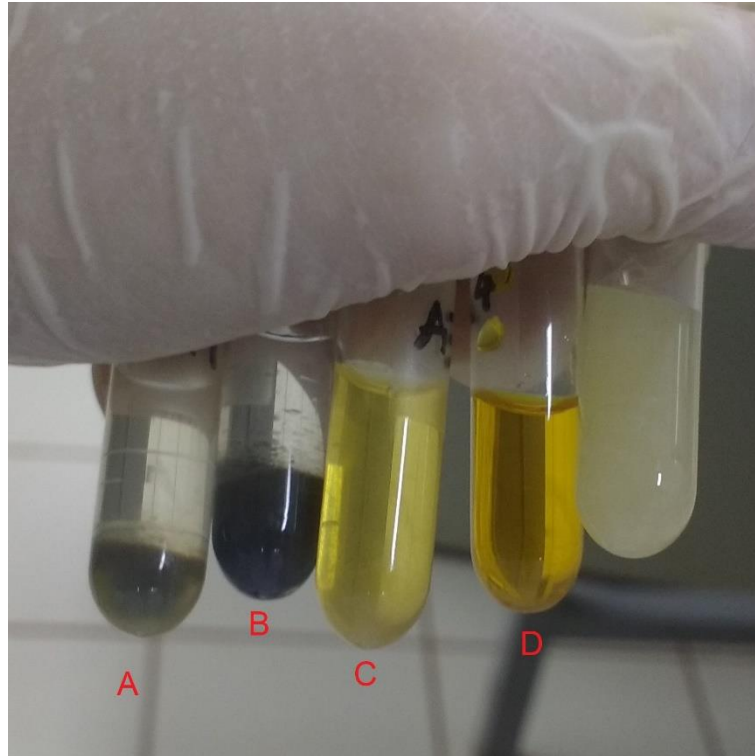
**Tabela 4 - Descritivo das alíquotas retiradas ao longo do primeiro ensaio.**

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
A	Alíquota no tempo $t_1$ com adição de NaOH
B	Alíquota no tempo $t_2$ com adição de NaOH
C	Alíquota no tempo $t_1$ sem adição de NaOH
D	Alíquota no tempo $t_2$ sem adição de NaOH

**Fonte:** Autoria própria.

A solução final obtida da diluição, após a separação dos fragmentos de cerâmica e do esgotamento do ácido nítrico, foi armazenada em balão de vidro. A solução apresentou coloração escura em tom castanho.

**Figura 13** - Alíquotas retiradas no primeiro ensaio. A: retirada antes do fim do ensaio e adicionada de NaOH; B: retirada ao fim do ensaio e com adição de NaOH; C: retirada antes do fim do ensaio, sem nenhum tratamento; D: retirada ao fim do ensaio e sem nenhum tratamento.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 14** – Filtração. A: Bomba a vácuo; B: suporte do filtro; C: papel filtro; D: material precipitado da solução, depositado sobre o filtro.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 Segundo Ensaio

Para o segundo ensaio utilizamos uma amostra de catalisador proveniente de um veículo Modelo B, 2006.

A extração dos MGP foi feita por método hidrometalúrgico, baseado na dissolução dos metais presentes na amostra em solução ácida de água régia: ácido clorídrico concentrado, adicionado de ácido nítrico concentrado em uma mistura 3:1. O processo foi realizado em capela, em balão de fundo redondo de 500mL sobre manta de aquecimento, respeitando a temperatura máxima de 70°C, aproximadamente.

Como alternativa para o tratamento dos vapores ácidos gerados no processo, adaptamos uma espécie de lavador de gases, em um sistema que obrigava os gases expelidos no processo a passarem por um *trapp* em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5M (Figura 15).

O processo foi realizado sobre aproximadamente 100g da amostra de catalisador, com um volume inicial de 300mL de solução ácida e por um período de 2,5h, ao fim do qual os fragmentos da cerâmica foram retirados do sistema para que a solução resultante fosse esgotada e avolumada.

**Figura 15** - Sistema utilizado para dissolução.



**Fonte:** Autoria própria.

Após a separação da solução e dos fragmentos de catalisador, a solução voltou para a manta de aquecimento e foi acrescida de ácido clorídrico concentrado, para a total remoção do excesso de ácido nítrico. Esta etapa foi repetida até que não fosse mais possível visualizar a nuvem de coloração castanho característica do vapor de ácido nítrico. Assim, obteve-se uma solução resultante de coloração amarela que foi armazenada em balão volumétrico (Figura16).

**Figura 16** - Solução final sem diluição.



**Fonte:** Autoria própria.

### 4.3 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

#### 4.3.1 Primeiro Ensaio

As amostras preparadas com o precipitado das alíquotas passaram por recobrimento com ouro, como apresentado na Figura 17, no equipamento Sputter Coater EMITECH, K450 (Kent, Reino Unido) para posterior análise em Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS), da LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra), que consta na Figura 18.

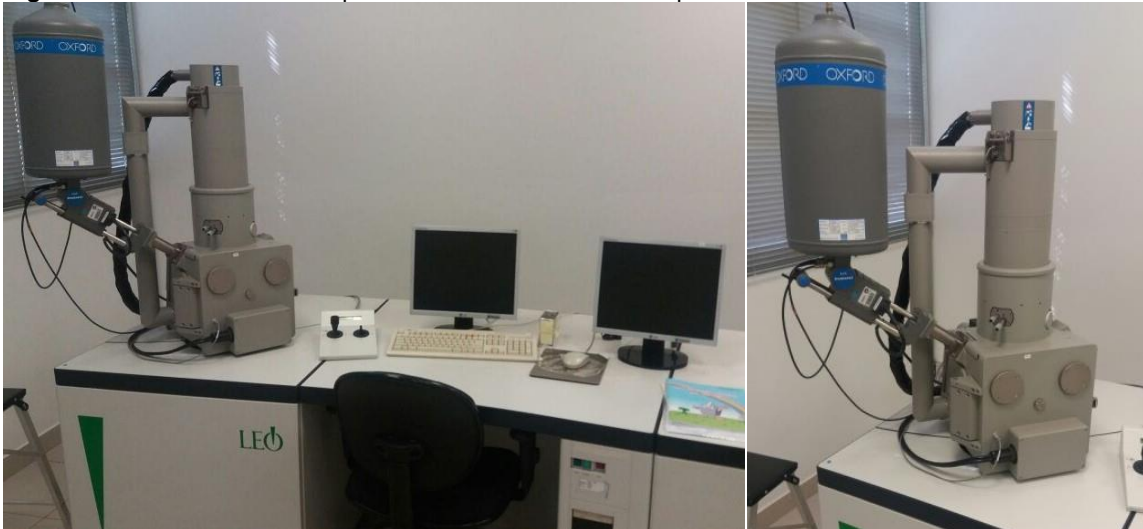


**Figura 17** – Equipamento para recobrimento com ouro, Sputter Coater EMITECH, K450.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 18** - MEV/EDS utilizado para varredura e análise semi-quantitativa.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.2 Segundo Ensaio

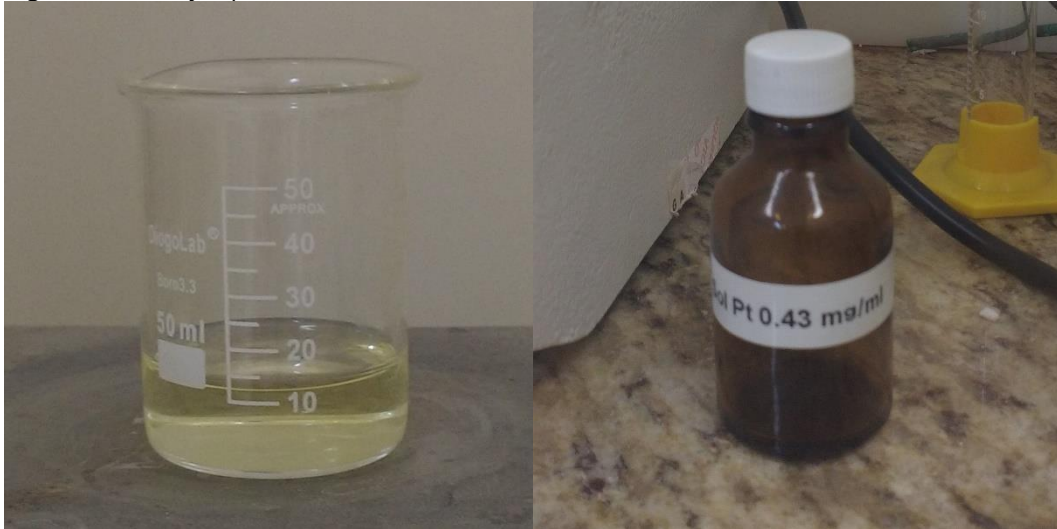
As amostras foram submetidas à varredura em espectrofotômetro em diferentes concentrações, com e sem revelador.

O padrão utilizado foi uma solução aquosa de ácido hexacloroplátinico ( $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ ), de concentração inicial 0,43 mgPt/mL (Figura19), que foi diluída à 1:15 e 1:45.

Como revelador foi utilizado o iodeto de potássio (KI) saturado. Para cada 1 mL a ser analisado, adicionou-se 1 gota de KI.

A amostra concentrada (Figura16) foi diluída a proporção de 1:20 e 1:50.

**Figura 19** – Solução padrão.



Fonte: Autoria própria.

O equipamento utilizado para as leituras foi o um espectrofotômetro Lambda 25 (Perkin-Elmer) (Figura 20). Os espectros de absorção foram obtidos percorrendo a faixa de 190nm a 800nm.

**Figura 20** – Espectrofotômetro Lambda 25 da Perkin-Elmer utilizado para obtenção dos espectros UV-Vis.



Fonte: Autoria própria.

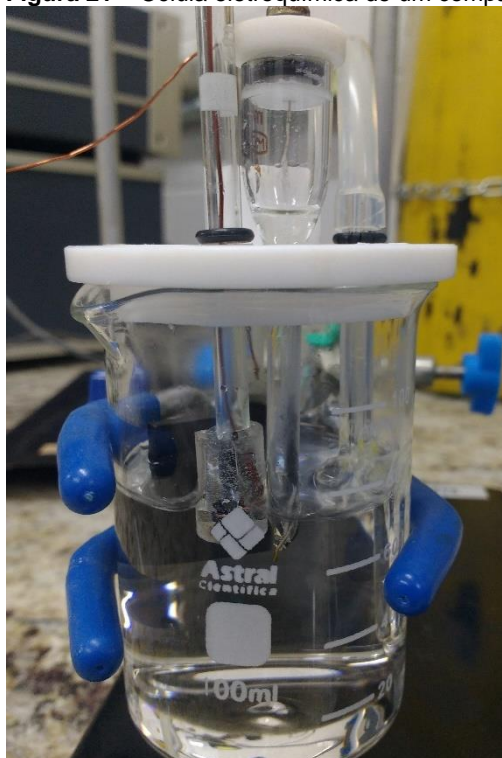
Foram feitas análises eletroquímicas da amostra obtida para identificação de metais do grupo da platina através de voltametria cíclica do produto de deposição catódica da amostra sobre eletrodo de grafite. Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de um compartimento

(Figura 21). O eletrodo de trabalho consistiu de um tarugo de grafite embutido em resina epóxi com área geométrica de  $0,096 \text{ cm}^2$ . Foram utilizados uma placa de grafite como contra-eletrodo e o eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$  como referência, com respeito ao qual todos os potenciais são referidos.

A deposição dos metais a partir da amostra foi feita uma primeira vez a  $-400 \text{ mV}$  por 10 minutos e depois a  $-1,0 \text{ V}$  por igual período. As voltametrias cíclicas foram registradas com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em solução de ácido sulfúrico  $0,05 \text{ M}$ .

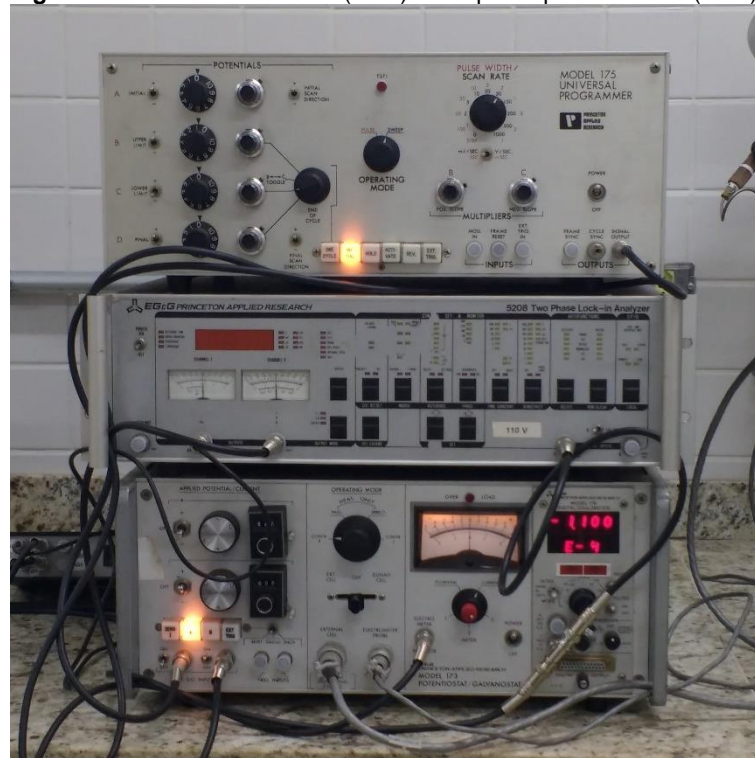
Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato modelo 173 (PAR) e uma rampa de potencial modelo 175 (PAR), ambos apresentados na Figura 22.

**Figura 21** – Célula eletroquímica de um compartimento.



**Fonte:** Autoria própria.

Figura 22 – Potenciostato 173 (PAR) e rampa de potencial 175 (PAR).



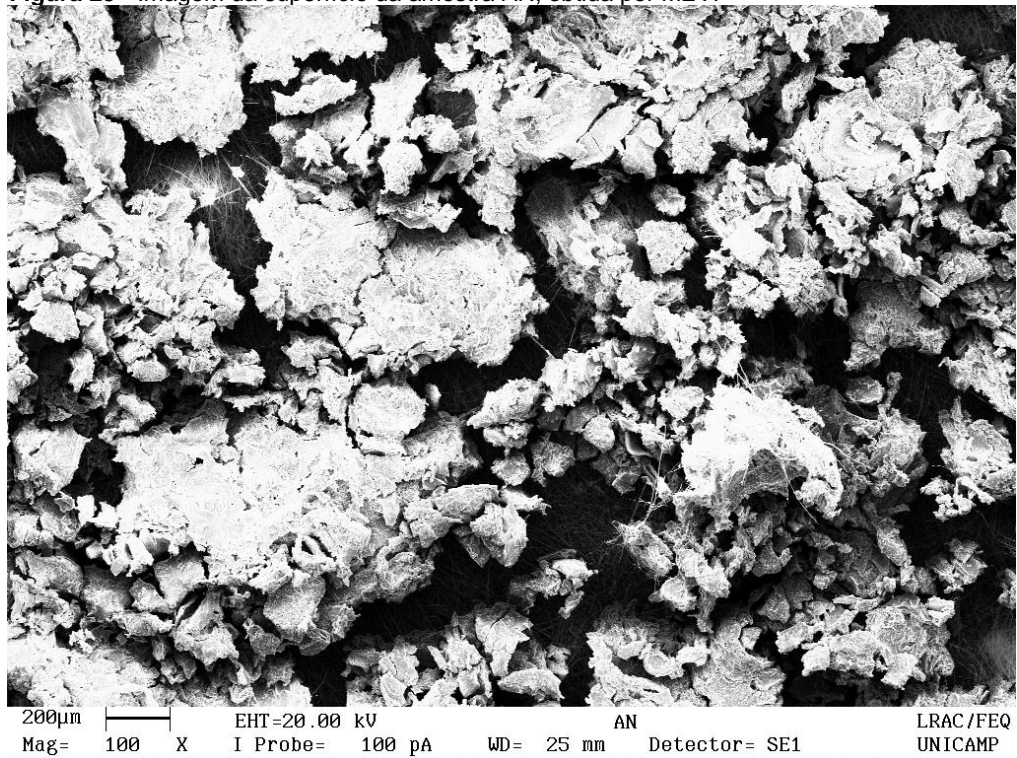
Fonte: Autoria própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PRIMEIRO ENSAIO

As análises MEV/EDS do primeiro ensaio foram realizadas sobre as amostras AN (solução final da primeira dissolução da primeira amostra de catalisador) e BN (solução final da segunda diluição da primeira amostra de catalisador). As imagens das Figuras 23 e 24 foram obtidas a partir de microscopia eletrônica e representam a morfologia da superfície do precipitado de ambas as amostras.

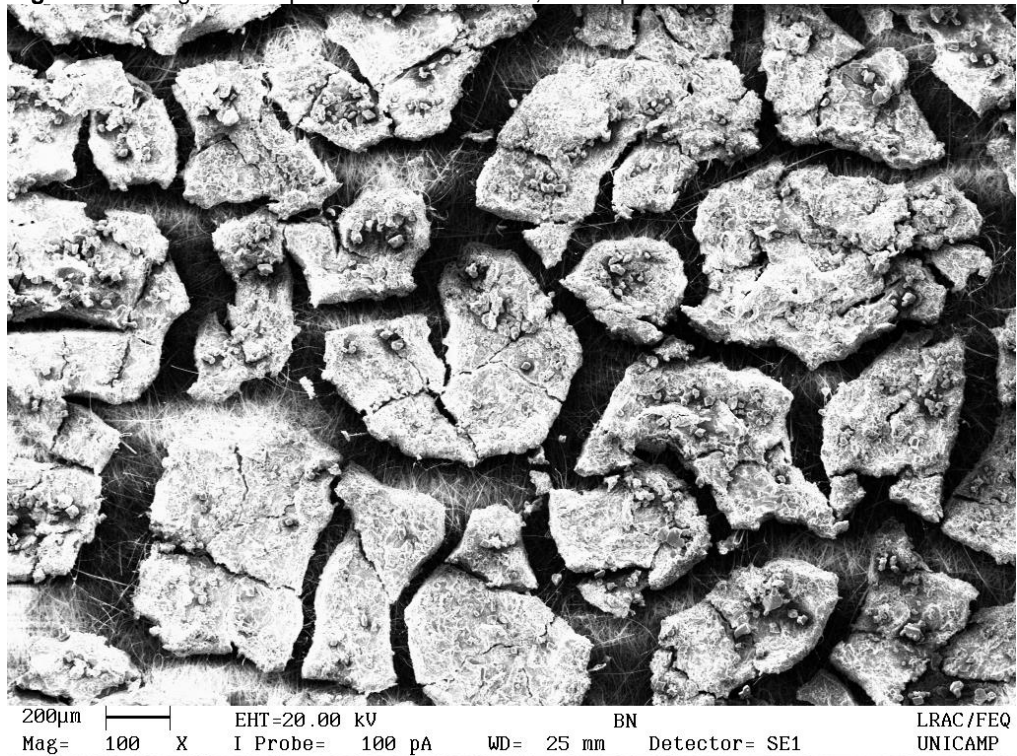
**Figura 23** - Imagem da superfície da amostra AN, obtida por MEV.



**Fonte:** Autoria própria.



**Figura 24** - Imagem da superfície da amostra BN, obtida por MEV.



**Fonte:** Autoria própria.

É possível observar que as superfícies em ambas as imagens são bastante irregulares. No entanto, a superfície da amostra An apresenta melhor dispersão dos componentes, enquanto a amostra Bn está dispersa na forma de blocos com grandes fraturas.

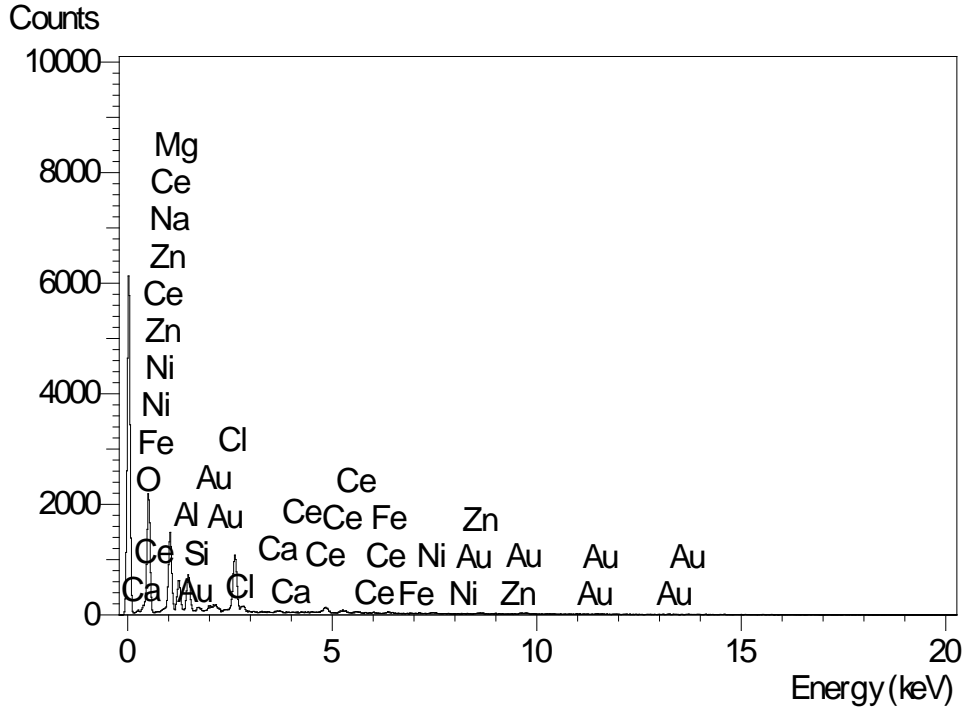
O EDS retornou as informações semi quantitativas sobre a composição dos metais precipitados, conforme gráfico das Figuras 25 e 26 e Tabelas 5 e 6. Não foram encontrados traços de platina, paládio ou ródio. No entanto, observa-se sinais de metais que não eram esperados na amostra, como níquel (Ni) ou mesmo o ferro (Fe).

A presença destes metais, confrontada com a ausência dos metais catalíticos esperados, pode indicar que este conversor catalítico foi concebido com a aplicação de metais de base em substituição aos MGP.

Como já discutido aqui anteriormente, os metais de base foram cogitados para esta aplicação, principalmente por apresentarem um custo menor em relação aos MGP, no entanto, como destacam Gandhi, Graham e McCabe (2003), os metais de base não foram capazes de suprir os requisitos de reatividade, resistência térmica e durabilidade para a aplicação em automóveis. A amostra deste ensaio é proveniente de um veículo produzido no ano de 1998, quando as legislações acerca das emissões atmosféricas veiculares ainda estavam entrando em vigor no país, o que pode

justificar a falta dos MGP nas amostras, que já eram comprovadamente mais eficientes para o tratamento dos gases de exaustão.

Figura 25 – Espectro EDS para amostra AN.



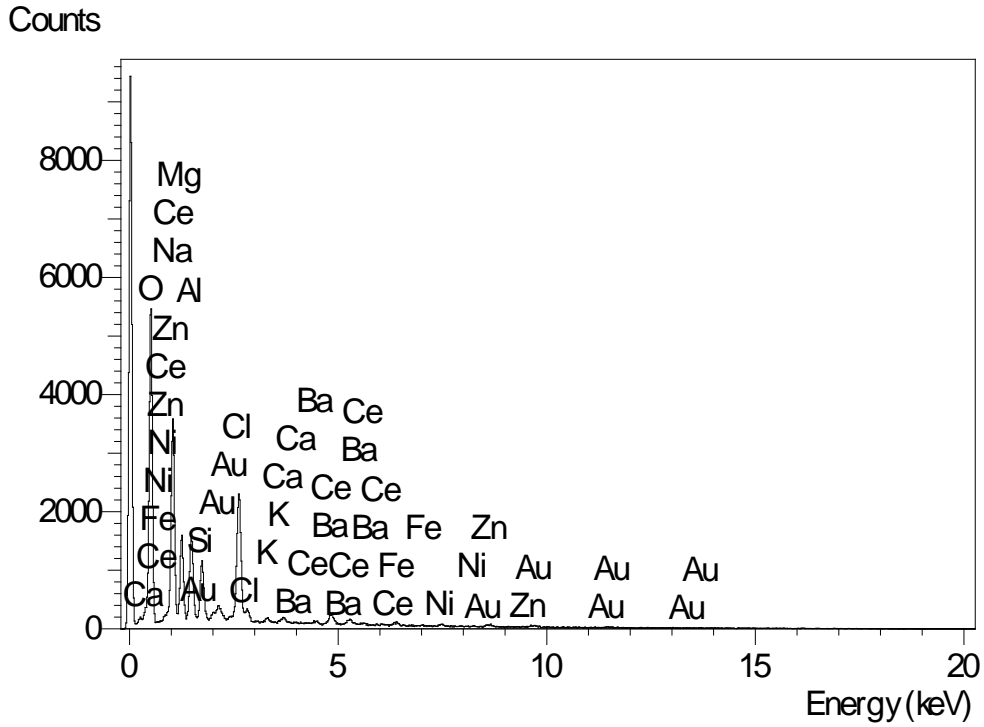
Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Índice detectado pelo EDS de cada material na amostra AN.

Elemento	Tipo do Espectro	Elemento %	Atomic %
O K	ED	51,50	65,97
Na K	ED	18,05	16,09
Mg K	ED	6,32	5,33
Al K	ED	6,49	4,93
Si K	ED	0,80	0,58
Cl K	ED	9,31	5,38
Ca K	ED	0,36	0,19
Fe K	ED	0,58	0,21
Ni K	ED	0,82	0,29
Zn K	ED	1,16	0,36
Ce K	ED	4,61	0,67
Total		100,00	100,00

Fonte: Autoria própria.

**Figura 26** – Espectro EDS para amostra BN.



**Fonte:** Autoria própria.

**Tabela 6** – Índice detectado pelo EDS de cada material na amostra.

Elemento	Tipo de Espectro	Elemento %	Atomic %
O K	ED	52,46	66,43
Na K	ED	17,04	15,01
Mg K	ED	6,38	5,32
Al K	ED	5,96	4,27
Si K	ED	3,71	2,67
Cl K	ED	8,20	4,68
K K	ED	0,32	0,17
Ca K	ED	0,38	0,19
Fe K	ED	0,57	0,21
Ni K	ED	0,61	0,21
Zn K	ED	0,98	0,30
Ba K	ED	0,76	0,11
Ce K	ED	2,90	0,42
Total		100,00	100,00

**Fonte:** Autoria própria.



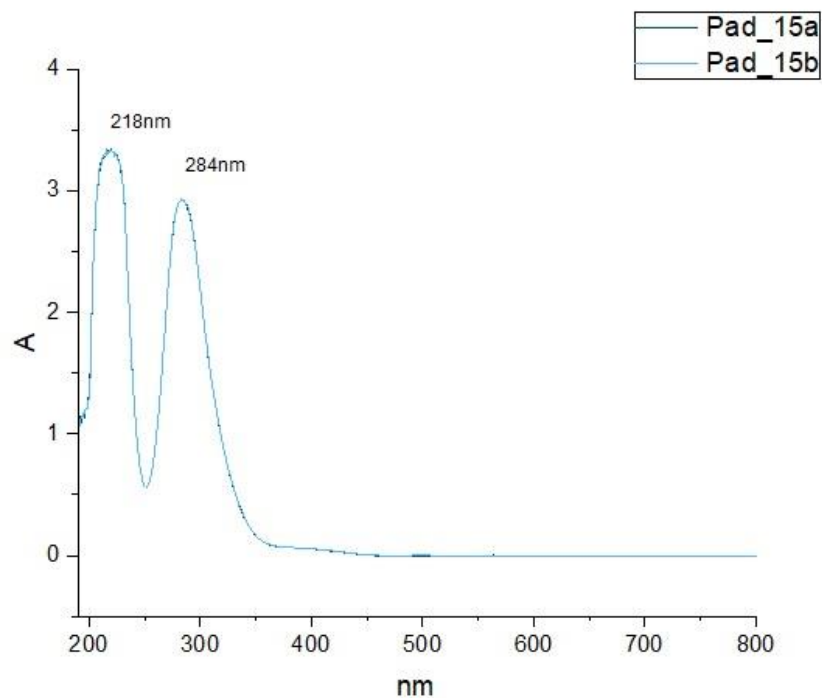
## 5.2 SEGUNDO ENSAIO

### 5.2.1 Análise Espectrofotométrica

As varreduras realizadas entre 190nm e 800nm, como citado anteriormente, retornaram as imagens que podem ser consultadas na sequência.

Para o padrão sem adição do revelador KI, obteve-se, como pode ser observado na Figura 27, um pico em 218nm e um em 284nm. As análises foram realizadas em duplicata, com coincidência precisa dos resultados, o que atesta a reprodutibilidade da análise. Para as amostras, também sem a adição de revelador, obteve-se picos próximos, em 218nm e em 274nm, mas com grau de absorbância bastante distinto (Figura 28).

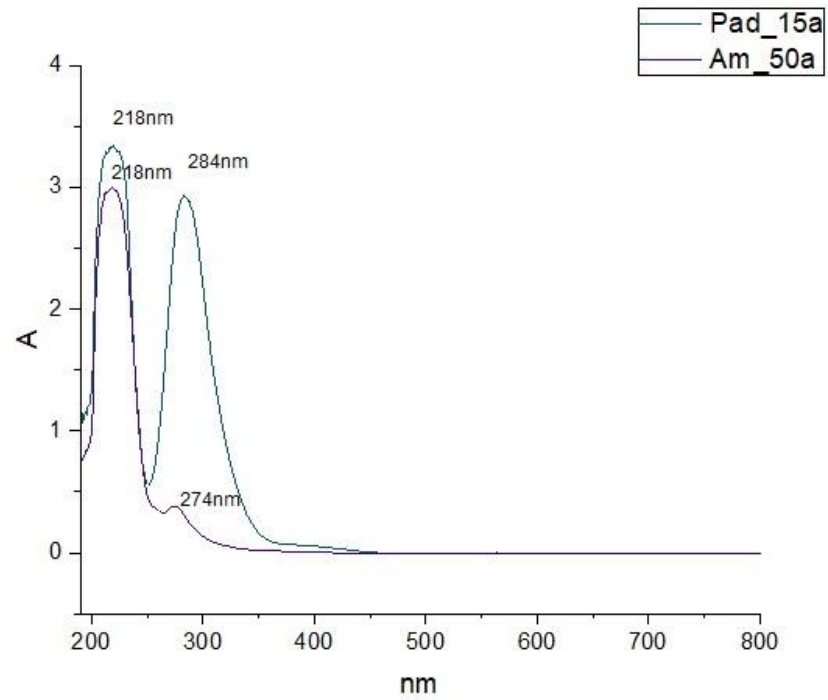
**Figura 27** – Espectro para amostra diluída 1:15, sem adição do revelador KI.



**Fonte:** Autoria própria.

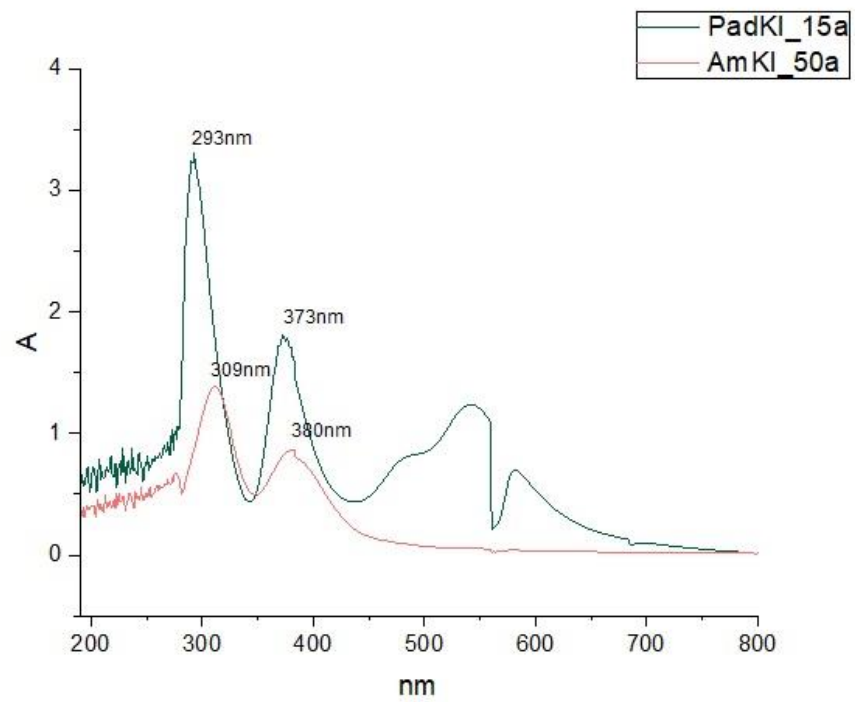
Pode ser observada coincidência entre os picos encontrados para o padrão e para amostra com adição do revelador KI. O padrão apresentou picos relevantes em 293nm e 373nm, enquanto a amostra apresentou picos em 309nm e 380nm (Figura 29).

**Figura 28** – Espectro da amostra diluída 1:50 comparado ao espectro do padrão diluído 1:15, sem adição de revelador.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 29** - Espectro da amostra diluída 1:50 comparada ao espectro do padrão diluído 1:15, ambos adicionados de KI.

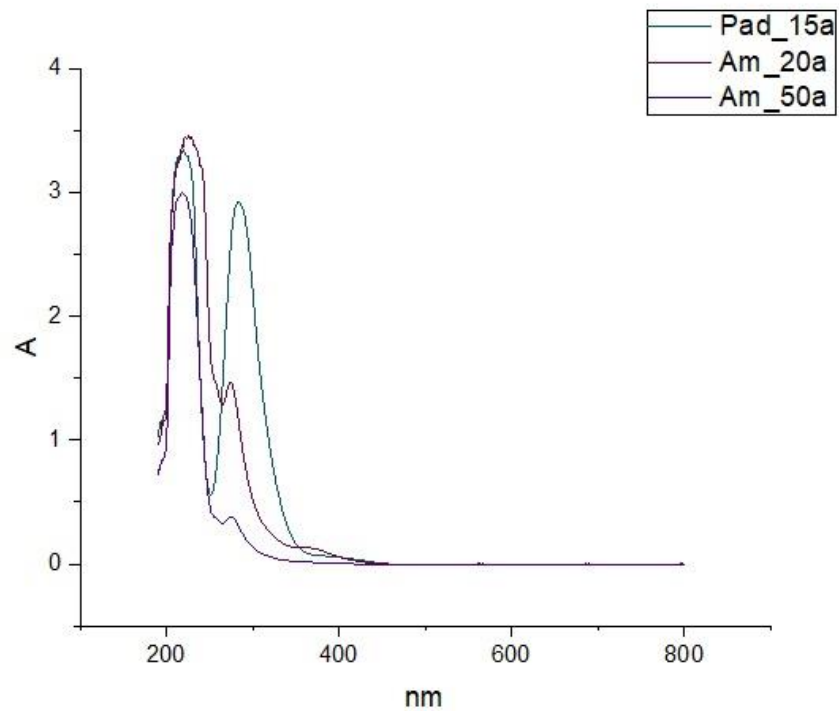


Fonte: Autoria própria.

Observando as Figuras 30 e 31 foi possível verificar que os espectros obtidos para as amostras também coincidem, e ambos apresentam comportamento semelhante ao comportamento do espectro do padrão.

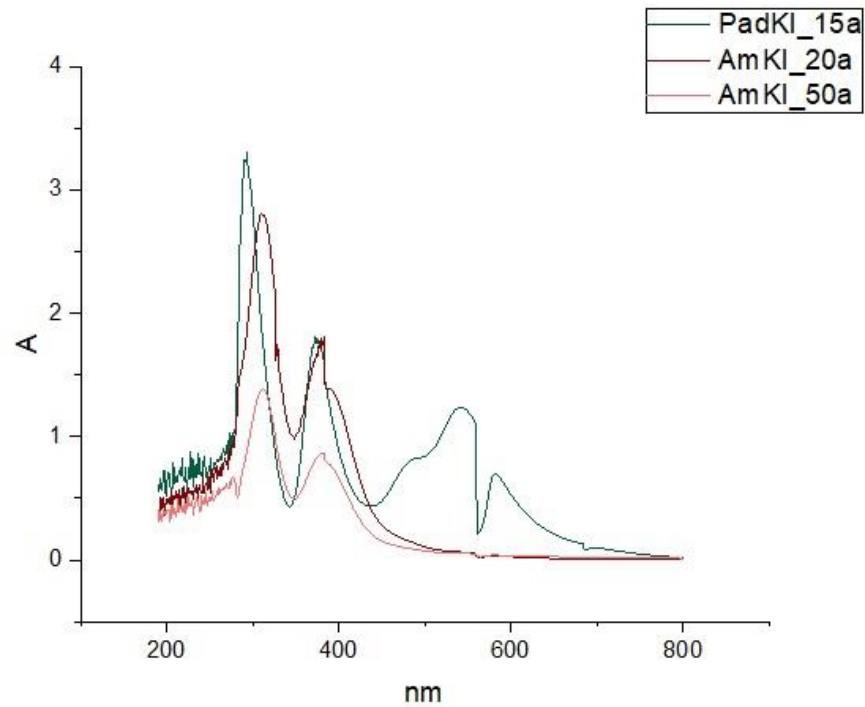
Esta coincidência pode ser observada tanto para as análises feitas sem adição do revelador KI (Figura 30) quanto para as análises feitas com adição do revelador KI (Figura 31).

**Figura 30** – Espectros das amostras diluídas a 1:20 e a 1:50, comparadas ao espectro do padrão diluído a 1:15, todas em adição do revelador KI.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 31** – Espectro das amostras diluídas 1:20 e 1:50 comparadas com o padrão diluído a 1:15, todos com adição do revelador KI.



Fonte: Autoria própria.

A coincidência no comportamento dos espectros obtidos para as amostras e para o padrão, tanto com como sem a adição do revelador KI, é considerada como indicativo da presença de MGP. A presença da platina apenas ou da combinação Pt/Rh é o mais provável, apesar de não poderem ser descartadas possibilidades da presença de Pd ou Rh, sozinhos, ou de qualquer combinação entre os três metais.

A proporcionalidade com que variam os picos de absorção e a concentração das soluções analisadas, quando há adição de KI, é outro indicativo da presença da Pt na amostra. Para os espectros sem adição de KI, podemos observar que os picos em 218nm não sofreram alteração de absorbância conforme se alteram as concentrações. Este fenômeno pode ser devido à grande variação de pH entre as diferentes concentrações da solução, ou indica que este pico não está relacionado à MGP e se apresenta pela formação de outra substância na amostra.

Analisando os picos coincidentes nos espectros, nas análises com e sem adição de KI, e considerando: 1- a concentração padrão de  $0,43\text{mgPt}\cdot\text{mL}^{-1}$ ; 2- as absorbâncias obtidas em cada pico para a amostra e para o padrão; 3- as diluições aplicadas no padrão e na amostra (1:15 e 1:45, e 1:20 e 1:50, respectivamente); 4- o volume final aproximado de 250mL para a solução resultante sem diluição; 5- amostra

inicial de 100g de catalisador. Calcula-se que a concentração de MGP na solução final seria de  $0,54\text{mgPt}\cdot\text{mL}^{-1}$ , o que representaria uma recuperação de 1,35 gramas de MGP por quilograma de catalisador.

### 5.2.2 Análise Eletroquímica

Os metais do grupo da platina apresentam perfis voltamétricos bastante característicos devido à ocorrência do processo de deposição/oxidação de hidrogênio em regime de subtensão –  $H_{\text{upd}}$  (Equação 18) (Losiewicz et al, 2011; Gloaguen et al, 1999):



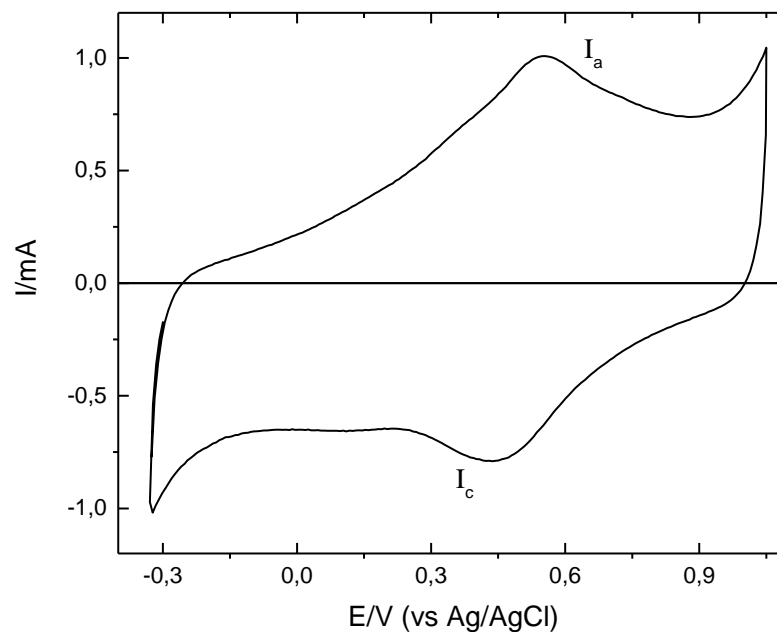
O processo descrito acima ocorre para potenciais mais positivos que potencial padrão (termodinâmico) para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), descrita na Equação 19.



O processo da Equação 18 é bastante reversível e dá origem a picos bem definidos tanto na varredura anódica quanto catódica imediatamente antes do início da RDH (Equação 19). Isso permite identificar a presença destes metais depositados na superfície do grafite.

A Figura 32 mostra a voltametria do grafite em ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,05 M antes da deposição dos metais da amostra. A janela entre – 0,3 V e 1,0 V é delimitada pelo início dos processos da RDH e da oxidação de carbono, respectivamente. Entre estes limites são observados picos tanto na varredura anódica ( $I_a$ ) como catódica ( $I_c$ ).

**Figura 32** – Perfil voltamétrico do substrato de grafite em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M.  $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Fonte:** Autoria própria.

Estes picos são atribuídos tanto aos processos redox de grupos funcionais naturalmente presentes nas bordas dos planos hexagonais do grafite - principalmente, mas não exclusivamente, ao par redox quinona/hidroquinona (Panzer e Elving, 1975) -, como também à possível presença de contaminantes na solução de ácido sulfúrico.

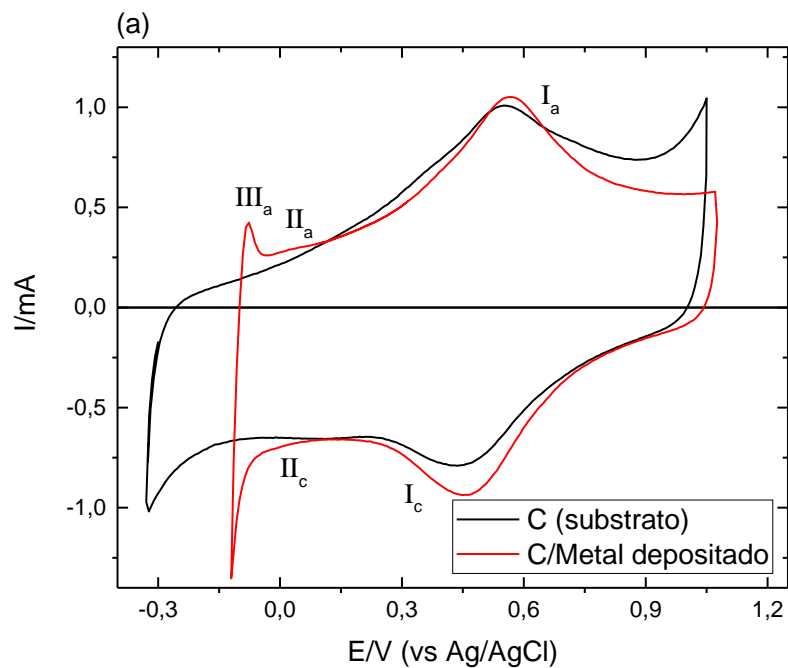
As Figuras 33.a e 33.b mostram os voltamogramas obtidos após a primeira e segunda deposições, respectivamente. O voltamograma do substrato antes da deposição é mostrado nas Figuras 33.a e 33.b para comparação.

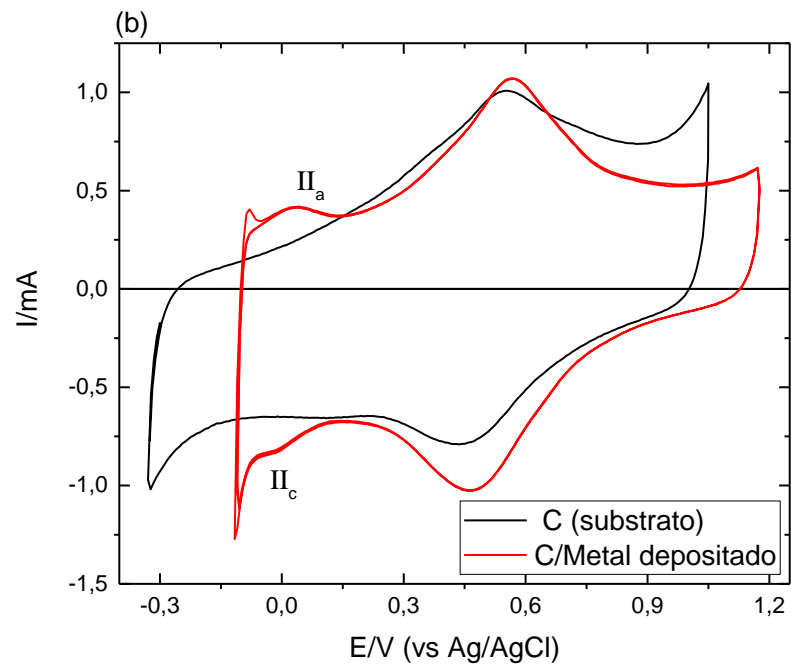
Nestes voltamogramas podem ser vistos os picos associados com o par redox quinona-hidroquinona do substrato ( $I_a$  e  $I_c$ ), como anteriormente. Adicionalmente, na Figura 33.a, a presença de Pt (mais provavelmente) e/ou Rh pode ser identificada pela presença, muito tênue, de picos associados com oxidação ( $II_a$ ) e deposição ( $II_c$ ) de  $\text{H}_{\text{upd}}$ . A presença de impurezas pode estar suprimindo estes picos por adsorção sobre o metal, para menores quantidades de metal depositado na primeira deposição.

Com maior deposição de metal sobre o substrato estes picos ficam bem evidentes e com o perfil característico da presença de Pt, como mostra a Figura. 33.b. No caso da platina, a região de  $\text{H}_{\text{upd}}$  se estende por uma faixa maior de potencial relativamente ao ródio (Lam et al, 2016), indicando, sem dúvida, a presença de platina.

Ainda assim, apesar da pouca saliência dos picos de  $H_{\text{upd}}$  na voltametria após a primeira deposição, a presença de MGP em quantidades consideráveis pode ser inferida pela grande atividade da superfície para a RDH. Para ambas deposições, o potencial de início da RDH aparece em -0,12 V, muito mais positivo comparado com o substrato de grafite, no qual a RDH ocorre muito mais lentamente. Isso se deve à grande atividade eletrocatalítica dos metais do grupo da platina para a RDH como para oxidação de hidrogênio (reverso da RDH): o pico anódico  $\text{III}_a$  em ambas Figura 33.a e 33.b são devidos à rápida oxidação de  $\text{H}_2$  sobre Pt e/ou Rh que foi formado na varredura catódica (RDH). Observe que este pico está ausente quando o limite inferior da varredura é mais positivo (Figura. 33.b) e não há formação apreciável de  $\text{H}_2$  na vizinhança do eletrodo.

**Figura 33** – Perfil voltamétrico após deposição catódica de metais presentes na amostra em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M.  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . (a) deposição em -400 mV. (b) deposição em -1.0V.





Fonte: Autoria própria.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento deste trabalho observou-se uma tendência de aumento e importância no índice de reciclagem dos produtos da indústria automotiva que tem seus ciclos de vida encerrados.

No que diz respeito aos catalisadores automotivos, esta tendência se deve, e pode ser confirmada, devido a dois fatores fundamentais:

- a- Estes equipamentos, se forem descartados exatamente da forma como encerram sua vida útil, são classificados como resíduos perigosos e demandam descarte especial. Para dar a destinação correta, implicariam em custos adicionais, e caso a destinação não seja feita de forma adequada, poderia acarretar uma série de impactos ambientais. Por tanto, a reciclagem destes pode ser aplicada sobre os mesmos para reduzir seu potencial de impacto ambiental, bem como a sua quantidade líquida a ser descartada, o que resultaria em economia financeira;
- b- Os metais que seriam descartados junto a estes equipamentos, considerando os metais do grupo da platina, têm altíssimo valor comercial e estão comprovadamente preservados nas estruturas dos dispositivos, fazendo com que a reciclagem dos catalisadores e afins se torne uma atividade industrial/comercial interessante do ponto de vista econômico.

Ainda, as técnicas para a recuperação destes metais – apesar de requererem conhecimento técnico e cuidados específicos com as amostras e, principalmente, com os operadores – estão cada vez melhor aprimoradas.

Este trabalho evidenciou, por meio da aplicação do método hidrometalúrgico, em escala laboratorial, que a técnica apresenta resultados satisfatórios na recuperação de MGP.

Além disso, foi possível observar a discrepância de composição de peças produzidas com alguns anos de diferença. Constatou-se que a peça produzida em 1998, quando as leis que regulamentam as emissões atmosféricas veiculares ainda estavam entrando em vigor, não continha os MGP, que são essenciais para que a conversão catalítica dos gases nocivos à saúde humana ocorra de forma satisfatória. Já a peça produzida em 2006, apenas alguns anos após, mas quando já havia uma regulação legal sobre estas emissões, apresentou, mesmo nos testes iniciais, a presença de MGP em sua composição.

## REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C. et al. Recuperação de Metais de Catalisadores Mássicos e Monometálicos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 6, p. 924–930, 2003.
- LOSIEWICZ, B., jurczakowski, R., LASIA, A. Kinectis of hydrogen underpotential deposition at polycrystalline rhodium in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, 56, p. 5746 – 5753, 2011.
- LAM, B. T. X., et al.. Rhodium Nanoparticle-Loaded Carbon Black Electrocatalyst for the Glycerol Oxidation Reaction in Alkaline Medium. **Advances in Nanoparticles**, 5, p. 60 – 66, 2016.
- BATISTA, C. H.; DUTRA, A. J. B. Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais. **Revista Matéria**, v. 18, n. 4, p. 1451–1458, 2013.
- BOLINSKI, L., DISTIN, P. A. International Conference on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals. **Proceeding...** AUSIMM, 1992, p. 277-280.
- BRASIL. Decreto Federal nº 6.514, de 22 de julho de 2008.  
**Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 jul. 2008.
- CONAMA. Resolução nº 415, de 24 de setembro de 2009. Brasília, **Diário Oficial República Federativa do Brasil**, 2009.
- CONAMA. Resolução nº 418, de 25 de novembro de 2009. Brasília, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2009.
- DONG, H. et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts : A review. **International Journal of Mineral Processing**, Kunming, v. 145, p. 108–113, 2015.
- GLOAGUEN, F., et al.. Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging, **Electrochimica Acta**. 44, p. 1805-1816, 1999.
- GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. Automotive exhaust catalysis. **Journal of Catalysis**, Dearborn, v. 216, n. 1–2, p. 433–442, 2003.
- IBAMA. **PROCONVE - Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores**. Brasília, p. 181, 1998.
- PANZER, R. E.; ELVING, P. J. Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes. **Electrochimica Acta**. 20, p. 635-647, 1975.
- RANGEL, M. DO C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. **Química Nova**, Salvador, v. 26, n. 2, p. 265–277, 2003.
- REILLY, M. How Long will it Last?. **New Scientist**, 2007.

SHELEF, M.; MCCABE, R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?. **Catalysis Today**, Dearborn, v. 62, p. 35–50, 2000.

SILVA, J. P. DA; SOUZA, A. R. DE. Recuperação de Pd em catalisador automotivo exaurido por extração com resina de 2-vinilpiridina-divinilbenzeno (2-VPy-DVB). **Sociedade Brasileira de Química**. Anais. Goiania: 2006

TWIGG, M. V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. **Applied Catalysis**, Royston, v. 70, p. 2–15, 2007.

UMICORE. **O que é um catalisador?**. Disponível em <  
<http://www.unicore.com.br/nossosNegocios/produtosMetaisPreciososCatalisadores/Catalisadores/catalisador.htm>> Acesso em 01. Nov. 2016.

UNESP. **Cordierita**. Disponível em <  
<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/ciclossilicatos/cordierita.html>> Acesso em 01. Nov. 2016.