

AVALIAÇÃO DA PERDA DE PT, PD E RH NA CERÂMICA DOS CONVERSORES CATALÍTICOS VEICULARES E A ASSOCIAÇÃO DO AUMENTO DO TEOR DESTES METAIS EM SOLOS ÀS MARGENS DAS RODOVIAS FEDERAIS 381 E 458 NA CIDADE DE IPATINGA/MG

LOSS EVALUATION OF PT, PD AND RH FROM CERAMICS OF AUTOMOTIVE CATALYTIC CONVERTERS AND THE ASSOCIATION OF INCREASED CONTENT OF THESE METALS IN SOILS ON THE BANKS OF THE 381 AND 458 FEDERAL HIGHWAYS IN THE CITY OF IPATINGA / MG

KESLEI ROSENDO DA ROCHA^{1*}, ARILTON JANUÁRIO BACELAR JÚNIOR²

1. Técnico químico e graduando do 10º de engenharia química. 2. Bacharel em Farmácia-Bioquímica. Bacharel em Direito. Especialista em Análises Clínicas. Especialista em Doenças Infecto Parasitárias. MBA em gestão Educacional. Especialista em Gerenciamento de Resíduos em Serviço de Saúde. Especialista em Direito Educacional. Especialista em Direito Público. Doutor em Ciências Jurídicas e Sociais. Coordenador e professor do Curso de Farmácia da Faculdade Única de Ipatinga, Ipatinga/MG.

* Faculdade Única de Ipatinga, departamento de engenharia química - Rua Salermo 299, Betânia, Ipatinga, Minas Gerais, Brasil. CEP: 35164-779. kesleirosendo@gmail.com

Recebido em 01/06/2016. Aceito para publicação em 11/08/2016

RESUMO

O catalisador veicular foi desenvolvido como forma de diminuir a emissão de poluentes para a natureza. Os catalisadores brasileiros em sua maioria, são compostos de uma carcaça metálica que protege uma peça cerâmica que por sua vez está repleta de átomos de basicamente três metais: Platina, paládio e ródio. No desgaste natural dessa peça veicular, esses metais se desgarram e são lançados pelo sistema de escapamento na natureza. Este presente trabalho tem como objetivo quantificar a perda dos metais citados, partindo de um catalisador novo (0 km) e outro acima da quilometragem máxima dada como garantia pelo fabricante (> 80.000 km) para identificar a perda dos metais e consequente despejo no asfalto das rodovias 381 e 458 da cidade de Ipatinga/MG. A perda destes metais entre uma peça nova e velha foi de $9,1.10^{-5}$ ppm de Pt, $4,5.10^{-4}$ ppm de Pd e $2,9.10^{-5}$ ppm de Rh. Outro objetivo deste trabalho foi detectar a quantidade destes metais nos solos marginais às rodovias ipatinguenses. Detectou-se nas margens da rodovia 381 (0 m) os valores médios de $1,63.10^{-5}$ mg/g⁻¹ de Pt, $4,53.10^{-5}$ mg/g⁻¹ de Pd e 8.10^{-6} mg/g⁻¹ de Rh. Já na rodovia 458 (0 m) encontrou-se os valores médios de $5,8.10^{-6}$ mg/g⁻¹ de Pt, $3,6.10^{-5}$ mg/g⁻¹ de Pd e $6,1.10^{-6}$ mg/g⁻¹ de Rh. Estes resultados mostram que a perda dos metais Pt, Pd e Rh pelo desgaste dos catalisadores automotivos estão diretamente ligados ao aumento da concentração destes metais nos solos marginais às rodovias estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: Conversores catalíticos, Platina, Paládio, Ródio, Colmeia cerâmica.

ABSTRACT

The car catalyst was developed as a way to reduce the emission of pollutants into the nature. Most Brazilian catalysts are composed of a metal part that protects a ceramic piece that is filled with atoms of three metals: platinum, palladium and rhodium. In the natural wear of this vehicle part, these metals are released and leave the exhaust system dropping themselves in nature. This present study aims to quantify the loss of the metals cited, from a new catalyst (0 km) and another above the mileage guaranteed by the manufacturer (> 80,000 km) to identify the loss of metals and consequent eviction on asphalt of 381 and 458 highways in the city of Ipatinga / MG. The loss of these metals between a new and old part were $9,1.10^{-5}$ ppm de Pt, $4,5.10^{-4}$ ppm de Pd e $2,9.10^{-5}$ ppm de Rh. Another objective of this study was to detect the amount of these metals in marginal soils to Ipatinga highways. Were detected an average value of these metals in the 381 highways edges (0 m) in mean $1,63.10^{-5}$ mg/g⁻¹ de Pt, $4,53.10^{-5}$ mg/g⁻¹ de Pd e 8.10^{-6} mg/g⁻¹ de Rh. In the highway 458 (0 m) were found the average values of $5,8.10^{-6}$ mg/g⁻¹ de Pt, $3,6.10^{-5}$ mg/g⁻¹ de Pd e $6,1.10^{-6}$ mg/g⁻¹ de Rh. These results show that the loss of the metals Pt, Pd and Rh by wear of automotive catalysts are linked to the increase of concentration of these metals in the soils of studied highways.

KEYWORDS: Catalytic converters, Platinum, Palladium, Rhodium, Ceramics hives.

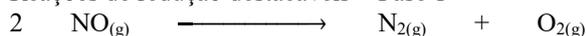
1. INTRODUÇÃO

Com o caminhar da globalização do comércio, instalação de grandes montadoras automotivas em solo nacional e constante aumento no número de famílias na classe

média, aumentou-se a paridade de compra de veículos por parte destas. Com o aumento progressivo na quantidade de veículos no Brasil, fez-se a lei número 8723 de 28 de outubro de 1993, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores. Estabeleceram-se limites de emissões a valer após definidas datas: Em veículos pesados a partir de 1º de janeiro de 1996 e em veículos leves a partir de 1º de janeiro de 1997¹. Para obedecer a lei imposta, as montadoras passaram a incorporar em definitivo os catalisadores veiculares em suas linhas de montagens.

Segundo Chang (2009)², dentro dos motores dos veículos que funcionam a altas temperaturas, formam-se gases tóxicos na queima do combustível que, sem a presença do conversor catalítico, seriam liberados para a atmosfera sem nenhuma restrição. Com o uso do conversor, duas funções básicas são desempenhadas: 1 - Reduzir o monóxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) a gás nitrogênio (N₂) e gás oxigênio (O₂); 2 - Oxidar o monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos que não foram oxidados, ou seja, não sofreram combustão, transformando-os em dióxido de carbono e água (CO₂ e H₂O) [2]. As reações A a D seguem abaixo.

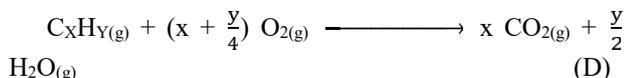
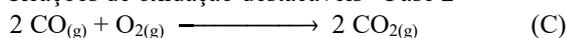
Reações de redução destacáveis – Fase 1



(A)



Reações de oxidação destacáveis - Fase 2



O conversor catalítico é uma peça que fica no sistema de escapamento, logo após o coletor de gases na saída da câmara de combustão. Essa localização é estratégica, pois usa o calor do motor para ativar os metais catalíticos que funcionam melhor a altas temperaturas. Esta peça tem em seu núcleo um material cerâmico, basicamente cordierita (2 MgO . 2 Al₂O₃ . 5 SiO₂), que lembra uma colmeia pelos seus diversos pequenos furos com objetivo de aumentar a área de superfície/contato, conforme Figura 1 do catálogo da Umicore³. Esse material cerâmico fica repleto de átomos dos três metais tratados neste artigo, girando em torno de 2 gramas ao todo, com partículas na ordem de 1 nanômetro. Se estiver em bom estado de funcionamento, pode converter até 98% dos gases anteriormente citados. A maioria dos catalisadores brasileiros funcionam com dois estágios, o primeiro onde ocorre a redução, impregnado de ródio (Rh) e platina (Pt) e o segundo onde ocorre a oxidação, com paládio (Pd) e platina como catalisadores. Uma peça geralmente tem vida útil 80.000km em média, devendo ser trocada quando alcançar tal quilometragem por perder a eficiência de conversão.

O município de Ipatinga é brasileiro localizado no es-

tado de Minas Gerais. Segundo o IBGE (2015) o município tem uma população de 257.345 pessoas e uma frota estimada em 137.349 veículos, conforme Tabela 1⁴. Duas rodovias federais importantes cortam a cidade: a 381 e a 458. O município é cercado de grandes indústrias do setor metal mecânico e especialmente do aço.

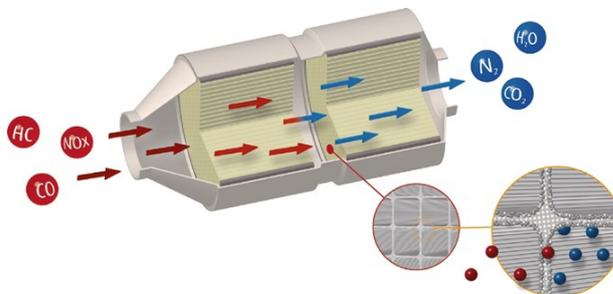


Figura 1. Catalisador veicular. Na primeira parte da colmeia a fase de redução, na segunda a fase de oxidação.

O objetivo deste artigo visa avaliar um mesmo tipo de conversor catalítico antes do uso, ou seja, novo em folha, e o mesmo tipo de catalisador depois de percorrer sua vida útil. A avaliação consistiu em verificar as quantidades em massa de Pt, Pd e Rh no conversor novo e velho. Visa também mostrar a quantidade destes três metais nos solos vicinais das rodovias 381 e 458 no município em questão, com amostras em diferentes pontos de distância transversais à rodovia.

Tabela 1. Frota de veículos em 2015 em Ipatinga, Minas Gerais e Brasil, respectivamente.

| VARIÁVEL | IPATINGA | MINAS GERAIS | BRASIL |
|------------------|----------|--------------|------------|
| AUTOMÓVEIS | 83.177 | 5.441.609 | 49.822.708 |
| CAMINHÕES | 3.229 | 318.436 | 2.645.992 |
| CAMINHÕES-TRATOR | 613 | 63.067 | 593.892 |
| CAMINHONETES | 8.514 | 783.208 | 6.588.813 |
| CAMINHONETAS | 3.598 | 273.991 | 2.908.233 |
| MICRO-ÔNIBUS | 624 | 43.346 | 375.274 |
| MOTOCICLETAS | 34.116 | 2.308.174 | 20.216.193 |
| MOTONETAS | 2.140 | 257.972 | 3.833.159 |
| ÔNIBUS | 651 | 71.950 | 590.657 |
| TRATORES | 51 | 2.052 | 30.371 |
| UTILITÁRIOS | 636 | 51.271 | 637.211 |
| TOTAL | 137.349 | 9.615.076 | 88.242.503 |

2. MATERIAL E MÉTODOS

Difratometria de raios x – DRX

Para a obtenção dos difratogramas, foi usado um DRX Shimadzu xrd 7000, com amostras em forma de pó, com operação em varredura na faixa 2θ, indo de 5 a 75° com potência de 40 Kv – 30 mA e radiação Kα do Cu 0,154 nm a uma velocidade tal de 2°/min⁻¹.

Fluorescência de raios x – FRX

Para a quantificação dos metais nos catalisadores automotivos, fez-se o uso do espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva Shimadzu EDX 800HS mantendo operação a 30 kV – 30 mA.

Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado – ICPMS

Para a quantificação dos metais Pt, Pd e Rh nas amostras dos solos, foi utilizado o Shimadzu ICPMS-2030. Foi usado ainda o software Diagnosis Assistant que, automaticamente, realiza um diagnóstico do método facilitando a identificação de interferências espectrais.

Banho maria ultrassônico

Para tratamento químico das amostras de solo usou-se o banho maria ultrassônico CD-4800, frequência 42 khz.

Amostragem e adequação de amostras

Amostras cerâmicas de conversores catalíticos

Foram adquiridos dois conversores catalíticos, um novo e um velho, ambos do mesmo modelo (catalisador veicular scapex 55207) e do mesmo tipo e modelo de veículo (Ford Ka GI 1.0, 8v, 2007). O catalisador velho possuía 87.512 km de uso, ou seja, 7.512 km a mais que o prazo dado como garantia pelos fornecedores desta peça. Para as análises, removeu-se a carcaça metálica a fim de obter-se apenas a cerâmica no interior.

Amostras de solos vicinais às rodovias em Ipatinga

Ao todo, seis pontos foram selecionados para coleta de amostras de solos conforme Tabela 2. Os mapas disponíveis nos apêndices 1 e 2 mostram a exata localização dos pontos de origem (pontos A) escolhidos para coleta das amostras^{6,7}.

Tabela 2. Amostra x ponto de coleta.

| NOME DA AMOSTRA | PONTO DE COLETA |
|-----------------|--|
| BR 381 - A | BR 381 – km 208 no solo lateral da pista |
| BR 381 - B | BR 381 – km 208 a 5 m transversais ao ponto A |
| BR 381 - C | BR 381 – km 208 a 10 m transversais ao ponto A |
| BR 458 - A | BR 458 – km 144 no solo lateral da pista |
| BR 458 - B | BR 458 – km 144 a 5 m transversais ao ponto A |
| BR 458 - C | BR 458 – km 144 a 10 m transversais ao ponto A |

Adequação das amostras dos solos (tratamento químico)

Coletou-se em frascos estéreis de plástico (PP) o equivalente a 100 ml (volume do pote) de solo para todas as amostras. Certificou-se de retirar as amostras o mais próximo possível das rodovias para as amostras do tipo A, 5 metros transversais ao ponto anterior para as do tipo B e a 10 m transversais às rodovias para as amostras do tipo

C. As rodovias aqui citadas não possuem meios-fios nos pontos de coleta, nem acostamento, o que facilita o escoamento de qualquer material que esteja no asfalto para as laterais. As coletas foram executadas no mês de maio de 2016.

Em laboratório, pesou-se 1 g de cada uma das amostras e transferiu-se para diferentes tubos de reação, cada amostra em um tubo. Para tratamento químico por lixiviação, usou-se 30 ml de solução de HCl : HF : HNO₃ (10ml de cada ácido concentrado) que foram acrescidos a cada tubo anterior. Passados 15 minutos de reação com os tubos em repouso, as amostras ficaram outros 30 minutos em banho maria com ultrassom (60°C – 42 khZ). Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos em 2000 rpm. Separou-se o sobrenadante e o sólido restante passou por todo o processo novamente. Ao fim de exatas três repetições das etapas de reação, repouso, banho maria com ultrassom e centrifugação, juntou-se os três sobrenadantes recolhidos para uma mesma amostra. A nova solução (resultante da junção dos sobrenadantes) foi seca por evaporação forçada e posteriormente recebeu adição de HCl 37% até completar o volume de 25ml. Em seguida procedeu-se para a leitura com o espectrofotômetro de massa por plasma indutivamente acoplado.

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

Difratometria de raios x – DRX

Com a comparação dos difratogramas na Figura 2, vê-se o padrão do material que compõe a cerâmica (a cordierita) e os picos dos demais materiais presentes tanto no catalisador usado como no novo. Pelo auxílio do software acoplado ao DRX, observou-se a presença de picos característicos de Pt, Pd e Rh, tanto na forma metálica quanto na forma oxidada (óxidos). A Tabela 3 e a Figura 3 com o detalhamento dos difratogramas ajudam a visualizar melhor.

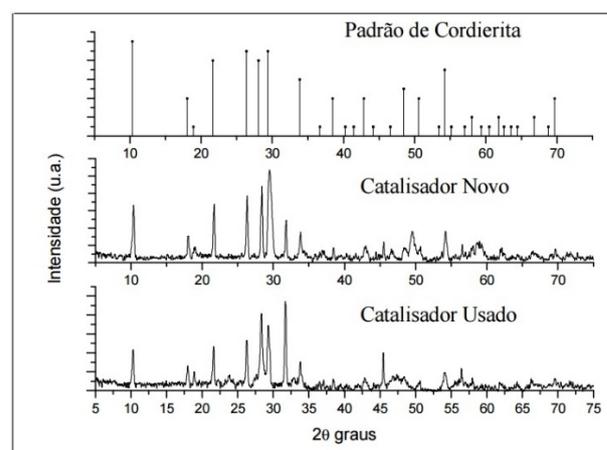


Figura 2. Difratogramas de raios-x do padrão da cerâmica, do catalisador novo e usado.

Tabela 3. Identificação dos picos.

| PICO | COMPOSTO CORRESPONDENTE |
|------|--------------------------------|
| I | Rh ₂ O ₃ |
| II | Pd |
| III | PdO |
| IV | PtO ₂ |
| V | Rh |
| VI | PtO ₂ |
| VII | Pt |

Fluorescência de raios x – FRX

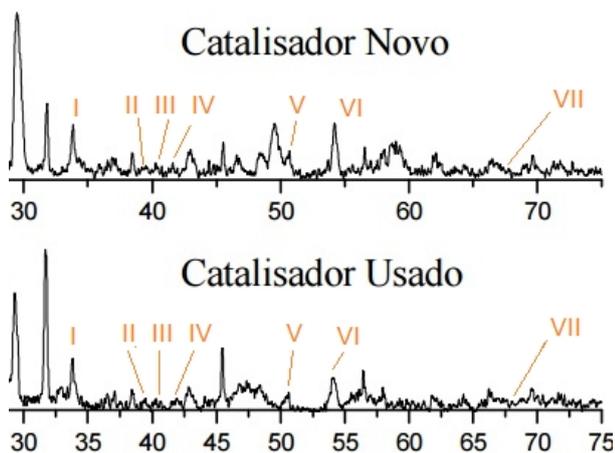


Figura 3. Detalhes dos picos gerados no software.

A Tabela 4 possui os resultados quantitativos (através de software) para as leituras nas amostras do catalisador novo e usado. A Figura 4 é a apresentação gráfica dos dados da Tabela 4.

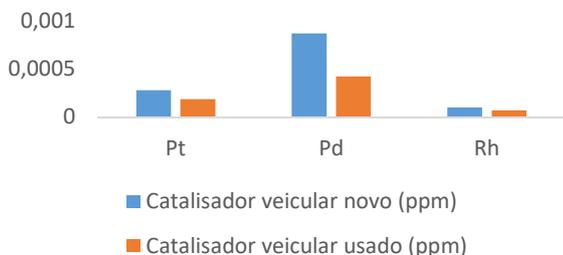


Figura 4. Gráfico com relação da quantidade de metais encontrados.

Tabela 4. Resultados (% m/m) dos compostos detectados no catalisador novo e usado

| METAL | CONVERSOR CATALÍTICO NOVO (PPM) | CONVERSOR CATALÍTICO USADO (PPM) |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| Pt | 2,78.10 ⁻⁴ | 1,87.10 ⁻⁴ |
| Pd | 8,7.10 ⁻⁴ | 4,2.10 ⁻⁴ |
| Rh | 1,0.10 ⁻⁴ | 7,1.10 ⁻⁵ |

A análise de fluorescência de raios x detectou quantidades superiores de Pt, Pd e Rh no catalisador novo em relação ao velho, o que já era esperado. Esse efeito pode ser associado a falhas no sistema de catálise ou ao mais provável: O arraste destes metais pelos gases de escapamento

com o tempo de uso. Os gases passam pela peça veicular e removem lentamente os metais que são arremessados para fora do sistema de escapamento e despejados na natureza.

Deteção de metais do grupo da platina nas amostras e solos

Os locais de coleta das amostras foram escolhidos por serem de grande movimentação de veículos. Considerou-se também que no ponto A da 381 há um semáforo, o que obriga os veículos a pararem e posteriormente arrancarem aumentando momentaneamente a saída de gases por causa do arranque. No caso do ponto A da 458, encontra-se no local um radar fixo que induz os motoristas a reduzirem e posteriormente acelerarem, aumentando também a quantidade e velocidade dos gases que passam pelo catalisador veicular. Os pontos B foram coletados a 5 m transversais às rodovias e os pontos C a 10 m destas.

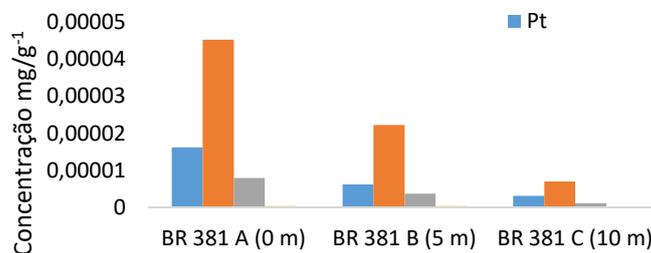


Figura 5. Gráfico da concentração dos metais estudados x distância de coleta das amostras na rodovia 381 em comparação com WEDEPOHL (1995).

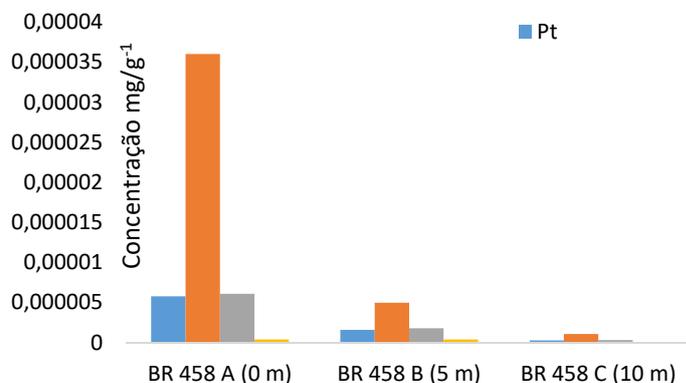


Figura 6. Gráfico da concentração dos metais estudados x distância de coleta das amostras na rodovia 458 em comparação com WEDEPOHL (1995).

Na espectrofotometria de massa por plasma indutivamente acoplado, o plasma indutivo gera íons gasosos que são levados ao espectrômetro de massas, onde haverá separação pela razão de massa e carga no transporte sob a ação de campos elétricos e magnéticos que modificam as trajetórias sendo por essa diferença detectados. A Tabela 5 e as Figuras 5 e 6 mostram uma comparação entre a

quantidade média dos metais estudados nesse artigo que foram encontrados nas amostras de solos e a quantidade estimada por WEDEPOHL (1995)⁵ na crosta terrestre.

Tabela 5. Concentração média de Pt, Pd e Rh (mg/g⁻¹) nas amostras de solos das rodovias 458 e 381 nos trechos escolhidos; comparação com a concentração desses metais na crosta terrestre estudada por WEDEPOHL (1995).

| AMOSTRA | Pt | Pd | Rh |
|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| BR 381 - A | 1,63. 10 ⁻⁵ | 4,53. 10 ⁻⁵ | 8. 10 ⁻⁶ |
| BR 381 - B | 6,3. 10 ⁻⁶ | 2,23. 10 ⁻⁵ | 3,8. 10 ⁻⁶ |
| BR 381 - C | 3,2. 10 ⁻⁶ | 7,02. 10 ⁻⁶ | 1,2. 10 ⁻⁶ |
| BR 458 - A | 5,8. 10 ⁻⁶ | 3,6. 10 ⁻⁵ | 6,1. 10 ⁻⁶ |
| BR 458 - B | 1,6. 10 ⁻⁶ | 5. 10 ⁻⁶ | 1,8. 10 ⁻⁶ |
| BR 458 - C | 2,8. 10 ⁻⁷ | 1,1. 10 ⁻⁶ | 3,2. 10 ⁻⁷ |
| WEDEPOHL (1995) | 4. 10 ⁻⁷ | 4. 10 ⁻⁷ | 6. 10 ⁻⁸ |

4. CONCLUSÃO

Como visto nas figuras 5 e 6, as maiores concentrações encontradas dos três metais está na menor distância de coleta em relação à pista. Considerando os estudos de WEDEPOHL (1995)⁵ pela comparação das figuras gráficas 5 e 6 nota-se que as concentrações desses metais próximos às rodovias são muito maiores do que as concentrações estudadas por ele em um solo comum, cerca de 40 vezes mais para platina e 100 vezes mais para paládio e ródio. É possível também observar que as concentrações foram maiores na rodovia 381 do que a 458, provavelmente porque a 381 é cerca de 3 vezes mais movimentada do que a outra rodovia, além de ter maior fluxo de caminhões.

Acredita-se que com a diminuição da velocidade e depois a rápida retomada desta no trecho com radar na 458 e o fato da parada dos veículos e posterior arrancada destes por conta do semáforo na 381, esteja associada ao fato dos gases passarem em maior velocidade e maior intensidade pela cerâmica, causando arraste das partículas metálicas de Pt, Pd e Rh depositando assim estes nos solos marginais das rodovias.

A perda dos metais catalíticos na cerâmica catalisadora faz com que haja perda na eficiência desta, prejudicando o meio ambiente e aumentando o consumo do combustível causando prejuízo ao proprietário do veículo. Além disso, com o passar do tempo, estudos demonstram que há formação de fuligem e entupimento por carbonização nos orifícios cerâmicos tornando o catalisador veicular ainda mais ineficiente⁸.

Como os índices dos metais aqui estudados são altos apenas nas proximidades imediatas das rodovias, deduz-se que os resultados aqui apresentados refletem a nítida elevação destes metais pesados que podem comprometer a biodiversidade, sendo causados pelo desgaste dos catalisadores automotivos. Segundo estudos de ZEREINI (2001)⁹, o paládio é o metal com maior teor encontrado nos catalisadores, assim como nesse artigo também demonstrado. Este diz também que o paládio apresenta maior

facilidade de transferência, ou seja, é facilmente transferido do solo para as plantas por bioacumulação, sendo um problema extra que ainda não tem nenhuma legislação pertinente.

REFERÊNCIAS

- [1] Brasil. Lei nº. 8.723, de 28 de outubro de 1993. Presidência da República, casa civil, subchefia para assuntos jurídicos. Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8723.htm>
- [2] Chang R, Química geral - conceitos essenciais, quarta edição, editora Bookman, EUA. 2009; 467.
- [3] Umicore, catalisadores veiculares, catálogo não publicado (2009).
- [4] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Informativo de frota 2015. Disponível em <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&cod-mun=313130&idtema=153&search=minas-gerais|ipatinga|frota-2015>.
- [5] Wedepohl HK. The composition of the continental crust, *Geochim et Cosmochim Acta*, EUA. 1995; 1217-1232.
- [6] Google Maps. Br 381, km 208, Ipatinga, MG. Disponível em <<https://www.google.com.br/maps/@-19.4843378,-42.5532148,17z>> Acessado dia 25/05/2016.
- [7] Google Maps. Br 458, km 144, Ipatinga, MG. Disponível em < <https://www.google.com.br/maps/@-19.4881454,-42.5098827,16.25z> > Acessado dia 25/05/2016.
- [8] Silva RA, Viana MM, Mohallem NDS. *Cerâmica vol.55 nº. 334*, São Paulo Apr./June 2009.
- [9] Zereini F, Wiseman C, Beyer J, Artelt S, Urban H. Platinum lead and cerium concentrations of street particulate matter. *J soils and Sediments*. 2001; 1:188-195.