

*Paola Deplano, Maria Laura Mercuri,
Luca Pilia, Angela Serpe
Dipartimento di Chimica Inorganica ed
Analitica*

Università di Cagliari

*Paolo Fornasiero, Tiziano Montini,
Mauro Graziani*

*Dipartimento di Scienze Chimiche
INSTM-Unità di Trieste e Centro di
Eccellenza per i Materiali Nanostrutturati
Università di Trieste
deplano@unica.it
pforneasiero@univ.trieste.it*



MARMITTE CATALITICHE: UNA “MINIERA” DI PALLADIO

L'introduzione dei catalizzatori 'a tre vie' (TWC) sulle autovetture a benzina ha ridotto significativamente i problemi ambientali dovuti ai gas di scarico.

Il palladio è un cruciale e costoso componente dei TWC.

Il suo recupero assume rilevanza economica ed ambientale a causa dell'esiguità delle risorse naturali nonché del gran numero di TWC che presto dovranno essere smaltiti. In questo lavoro si propone un metodo efficace e a basso impatto ambientale per il recupero del palladio da TWC.

Lo sviluppo tecnologico e l'inquinamento sono due fra i principali temi che caratterizzano l'ultimo ventennio e presentano fra loro importanti analogie. Condividono infatti un elevato tasso di crescita, un forte impatto sulla nostra vita quotidiana e grosse opportunità d'investimento. Inoltre entrambi, se mal gestiti, possono creare ingenti problemi a livello globale. I componenti ad elevato contenuto tecnologico (hi-tech), quali ad esempio quelli di natura elettronica o catalitica, uniscono questi due aspetti in quanto sono frutto dello sviluppo tecnologico e sono destinati a trasformarsi in rifiuti sempre più rapidamente.

I rifiuti: non più materiali di scarto ma risorse

Uno dei maggiori problemi della moderna società dei consumi è la difficoltà di gestire l'enorme mole di rifiuti che la collettività produce e che il nostro ecosistema non è più in grado di assorbire. Recenti direttive della Comunità Europea volte alla salvaguardia dell'ambiente e delle risorse naturali, dettano le linee guida e regolano la gestione delle diverse tipologie di rifiuti [1]. Tali direttive si basano su tre principi fondamentali: (i) prevenire o ridurre la produzione dei rifiuti; (ii) quando non sia possibile evitarne la produzione, ricorrere a riciclo o riutilizzo dei rifiuti in forma di materie prime o energia; (iii) ricorre-

re, in futuro, solo ad attività controllate ed eco-compatibili. Secondo tali principi il rifiuto non è più considerato un materiale di scarto da smaltire, bensì una vera e propria risorsa da reimpiegare o da cui estrarre materie prime. In quest'ultima ottica si può e si deve guardare ai rifiuti in maniera positiva e con prospettive di guadagno, ricorrendo comunque a metodi di recupero rispettosi dell'ambiente. Per taluni Paesi, ivi compresa l'Italia, i rifiuti possono rappresentare la risorsa di materie prime che la natura gli ha negato rendendoli dipendenti dai Paesi che godono di maggiori risorse. Data l'ingente quantità di rifiuti cui danno luogo, una normativa specifica è stata necessaria per i rifiuti

hi-tech, in particolar modo per quelli da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) [2] e da veicoli fuori uso [3]. In tali direttive, affianco ai principi precedentemente citati, viene sancito il coinvolgimento dei produttori dei beni nel processo e nelle spese di smaltimento dei rifiuti che derivano dalla loro produzione, secondo il principio "chi inquina paga". Le scadenze e le percentuali di reimpiego, recupero e riciclo dei materiali da tali rifiuti sono stringenti (RAEE: 50-80% in peso a seconda del tipo di AEE entro il 31 dicembre 2006; Veicoli fuori uso: 85% in peso entro il 1° gennaio 2006) e sono destinate ad aumentare ulteriormente negli anni a venire.

Al fine di attuare in modo concreto tali direttive è necessario uno sforzo sinergico da parte delle istituzioni comunitarie, nazionali e locali affinché creino le infrastrutture necessarie a gestire un problema di tale portata e affinché, bilanciando imposizioni e sanzioni previste dalla normativa, incentivino la fattiva collaborazione dei cittadini e sensibilizzino l'opinione pubblica sui vantaggi derivanti dalla riimmissione sul mercato di prodotti "riciclati".

Rifiuti "preziosi"

I metalli nobili (MN) si ritagliano un posto di assoluto rilievo nel mercato del riciclo dei materiali grazie al loro elevato valore economico (Fig. 1) ed alla scarsità delle risorse naturali. Infatti il loro crescente impiego sia nell'industria automobilistica, principalmente nelle marmitte per le loro proprietà catalitiche, che in microelettronica, ha determinato un forte sfruttamento delle risorse disponibili, localizzate in pochi Paesi, principalmente Sud Africa e territori dell'ex Unione Sovietica, e stimola l'interesse per un loro recupero (Fig. 2). Sono inoltre metalli potenzialmente tossici e quindi un loro recupero eviterebbe i problemi ambientali derivanti da un loro smalti-

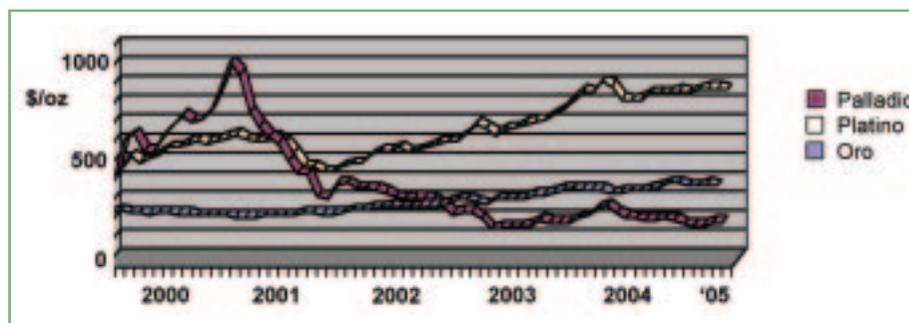


Fig. 1 - Fluttuazione del prezzo di palladio, platino ed oro (gen '00-apr '05)

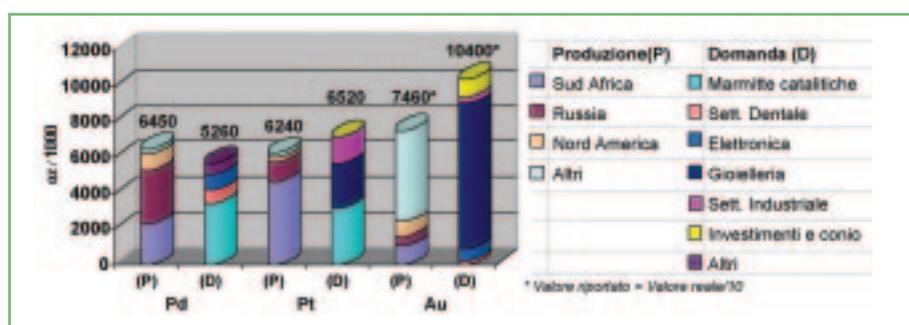


Fig. 2 - Produzione e domanda di palladio, platino [4] ed oro [5] nel 2003

mento in discarica [6].

Visto l'esiguo contenuto di MN in ciascun rifiuto, il recupero può assumere connotazioni economiche rilevanti solo nel caso di accumuli di rifiuti di ingente quantità, come si verificherà ad esempio per le marmitte catalitiche. Nei primi anni Ottanta negli USA e nei primi anni Novanta in Italia sono stati infatti introdotti nell'industria automobilistica i cosiddetti catalizzatori 'a tre vie' (TWC) capaci di ridurre il problema dell'impatto ambientale delle emissioni inquinanti degli autoveicoli (monossido di carbonio, ossidi di azoto e benzina incombusta) convertendole in emissioni non tossiche (biossido di carbonio, acqua e azoto) su monolite ceramico contenente, come centri catalitici, MN quali palladio, platino e rodio (Fig. 3) [7]. Il contenuto in MN si è modificato nel tempo con un incremento consistente del contenuto in palladio rispetto a platino e rodio (ad esempio molte case automobilistiche impiegavano rapporti di 2:4:1 nel 1997 e 28:1:1 nel

2000). La quantità di palladio contenuta in ciascun corpo catalitico oscilla tra 1 e 5 g (quotazione del palladio ad aprile 2005: 4.900 euro/kg; 198 \$/oz). Considerato inoltre che l'industria automobilistica produce circa 40 milioni di nuove vetture/anno e che l'efficienza delle marmitte catalitiche è stimata essere intorno a 120 mila km per autoveicolo, a breve una significativa quan-

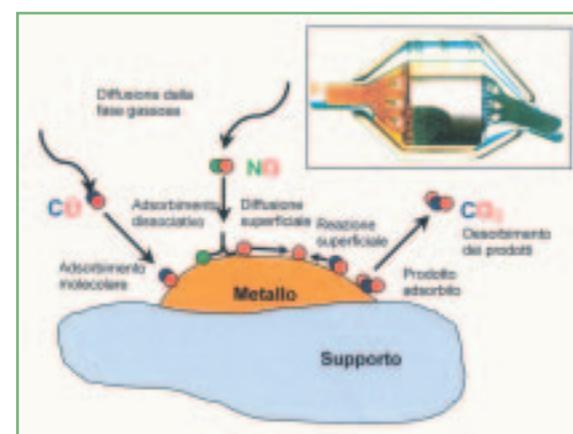


Fig. 3 - Rappresentazione schematica dei processi di conversione su un TWC

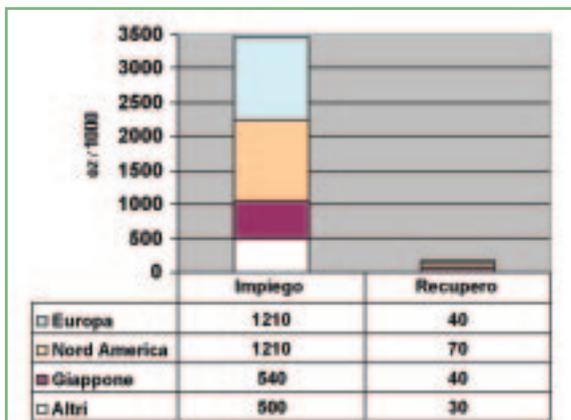


Fig. 4 - Palladio e platino impiegati e recuperati da catalizzatori automobilistici nel 2003 [4]

tà di tali marmitte arriverà a smaltimento con un giro d'affari associato al solo recupero del palladio stimabile in circa 1 miliardo di dollari all'anno [4].

Il recupero dei MN: da chi e come viene fatto

Nonostante la rilevanza economico-ambientale del loro recupero, i MN vengono ancora scarsamente recuperati ed il riciclaggio viene effettuato principalmente negli Stati Uniti, in Giappone ed in Germania (Fig. 4). Attualmente in Italia sono poche le realtà imprenditoriali che effettuano il vero e proprio recupero dei MN dai rifiuti (ad esempio la Chimet [8] o la Sarda RMP). In genere le ditte italiane autorizzate si occupano della raccolta e stoccaggio dei rifiuti, il recupero tuttavia è ancora prevalentemente delegato ad imprese estere che applicano metodiche convenzionali spesso basate sull'uso di reagenti aggressivi, tossici e/o inquinanti. La dissoluzione del palladio contenuto

nelle marmitte catalitiche non è infatti un problema tecnico di facile soluzione. Il corpo catalitico è costituito da una complessa struttura "a nido d'ape" in cui un materiale ceramico, generalmente composto da cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), funge da supporto e su di esso vengono depositati il "wash-coat", del tipo $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9] ed i MN (Fig. 5). Nei catalizzatori a tre vie il palladio è presente in piccolissima quantità rispetto al peso dell'intero monolita e si trova altamente disperso sulla superficie del wash-coat. La forte interazione del palladio con la soluzione solida di ceria/zirconia, progettata al fine di prevenire la sinterizzazione del catalizzatore e quindi di aumentarne la vita, rende difficoltosa l'estrazione del palladio. Inoltre, la capacità dei sistemi a base di ossido di cerio di cedere facilmente ossigeno reticolare riduce il carattere metallico delle particelle di palladio. Attualmente i metodi di recupero più diffusi sono la clorazione pirometallurgica [10] o la dissoluzione con acidi forti ed ossidanti [11]. La clorazione pirometallurgica sfrutta un trattamento termico ad alta temperatura (450-1500 K) in flusso di gas altamente tossici e/o aggressivi, come Cl_2 , CO, COCl_2 , CCl_4 , S_2Cl_2 e SOCl_2 o loro miscele. L'efficacia di questo metodo (rese di recupero dal 90 al 99%) è bilanciata dall'alto costo e dal notevole impatto ambientale del processo e dai gravi rischi per gli operatori. D'altra parte i tradizionali attacchi con acidi forti e ossidanti, come il solforico, il nitrico o l'acqua regia' (miscela 1:3 di acido nitrico ed acido cloridrico concentrati), sfruttano reattivi

altamente rischiosi per gli operatori e risultano non selettivi perciò devono prevedere una successiva fase di separazione dei metalli che generalmente coinvolge complessanti selettivi quali, ad esempio, la caffeina [12], la tioanilina [13] ecc. L'efficienza di questa metodica è fortemente legata alla selettività e capacità complessate dei leganti utilizzati.

Il metodo proposto

La forte richiesta di processi chimici rispettosi dell'ambiente e l'esigenza del riciclo dei materiali di scarto stimola la

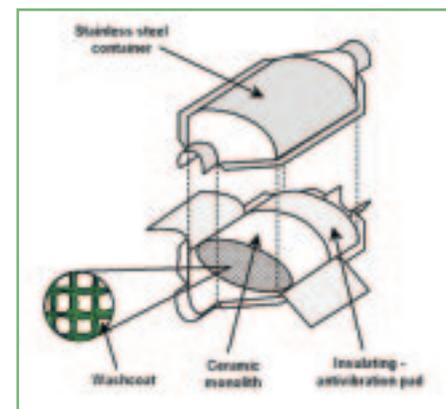


Fig. 5 - Rappresentazione schematica di una marmitta catalitica

messa a punto di metodiche innovative capaci di accoppiare efficienza con maneggevolezza e basso impatto ambientale. A tal fine, di grande potenzialità si sono rivelati sistemi quali addotti dello iodio con ditiosammidi cicliche della classe $\text{N,N}'\text{-dialchil-peridro diazepin-2,3-dione}$ ($\text{R}_2\text{dazdtx2I}_2$; R=gruppo alchilico) (Fig. 6) che mostrano possedere i requisiti richiesti per l'impiego in campo applica-

Three-way Catalysts: a Palladium Mine

Significant environmental benefits have been achieved by the introduction of three-way catalysts (TWC) in motor vehicles. Palladium is a crucial, expensive component of TWC and has limited natural availability. Its recovery has economic and environmental relevance depending also from the large number of TWC which are going to be dismissed shortly. A friendly and effective Pd-recovering method from TWC has been found and is proposed here to replace the unattractive methods currently in use.

ABSTRACT

tivo [14]. I reagenti proposti accoppiano infatti una elevata efficienza di dissoluzione ad un basso impatto ambientale (non presentano attività citotossica) e facilità d'uso. L'elevata efficienza di tali reagenti risiede nelle capacità complessanti/ossidanti coesistenti nella medesima molecola, favorite da un lato dalla forte affinità tra gli atomi di zolfo donatori ed il palladio nonché dalla chelazione (leganti bidentati), dall'altro dal potere ossidante dello iodio. Tali reagenti inoltre permettono di semplificare notevolmente la procedura di recupero ottenendo in un unico stadio la dissoluzione del metallo e la separazione dagli altri MN presenti ($R_2dazdtx2I_2$ non reagiscono con Pt e Rh). Prove di recupero del palladio sono state effettuate con $Me_2dazdtx2I_2$ su campioni modello di catalizzatori automobilistici 'a tre vie' del tipo Pd/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ preventivamente sottoposti a cicli di stress termico prolungato (200 ore a 1.050 °C) al fine di simulare l'invecchiamento di un catalizzatore reale [9], ed hanno mostrato che l'addotto è in grado di dissolvere circa quantitativamente ed in condizioni blande il palladio in essi contenuto [15]. I rilevan-

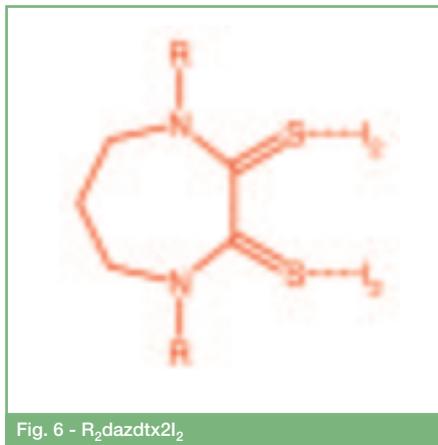


Fig. 6 - $R_2dazdtx2I_2$

ti risultati ottenuti sono stati oggetto di un brevetto italiano, in fase di estensione all'estero [16] e forniscono un ulteriore stimolo a verificare l'applicabilità del metodo sui più complessi ed eterogenei catalizzatori reali e ad estendere questi studi per selezionare nuovi reagenti modulando le loro proprietà ossidanti al variare dell'agente complessate (il legante) e/o ossidante (l'alogeno) al fine di recuperare anche gli altri MN (Pt, Rh) [17]. Lo sviluppo di questi studi dovrà necessariamente coinvolgere imprese attive nel settore del recupero per verificare l'applicabilità a sistemi reali.

Conclusioni

Si è messa a punto una metodica semplice, a basso impatto ambientale e dispendio energetico, per la dissoluzione selettiva del palladio da catalizzatori ceramici. Tale metodica presenta promettenti potenzialità per una sua applicazione nel riciclo delle marmitte catalitiche esauste e si propone come possibile risposta alla crescente domanda di metodiche eco-compatibili. I vantaggi economici e strategici legati all'alto costo del palladio, alle sue applicazioni tecnologiche ed alla dipendenza dai Paesi produttori, aggiunge appetibilità al processo di recupero.

La tematica legata al recupero dei MN si inquadra nel molto più vasto scenario della trasformazione dei rifiuti in risorse, che coinvolgerà competenze ed imprese dei più svariati settori, nonché lo sforzo delle istituzioni e dei singoli cittadini nel favorire e promuovere la nuova mentalità del riciclo finalizzata alla salvaguardia del nostro pianeta e della nostra salute.

Ringraziamenti: Si ringraziano le Università di Cagliari e Trieste per il supporto finanziario.

Bibliografia

- [1] Direttiva Europea 91/156/CE recepita in Italia dal "Decreto Ronchi", D.L. 22/97.
- [2] Direttiva Europea 2002/96/CE.
- [3] Direttiva Europea 2000/53/CE.
- [4] T. Kendall, Platinum 2004, Johnson Matthey, London, 2004.
- [5] Dati riportati dal World Gold Council, www.gold.org.
- [6] T. Gebel, In Anthropogenic Platinum Group Element Emission, F. Zereini, F. Alt (Eds.), Springer, Berlino Heidelberg, 2000.
- [7] a) J. Kašpar *et al.*, *Catalysis Today*, 2003, **77**, 419; b) S. Bernal *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2004, **28**, 31.
- [8] G. Facchinetti, T. Fumaioli, *EP* 1138791 A1 e *US* 6596245 B2.
- [9] J. Kašpar *et al.*, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000, vol. 29, ch. 184, pp. 159-267.
- [10] M.W. Ojeda *et al.*, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 1999, **108**, C33.
- [11] J.-P. Cuif, *US* 6455018, 2002.
- [12] K. Katsuya, B. Yoshinari, *JP* 2000126504, 2000.
- [13] B. Yoshinari, M. Iwakuma, *JP* 2003119032, 2003.
- [14] F. Bigoli *et al.*, *Chem. Commun.*, 1998, 2351.
- [15] A. Serpe *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, 1040.
- [16] P. Deplano *et al.*, *IT Pat.* PD2004A000096, 2004; in fase di estensione all'estero.
- [17] F. Bigoli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1788.