

STRUMENTI TECNOLOGICI PER LA RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DA AUTOVEICOLI

C. BURATTI, E. MORETTI

ABSTRACT

A partire dal 1 gennaio 1993, con l'applicazione della Direttiva dell'Unione Europea 91/411/CEE, si è reso obbligatorio l'impianto di dispositivi per la riduzione delle emissioni inquinanti su tutti gli autoveicoli immatricolati alimentati a benzina. L'impiego di tali dispositivi presenta tuttavia diversi problemi, alcuni dei quali poco conosciuti.

Il lavoro presenta i risultati di un'indagine bibliografica inerente le soluzioni tecnologiche più avanzate per la riduzione delle emissioni inquinanti da autoveicoli, adottate al fine di rispettare limiti sempre più severi imposti dalla normativa vigente. Obiettivo dello studio è quindi un'analisi delle differenti tipologie di dispositivi catalitici, del relativo meccanismo di funzionamento e dei campi di applicazione; è previsto inoltre un attento esame delle problematiche connesse con l'impiego di tali dispositivi in ambito urbano: per particolari regimi di guida, alcuni caratteristici del ciclo urbano, con rapide accelerazioni e decelerazioni, il rapporto aria/combustibile si allontana dal valore ottimale, causando una perdita di efficacia del dispositivo e un conseguente aumento delle emissioni inquinanti scaricate nell'atmosfera.

Nel tempo, inoltre, si verificano diversi processi che inducono una perdita di efficienza nei convertitori catalitici, quali la degradazione termica e meccanica: una conoscenza approfondita dei processi di invecchiamento del dispositivo può consentire una stima della tempistica degli interventi di manutenzione e/o sostituzione, in condizioni standard di guida.

Il catalizzatore favorisce inoltre alcune reazioni indesiderate e quindi la formazione di sostanze dannose per l'ambiente e per l'uomo, quali acido solfidrico (a causa dello zolfo presente nella benzina), ammoniaca e protossido di azoto (N_2O); esiste anche la possibilità di rilascio nell'ambiente di metalli nobili, che costituiscono l'anima del catalizzatore stesso. La valutazione qualitativa e quantitativa della perdita di efficienza dei sistemi di abbattimento degli inquinanti e l'analisi della formazione di possibili inquinanti non tradizionali dallo scarico dei veicoli risulta quindi di fondamentale importanza, al fine di comprendere la bontà di impiego di tali dispositivi, soprattutto in ambito urbano.

1. INTRODUZIONE

Il traffico stradale costituisce il principale fattore di pressione sull'ambiente atmosferico nelle nostre aree urbane e metropolitane: oltre il 90% del monossido di carbonio e oltre il 60% delle emissioni di ossidi di azoto e di composti organici volatili sono dovute, nei centri con popolazione superiore a 50.000 abitanti, ai trasporti su strada; il traffico nelle città è anche la principale fonte di pressione per quanto concerne le emissioni di particolato, in particolare quello di dimensioni inferiori a 10 micrometri (PM_{10}). Per far fronte a tale fenomeno, è stata emanata a livello europeo una normativa sempre più restrittiva, che ha spinto l'industria motoristica e automobilistica ad un'intensa attività di ricerca, volta allo studio di tecnologie innovative per il controllo delle emissioni. A partire dalla Direttiva dell'Unione Europea 91/411/CEE (Euro I), si è infatti reso obbligatorio, dal 1 gennaio 1993, su tutti gli autoveicoli immatricolati alimentati a benzina, l'impianto di dispositivi per la riduzione delle emissioni inquinanti: questi dispositivi sono

i convertitori catalitici che, applicati allo scarico delle autovetture alimentate a benzina, hanno lo scopo di abbattere le emissioni di monossido di carbonio (CO), composti organici volatili (COV) e ossidi di azoto (NO_x), favorendo la reazione di ossidazione di CO e COV e la riduzione degli NO_x .

L'impiego di tali dispositivi comporta alcuni problemi, quali la progressiva perdita di funzionalità del convertitore e un'efficienza ridotta in condizioni di guida severe, come quelle in ambiente urbano, caratterizzate da frequenti cicli di accelerazioni e decelerazioni. Il presente lavoro illustra i principali strumenti tecnologici adottati per la riduzione delle emissioni inquinanti dalle autovetture a benzina e diesel, quali le differenti tipologie di convertitori catalitici ed i filtri per il particolato, focalizzando l'attenzione sulle criticità connesse con l'impiego di tali dispositivi nelle condizioni reali di impiego, come, ad esempio, nelle aree metropolitane; infatti, per particolari regimi di guida tipici dei percorsi urbani, con rapide accelerazioni e decelerazioni, e nelle partenze a freddo, si assiste ad una perdita di efficacia del dispositivo ad un conseguente aumento delle emissioni inquinanti scaricate nell'atmosfera. L'impiego di suddetti dispositivi, inoltre, può dar luogo alla formazione di inquinanti non tradizionali, quali acido solfidrico, ammoniaca, protossido di azoto e metalli nobili, che possono essere rilasciati in atmosfera. Sono infine illustrati gli effetti di programmi di ispezione e manutenzione, finalizzati al controllo delle prestazioni dei sistemi di abbattimento degli inquinanti al passare del tempo.

2. QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

La più importante delle direttive in materia di emissioni dei veicoli dotati di motori a combustione interna è la direttiva 70/220/CEE, poiché stabilisce per la prima volta, nei paesi della Comunità Europea, i limiti alle emissioni e, inoltre, tutte le direttive successive sono state emanate come emendamenti ad essa.

Da quella data ad oggi le numerose direttive emanate hanno avuto notevolissime conseguenze sia sul livello delle emissioni dai veicoli motorizzati, sia sullo sviluppo tecnologico dei motori stessi che, proprio in virtù di limiti sempre più stringenti, sono stati riprogettati tenendo in considerazione non solo le prestazioni motoristiche, ma anche l'impatto ambientale.

Le normative suddette prevedono, ai fini dell'omologazione del veicolo, limitazioni ai quantitativi in massa di quattro inquinanti principali: monossido di Carbonio (CO), idrocarburi incombusti (HC), ossidi di azoto (NO_x) e particolato solido (PM); le concentrazioni di tali inquinanti sono misurate durante cicli di prova codificati, eseguiti secondo opportune modalità.

Nella tabella 1 sono riportati, a titolo di esempio, i limiti relativi agli inquinanti regolamentati dalle più recenti normative per i veicoli leggeri; quella attualmente in vigore è la 98/69 fase III (EURO III), i cui limiti emissivi saranno ulteriormente ridotti con l'entrata in vigore, nel 2006, della fase IV (EURO IV), che prevede un dimezzamento di essi rispetto alla fase precedente.

	Tipo Veicolo	Data Applicaz.	CO [g/km]	HC + NO _x [g/km]	HC [g/km]	NO _x [g/km]	PM [g/km]
91/441/EEC (Fase I)	Benzina	31.12.92	2.72	0.97	-	-	0.14
	Diesel IDI	31.12.92	2.72	1.36	-	-	0.19
	Diesel DI	01.07.94	2.72	0.97	-	-	0.14
94/12/EC (Fase II)	Benzina	01.01.96	2.2	0.5	-	-	-
	Diesel IDI	01.01.97	1.0	0.7	-	-	0.08
	Diesel DI	01.01.97	1.0	0.9	-	-	0.1
	Diesel DI	01.10.99	1.0	0.7	-	-	0.08
98/69/EC (Fase III) (proc. mod.)	Benzina	01.01.01	2.30	-	0.20	0.15	-
	Diesel		0.64	0.56	-	0.50	0.05
98/69/EC (Fase IV)	Benzina	01.01.06	1.00	-	0.10	0.08	-
	Diesel		0.5	0.30	-	0.25	0.025

Tabella 1: Limiti delle emissioni allo scarico per l'omologazione degli autoveicoli (Brescianini e alt., 2001)

Molta attenzione inoltre è rivolta ad un inquinante non contemplato in precedenza, l'anidride carbonica (CO₂), responsabile del cosiddetto effetto serra; lo scopo è ridurre le emissioni medie di CO₂ del parco circolante europeo da un valore di circa 180 g/Km nella situazione attuale fino a 140 g/km entro il 2008. Questo comporta la ricerca di motori caratterizzati da basso consumo specifico di combustibile.

Al fine di rispettare le restrizioni imposte dalle normative antinquinamento, è possibile attuare differenti interventi riguardanti prevalentemente:

- la qualità dei combustibili;
- le caratteristiche dell'alimentazione: la composizione della miscela aria-combustibile può essere ottimizzata per ottenere gas di scarico meno inquinanti;
- il processo di combustione, che può diventare più completo ed efficiente;
- la ricerca di soluzioni innovative inerenti il sistema di propulsione (motori elettrici, motori ibridi, celle a combustibile);
- sistemi di depurazione dei gas di scarico a valle del motore.

Nel seguito sono descritte le soluzioni tecnologiche più recenti riguardanti l'ultimo intervento citato: dispositivi catalitici e filtri per il particolato.

3. I CONVERTITORI CATALITICI

I dispositivi catalitici, sfruttando il principio della catalisi chimica, permettono di ossidare CO ed HC a temperature relativamente basse (attorno ai 300 °C), ottenibili anche con miscele povere ed ai carichi parziali, e di ridurre gli ossidi di azoto (NO_x) non eliminabili per via termica; i prodotti di queste reazioni sono vapor d'acqua, anidride carbonica e azoto, non nocivi per la salute.

L'introduzione dei dispositivi suddetti, resa obbligatoria per i veicoli a benzina dal 1 gennaio 1993 (Direttiva dell'Unione Europea 91/411/CEE, Euro I), ha fatto sì che, a parità di energia consumata, le emissioni inquinanti dei veicoli catalizzati rispetto ai veicoli a benzina convenzionali (pre-Euro I) siano notevolmente ridotte (COPERT II, 1997; ANPA, 2000; De Lauretis e alt., 2003). A titolo di esempio, con riferimento al percorso urbano e ad un'au-

tovettura di cilindrata inferiore a 1400 cc¹, passando da un veicolo non catalizzato ad uno immatricolato dopo il 1997, con omologazione EURO II (direttiva 94/12/ECC), l'emissione di monossido di carbonio scende da 32.33 a 14.82 g/km, gli ossidi di azoto da 1.64 a 0.55 g/km ed i composti organici non volatili da 6.54 a 2.37 g/km.

Un convertitore catalitico è costituito da un involucro metallico che guida i gas combusti attraverso un letto di catalisi, dove vengono a contatto con sostanze capaci di accelerare notevolmente alcune reazioni chimiche, senza prendervi parte. Per avere una buona efficienza di conversione, occorre che il materiale attivo sia distribuito su una vasta area, in modo da favorire l'adsorbimento dei reagenti gassosi. In genere si usa un supporto ceramico, sulla cui superficie è depositato uno strato refrattario ad elevata porosità, a sua volta impregnato di materiale catalizzante. Il supporto può presentarsi in due forme tipiche: una struttura monolitica, a forma di nido d'ape, oggi preferita per la minore resistenza fluidodinamica, la maggiore efficacia e la facilità di installazione; un letto di sferette o cilindretti attraversato dal flusso dei gas.

Esistono diverse tipologie di convertitori catalitici, adatti a tipologie differenti di motori a combustione interna; si riporta nel seguito una loro breve descrizione (Ferrari, 2001; Heywood, 1998; Ferrari, Onorati, 2002; Ferrari, Onorati, 2001).

3.1 Convertitori trivalenti

Per abbattere l'inquinamento prodotto dai motori a benzina si è affermato l'uso di convertitori trivalenti, detti brevemente TWC (Three Way Catalyst). Essi svolgono una triplice azione sui gas di scarico derivanti da un'alimentazione prossima a quella stechiometrica, essendo capaci di ridurre contemporaneamente gli NO_x ad N₂ e di ossidare HC e CO a CO₂ ed H₂O. I catalizzatori trivalenti hanno una struttura monolitica, a forma di nido d'ape, come illustrato in figura 1. Il supporto monolitico può essere di materiale ceramico (cordierite) o metallico (acciaio inossidabile). Il monolita contiene dei piccoli canali, ognuno di circa 1 mm di diametro (300 – 600 canali per pollice quadrato) offrendo, così, una superficie adatta all'interazione dei gas di scarico con i metalli attivi. Questo è possibile grazie ad un rivestimento dei canali, detto washcoat che, rendendoli ruvidi, ne può aumentare la superficie effettiva fino a 7000 volte. Dopo il trattamento di washcoat, la superficie viene impregnata con i metalli preziosi per ottenere l'attività catalitica necessaria (fig. 2).

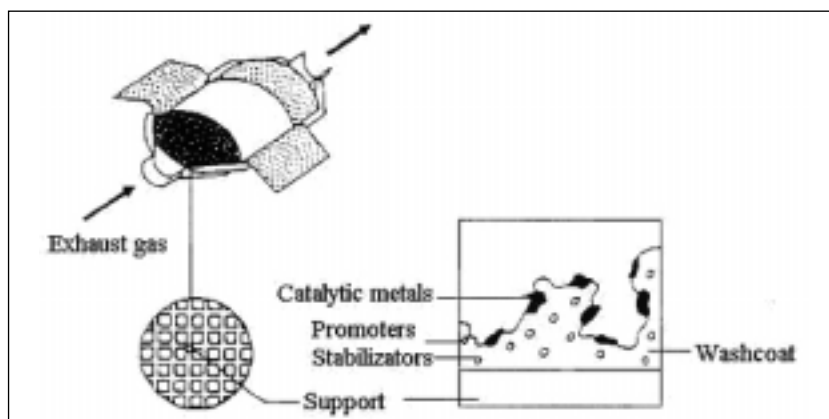


Figura 1: Struttura di un catalizzatore monolitico (Ferrari, Onorati, 2002).

¹ I valori dei fattori di emissione, calcolati impiegando il modello COPERT, sono relativi al parco circolante italiano nel 1997 e al ciclo di guida urbano, caratterizzato da una velocità media di 25 Km/h; le emissioni si riferiscono al percorso totale, comprensivo anche di quello a freddo.

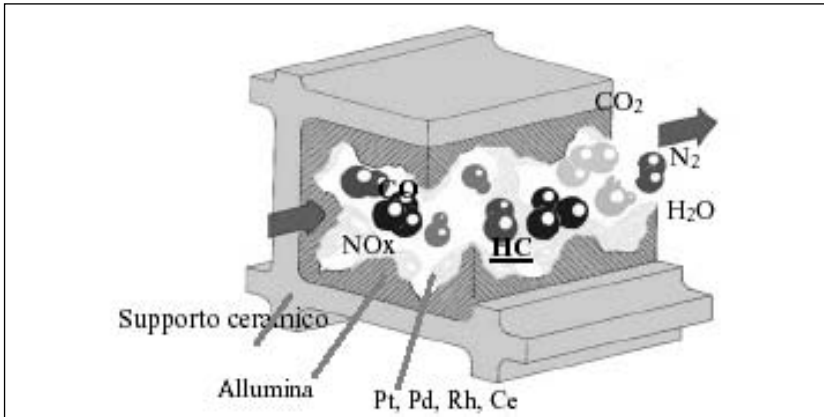


Figura 2: Particolare della sezione del canale di un tipico convertitore catalitico (Ferrari, Onorati, 2001).

I metalli preziosi correntemente impiegati nei convertitori trivalenti sono il platino (Pt), il palladio (Pd) ed il rodio (Rh). La quantità di metalli attivi presente nel catalizzatore è circa l' 1-2% in peso rispetto al washcoat. Questi metalli nobili sono usati per ridurre le emissioni dei gas inquinanti, come gli idrocarburi, il CO e l'NO_x. Il rodio è stato dimostrato essere un efficiente catalizzatore per la riduzione dell'NO_x, mentre il palladio ed il platino sono usati per realizzare le reazioni di ossidazione del CO e degli idrocarburi, particolarmente durante le partenze a freddo. Perciò i catalizzatori trivalenti presenti sul mercato sono spesso una combinazione di due metalli preziosi, come Pt-Rh o Pd-Rh.

3.2 Convertitori deNO_x

L'uso dei convertitori trivalenti permette il rispetto dei limiti delle emissioni previsti dalle norme limitatamente ai motori che impiegano una miscela prossima al suo valore stechiometrico. Poiché attualmente, per abbattere i consumi, si tende verso un'alimentazione fortemente magra (ossia una miscela aria-combustibile caratterizzata da un contenuto di combustibile inferiore a quello stechiometrico), si sta mettendo a punto una nuova generazione di convertitori catalitici, denominati sinteticamente Convertitori deNO_x. Essi si basano in genere su due differenti approcci:

1. l'uso di catalizzatori di avanzate proprietà strutturali, in grado di creare un microclima locale, che permetta agli HC presenti nei gas di scarico di ridurre per catalisi gli NO_x ad N₂, anche con un eccesso di O₂;
2. l'uso di convertitori ad accumulo e riduzione, capaci di fissare gli NO_x durante le condizioni di funzionamento magro del motore, e di rilasciarli periodicamente e ridurli quando esso è portato a marciare ricco per brevi intervalli di tempo.

Per quanto riguarda l'uso dei catalizzatori del primo tipo, le tecnologie oggi studiate sono le seguenti:

- a) catalisi passiva, attraverso un semplice flusso dei gas combusti su di un letto impregnato di opportuni catalizzatori; si impiegano come elementi riducenti solo gli HC presenti nel gas di scarico;
- b) catalisi attiva, che prevede l'uso di catalizzatori con l'aggiunta di piccole quantità di riducenti (HC incombusti, CO, H₂, ecc.).

I catalizzatori attivi presentano un'efficienza di conversione decisamente superiore (circa doppia) di quella dei passivi, ma nonostante i continui progressi, entrambi questi tipi di convertitori non sono ancora del tutto pronti per un impiego di tipo industriale. Per quanto riguarda il secondo approccio, la tecnologia dei convertitori ad accumulo e riduzione degli NO_x rappresenta un'evoluzione dei catalizzatori trivalenti classici, mediante l'introduzione di opportune sostanze in grado di fissare gli NO_x , tuttavia con una scarsa capacità di azione sull' O_2 . La funzione di queste sostanze si esplica attraverso due fasi principali:

- accumulo degli NO_x presenti nei gas di scarico nel convertitore, durante il funzionamento del motore con miscela magra, ad opera di agenti fissanti costituiti principalmente da ossidi di metalli alcalini (spesso ossidi di bario). L' NO presente viene prima ossidato ad NO_2 dall'azione catalitica del platino e poi accumulato come nitrato di metalli alcalini;
- rilascio e riduzione degli NO_x durante il funzionamento del motore con miscela ricca. Nei gas di scarico, in condizioni di miscela ricca, si hanno momentaneamente prodotti di parziale ossidazione come CO , HC ed H_2 . Questi composti (e principalmente il CO) esercitano un triplice effetto: fissano l' O_2 eventualmente penetrato negli elementi di accumulo, producono il rilascio degli NO_x (trasformando i nitrati di metalli alcalini in carbonati) e, sfruttando l'azione catalitica del rodio, contribuiscono a ridurre gli NO_x rilasciati ad N_2 .

Questi convertitori presentano problemi di durata alle alte temperature: al di sopra dei 750°C , il bario interagisce con il materiale di supporto, causando la riduzione della sua capacità di assorbimento. Inoltre, lo zolfo presente nel combustibile può avvelenare gli elementi assorbenti, poiché la SO_2 interagisce con essi in modo analogo all' NO_2 . Una volta formati, i solfati sono termodinamicamente più stabili dei nitrati, per cui l'avvelenamento da zolfo è difficile da eliminare. Questi convertitori presentano attualmente la più alta efficienza di conversione e quindi hanno maggiori possibilità di realizzazione su scala industriale; certamente lo sviluppo di questi sistemi e la loro applicazione sullo scarico degli avanzati motori ad iniezione diretta di benzina a carica stratificata potrebbe essere facilitata da una riduzione del contenuto di zolfo nelle benzine (attualmente piuttosto alto, se confrontato con quello delle benzine giapponesi).

3.3 Catalizzatori solo ossidanti

Le marmitte catalitiche ossidanti (DOC, Diesel Oxidation Catalysts) sono impiegate per la riduzione delle emissioni dei motori Diesel; a seconda del tipo di motore, esse ossidano dal 30 all'80% delle emissioni gassose di HC e dal 40 al 90% delle emissioni di CO , lasciando invece inalterate le emissioni degli NO_x . La conversione degli NO_x può avvenire soltanto in ambiente riducente, certamente diverso dal gas di scarico del Diesel, ricco di O_2 .

I DOC sono simili ai convertitori catalitici adottati nei motori a benzina (fig. 3). La marmitta è costituita da un monolita ceramico su cui è depositato il catalizzatore. Elementi catalizzanti sono generalmente platino, palladio o entrambi, dispersi su un'ampia superficie, in modo da massimizzare il contatto con le emissioni liquide e gassose.

Il substrato può essere metallico o ceramico: l'uso del metallo come substrato permette di avere pareti più sottili, e quindi un maggior numero di celle per unità di superficie, minore contropressione e maggiore resistenza; d'altro canto il substrato ceramico presenta una maggiore adesione del catalizzatore, minore sensibilità alla corrosione e minori costi.

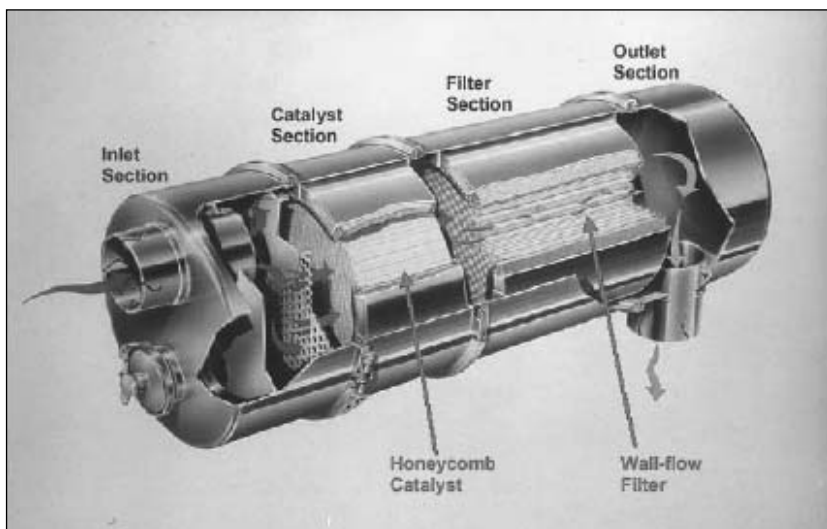


Figura 3: Esempio di un sistema di abbattimento dotato di catalizzatore ossidante e filtro di particolato (Continuously regeneration trap®, Johnson Matthey).

4. CONTROLLO DELLE EMISSIONI NEI MOTORI DIESEL: I FILTRI PER IL PARTICOLATO

Per quanto riguarda i motori diesel gli HC, pur non essendo presenti in concentrazioni elevate, devono essere controllati, perché contengono alte concentrazioni di aldeidi e prodotti di parziale ossidazione, molto reattivi nella produzione di smog fotochimico e caratterizzati dal tipico odore percepito con fastidio allo scarico del Diesel. Gli NO_x devono essere tenuti sotto controllo, perché sono generalmente consistenti in quanto favoriti dalla disuniforme distribuzione del combustibile nella carica, che rende disponibile ossigeno in zone dove la temperatura è più alta. Il CO invece non costituisce un problema per il Diesel, dal momento che si ha sempre una buona disponibilità di ossigeno, anche in condizioni di pieno carico. Il particolato risulta quindi l'inquinante che richiede maggiore attenzione.

Quando le azioni di abbattimento delle sostanze inquinanti a monte del motore non sono sufficienti per rispettare i limiti sempre più stringenti richiesti dalle normative (EURO IV, nel prossimo 01.01.2006) oppure causano un aumento del consumo specifico di combustibile, si deve ricorrere ad interventi di post-trattamento sui gas scaricati. È quello che in genere si fa in primo luogo per abbattere il particolato ed anche per ridurre gli ossidi di azoto.

L'azione più a lungo sperimentata per depurare i gas combusti dal particolato è costituita dal loro filtraggio.

Un filtro (o trappola) per il particolato (fig. 4) è essenzialmente un componente che costringe i gas combusti a passare attraverso una barriera porosa: le particelle di dimensioni superiori a quelle dei pori sono trattenute, mentre i composti gassosi attraversano la parete filtrante. Gli agglomerati carboniosi si accumulano così sulla superficie filtrante, che deve essere periodicamente o con continuità pulita, ossidando i depositi ammassati. Poiché questi filtri devono essere in grado di sopportare elevate temperature, sono generalmente realizzati in materiale ceramico, con una struttura monolitica a celle (o a nido d'ape) o metallica. I più diffusi sono quelli ceramici, ottenuti per estrusione di materiale ceramico poroso (conderite), in modo da ricavare elementi cilindrici monolitici con canali disposti assialmente e chiusi alternativamente alle estremità, per costringere i gas ad attraversare le pareti porose dei canali, per raggiungere i condotti adiacenti lasciando indietro le particelle trasportate in sospensione.

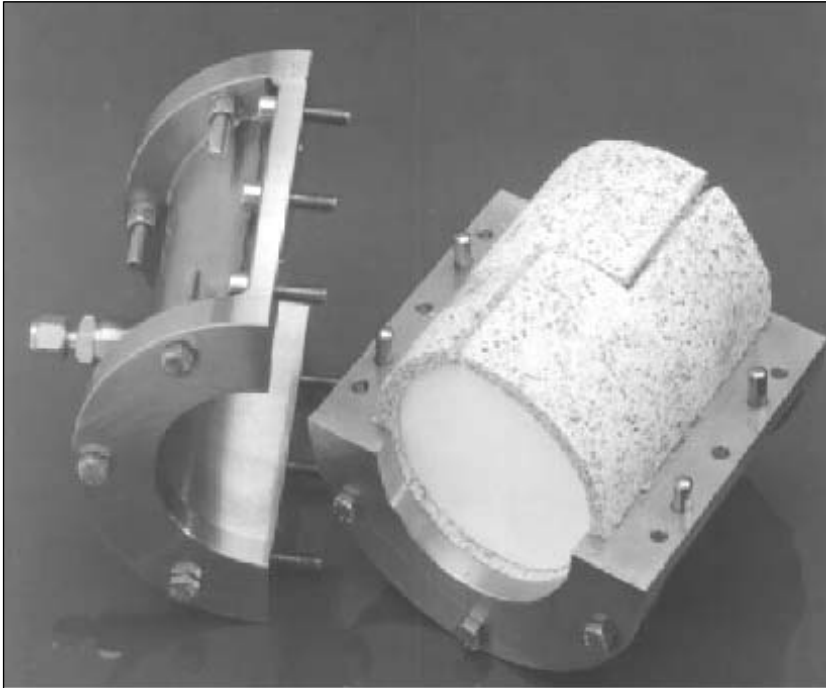


Figura 4: Esempio di filtro per il particolato con schiuma metallica (Ferrari, Onorati, 2002).

Per loro natura gli elementi filtranti tendono in breve tempo ad intasarsi, causando un aumento della contropressione allo scarico, che compromette il funzionamento del motore e penalizza i consumi. Risulta quindi indispensabile l'introduzione di un dispositivo capace di rigenerare in maniera automatica il filtro, eliminando il particolato accumulato.

La rigenerazione può attuarsi innescando la combustione del particolato all'interno della trappola (rigenerazione termica e/o catalitica) oppure, con nuove metodologie attualmente in fase di sviluppo, mediante la loro asportazione fisica, che deve essere ovviamente automatica (rigenerazione meccanica).

5. SISTEMI DI DIAGNOSI DI BORDO (EOBD)

Al fine di garantire che i veicoli possano conservare nel tempo la loro capacità di soddisfare le norme antinquinamento, i legislatori hanno imposto verifiche sulla qualità dei gas scaricati dal motore; esse vanno eseguite ogni due anni (direttiva 92/55) per le vetture conformi alle normative EURO I ed EURO II, con una tolleranza pari allo 0.5% dei limiti fissati. Inoltre, il sistema di abbattimento delle emissioni deve garantire un corretto funzionamento per almeno 80.000 km (EURO III) o 100.000 km (EURO IV), cioè durante la vita media dell'autovettura. Il sistema di controllo delle emissioni può perdere col tempo la capacità di contenerle entro i limiti di legge. Le norme (direttiva 98/69) prescrivono pertanto la presenza sulle autovetture di un sistema automatico di diagnosi di bordo (EOBD = European On Board Diagnostic), in grado di segnalare l'eventuale malfunzionamento di qualche componente grazie all'accensione di una spia luminosa. In tal caso il proprietario ha l'obbligo di far riparare rapidamente il guasto, poiché il computer di bordo memorizza la distanza percorsa dal momento della sua segnalazione.

I componenti da tenere sotto controllo sono i seguenti:

- il sensore di ossigeno che, rilevando le rapide variazioni di ricchezza dell'alimentazione del motore, emette segnali di tensione continuamente variabili nel tempo alla centralina elettronica, che regola di conseguenza la durata di apertura degli iniettori. Con il suo invecchiamento, la risposta ai cambiamenti di ricchezza diventa sempre più lenta, con ovvie conseguenze sulla prontezza di intervento nelle correzioni del rapporto di miscela aria- combustibile. Con l'aggiunta di un secondo sensore a valle del convertitore catalitico è possibile effettuare un confronto tra i segnali di uscita dei due sensori ed individuare eventuali malfunzionamenti;
- il convertitore catalitico, la cui efficienza non deve diminuire (per invecchiamento, avvelenamento dei siti attivi, sinterizzazione dei metalli nobili per effetto termico, ecc.) fino al punto di compromettere la qualità dei gas scaricati. Il deterioramento dell'efficienza di conversione può essere evidenziato per mezzo dell'analisi del segnale proveniente dal sensore di O_2 posto a valle del convertitore catalitico. Al diminuire dell'efficienza del catalizzatore esso passa da un andamento poco variabile nel tempo ad oscillazioni sempre più simili a quelle del sensore a monte. Infatti, se la conversione degli inquinanti avviene correttamente nel sistema, l' O_2 libero nei gas combusti viene completamente consumato nelle reazioni di ossidazione di CO ed HC, tanto che il segnale del sensore di ossigeno a valle è basso e abbastanza costante. Se l'efficienza di conversione si riduce, la quantità di O_2 nei gas combusti a valle della marmitta catalitica cresce di conseguenza, comportando un segnale del sensore di ossigeno a valle più intenso e variabile;
- le candele di accensione che, per usura o difetti ai collegamenti elettrici, possono causare mancate accensioni, con conseguente presenza marcata di CO ed HC nei gas di scarico;
- l'impianto antievaporativo che, per invecchiamento, può perdere la sua capacità di trattenere i vapori di benzina provenienti dal serbatoio, lasciandoli disperdere nell'atmosfera.

Le norme prescrivono che le verifiche sull'efficacia dei sistemi EOBD vengano eseguite insieme ai test sulla qualità dei gas combusti, simulando il malfunzionamento dei vari componenti e verificando la corretta segnalazione dell'insufficienza all'utente.

6. PROBLEMATICHE CONNESSE CON L'IMPIEGO DI CONVERTITORI CATALITICI IN AMBITO URBANO

La cinetica chimica delle reazioni di ossidoriduzione realizzate ad opera dei metalli catalizzatori nei convertitori catalitici impone un set di condizioni necessarie al funzionamento ottimale del dispositivo, che perde rapidamente efficacia se si opera al di fuori dell'intervallo di temperature $300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ e di un campo molto ristretto del rapporto aria/combustibile. Perché il convertitore catalitico possa svolgere la sua funzione trivalente con un'elevata efficienza, è necessario che il motore sia alimentato con un rapporto di miscela molto vicino allo stechiometrico: infatti un eccesso di O_2 libero nel gas combusto rende difficile la riduzione degli NO_x , mentre un suo difetto fa diminuire la probabilità di ossidazione di CO ed HC. Più precisamente, l'efficienza di conversione di tutti e tre gli inquinanti nel convertitore catalitico si mantiene superiore all'80% solo se il motore viene alimentato con un rapporto aria/combustibile attorno al valore stechiometrico, pari a 14,6.

Nonostante i tempi di risposta dei sistemi di iniezione diretta si siano cospicuamente ridotti, per particolari regimi di guida, alcuni caratteristici del ciclo urbano, con rapide accelerazioni e decelerazioni, il rapporto aria/combustibile si allontana dal valore ottimale, causando un aumento delle emissioni inquinanti.

Nel tempo, inoltre, diversi fattori provocano una progressiva perdita di funzionalità del con-

vertitore catalitico, tra cui la sinterizzazione termica e l'avvelenamento dei siti catalitici sono i principali: la sinterizzazione altro non è che un processo di ricristallizzazione dei metalli nobili, causato dalle elevate temperature che il convertitore raggiunge in condizioni di carico elevato; l'avvelenamento è dovuto all'inevitabile presenza, nei gas che attraversano il convertitore, di sostanze che reagiscono con la sua parte attiva o che semplicemente si depositano lentamente su di essa; tali sostanze sono contenute ad esempio nell'olio lubrificante (fosforo e zinco), nella benzina o nella stessa aria prelevata dall'ambiente esterno. In definitiva, l'efficienza è massima solo quando la marmitta catalitica è nuova e in condizioni di guida stazionarie, tipicamente su percorsi autostradali.

I punti deboli della marmitta catalitica evidenziati possono essere così riassunti:

- essa è efficace solo a caldo; in un'auto utilizzata giornalmente per numerosi brevi tragitti intervallati da soste (spostamenti urbani), non raggiunge mai la temperatura di lavoro e quindi l'efficacia diminuisce sensibilmente; anche a caldo, l'efficacia si riduce in presenza di frequenti accelerazioni e decelerazioni. Nei primi minuti, le cosiddette partenze a freddo, la temperatura del convertitore catalitico è bassa ed esso non è ancora attivo, quindi gli idrocarburi e il CO non sono ossidati dal dispositivo; questi inquinanti sono, infatti, quelli che contribuiscono in maggior parte alle emissioni totali durante i primi minuti di funzionamento del motore. Viceversa, a pieno carico, con temperature superiori a 800-1000°C, avviene la sinterizzazione termica, che provoca una ricristallizzazione del catalizzatore e la distruzione dei metalli catalizzatori (Lassi, 2003);
- oltre alle reazioni desiderate (ossidazione di CO e COV e riduzione degli NO_x), la marmitta catalitica favorisce alcune reazioni indesiderate, che portano alla formazione di acido solfidrico (a causa dello zolfo presente nella benzina), di ammoniaca e di protossido di azoto (N₂O);
- nonostante le quantità di platino, palladio e rodio impiegate in una marmitta catalitica siano minime (3 o 4 grammi in tutto) e nonostante questi metalli non siano virtualmente consumati durante il funzionamento, studi europei hanno dimostrato che una minima parte di essi viene rilasciata nell'ambiente in seguito a processi di degradazione sia termica che meccanica (Barbante, 2002). Recentemente è stata verificata la dispersione di piccole tracce di questi elementi anche a grande distanza dalle fonti di emissione (CNR, Istituto di ricerca sulle acque). Il fenomeno rappresenta, quindi, un problema ambientale di scala globale e non deve essere trascurato, data l'estrema tossicità di questi metalli. Essi possono andare dispersi in modo improprio nell'ambiente, anche in caso di rottamazione abusiva dell'autovettura o di incidente;
- l'abbattimento teorico dei gas tossici per un dispositivo perfettamente funzionante su ciclo extraurbano è al 90% sul CO e all'80% sugli NO_x, ma la completa ossidoriduzione delle specie inquinanti non impedisce la loro degradazione e ricombinazione chimica. L'aggiunta, nella benzina cosiddetta verde, di metilterbutiletere (MTBE) ed etilertbutiletere (ETBE) determina inoltre la liberazione di formaldeide ed acetaldeide, in conseguenza della quale aumenta anche il protossido d'azoto, uno dei principali gas serra;
- la perdita di efficacia per invecchiamento della marmitta catalitica può essere rilevata e quantificata con precisione solo effettuando l'analisi dei gas di scarico; a tal fine devono essere opportunamente pianificati i controlli periodici dei dispositivi catalitici.

7. L'IMPORTANZA DEI PROGRAMMI DI ISPEZIONE E MANUTENZIONE

Sebbene la durata dei dispositivi di abbattimento delle emissioni allo scarico debba essere pari almeno ad 80.000 Km (normativa EURO III), permane il rischio che in alcuni casi specifici, per eventi casuali o traumatici, tali dispositivi possano perdere la loro originaria capacità di depurazione dei gas di scarico. Risultano quindi fondamentali i pro-

grammi di manutenzione e ispezione, al fine di garantire il corretto funzionamento di tali sistemi nel tempo.

A tale proposito l'iniziativa Bollino Blu si pone come obiettivo il controllo dei gas di scarico degli autoveicoli, mediante la periodica manutenzione dei dispositivi di alimentazione e di combustione. Il Bollino blu è un contrassegno autoadesivo, valido su tutto il territorio nazionale (rilasciato dalle autofficine che hanno aderito alla campagna sottoscrivendo apposito disciplinare) da applicare sul parabrezza del veicolo. La validità, secondo quanto disposto dalla Direttiva Ministeriale, è di non più di 12 mesi dalla data del rilascio per i veicoli immatricolati dopo il 1° gennaio 1988 e non più di 6 mesi per i veicoli immatricolati prima del 1° gennaio 1988. I singoli comuni possono decidere l'applicazione del Bollino Blu e scegliere le modalità delle limitazioni nel proprio territorio.

Si ritiene utile riportare, a titolo di esempio, gli effetti dell'applicazione della campagna di ispezione Bollino Blu in alcune aree metropolitane italiane.

I risultati della campagna per il periodo 1999/2000 nel comune di Firenze (Comune di Firenze- ARPAT, 2000) offrono una panoramica dello stato delle emissioni autoveicolari sulle varie categorie controllate: per i veicoli a benzina i dati mostrano l'efficacia dell'intervento di manutenzione dei veicoli e la loro messa a punto nel mantenere le emissioni medie di CO stabilmente sotto il limite di riferimento normativo; infatti, per il parco veicolare controllato, grazie agli interventi di messa a punto del veicolo effettuati a seguito del controllo, si è ottenuta una riduzione media del CO pari al 53% per i veicoli non catalizzati ed al 21% per quelli catalizzati. Relativamente agli altri inquinanti studiati (HC e NO_x) risulta prematuro fornire un'indicazione sui valori medi tipici, essendo i dati disponibili numericamente scarsi, a causa dell'inadeguata adesione delle autofficine alle nuove modalità di controllo prescritte dall'Amministrazione Comunale. Relativamente alle vetture diesel controllate, i dati confermano l'efficacia del provvedimento nella riduzione dei valori medi di particolato e nell'ulteriore riduzione delle percentuali di veicoli con emissioni superiori ai limiti normativi al momento del controllo.

Altre interessanti considerazioni emergono da una ricerca effettuata nel 1999 nell'area lombarda (Chiesa e alt., 2000): in tale ambito sono stati raccolti dati su oltre 700 ispezioni Bollino Blu e sono state provate su banco a rulli due auto in diversi stati di manutenzione. I controlli sul campione esaminato, costituito da 746 veicoli, 410 a benzina non catalizzati, 311 a benzina catalizzati e 25 vetture a gasolio, mostrano che oltre il 20% delle vetture non catalizzate e circa il 7% delle vetture catalizzate risultano non conformi ai limiti previsti per la certificazione (tab. 2); inoltre, le vetture non in regola sono state sottoposte ad una seconda prova, a seguito degli interventi di messa a punto, al fine di evidenziare le riduzioni delle emissioni ottenute.

	Testate	Non conformi [%]	Tipi di intervento
Auto a benzina non catalizzate	410	20	Regolazione anticipo di accensione, sostituzione candele e filtri, ecc. ⁽¹⁾
Auto a benzina catalizzate	311	7	Sostituzione catalizzatore o sonda lambda, revisione iniettori ⁽²⁾
⁽¹⁾ La riduzione di CO al minimo è pari mediamente al 70% (20% per gli HC); su cicli di guida urbani la riduzione dovuta ad una manutenzione "estesa" è pari al 10-20% per il CO. Effetti trascurabili o negativi per gli NO _x in tutti e due i casi.			
⁽²⁾ La sostituzione del catalizzatore comporta riduzioni dell'80% per il CO e del 70% per gli HC su cicli di guida urbani.			

Tabella 2: Risultati delle ispezioni Bollino Blu effettuati nel 1999 presso 27 officine Lombarde (Chiesa e alt., 2000).

Le emissioni di CO, HC ed NO_x delle auto non catalizzate risultano anche 100 volte superiori a quelle delle auto catalizzate e sono strutturali, cioè dipendono dalla natura del propulsore. Di conseguenza, interventi di manutenzione anche spinti possono produrre miglioramenti degni di nota, ma comunque ben lontani da quelli ottenibili con tecnologie specifiche per la riduzione delle emissioni, quali i sistemi catalitici installati sulle auto più recenti. Per le vetture non catalizzate, la messa a punto necessaria per rispettare i limiti Bollino Blu comporta riduzioni molto sostanziali (mediamente, 68% circa) delle emissioni di CO al minimo, con riduzioni meno marcate, ma comunque significative, delle emissioni di HC. La manutenzione spinta di questi veicoli (sostituzione filtri e candele, cambio olio, regolazione anticipo di accensione, etc.) può comportare riduzioni delle emissioni di CO, sui tipici cicli di guida urbani, che possono essere stimate pari al 10 - 20%.

Le prove eseguite sul banco a rulli hanno evidenziato che le emissioni delle vetture catalizzate risentono inevitabilmente dello stato di manutenzione del sistema catalitico. Ad esempio, la sola sostituzione del catalizzatore (quand'esso si trovi in condizioni di degrado spinto) può comportare riduzioni delle emissioni, sugli stessi cicli di guida, dell'80% per il CO e del 70% per gli HC. Di qui la grande importanza di ispezioni periodiche quale strumento per garantire che le emissioni dei veicoli siano effettivamente conformi alle potenzialità della tecnologia. Va precisato comunque che gli interventi inerenti i componenti del sistema di controllo degli inquinanti (sostituzione della marmitta catalitica, sostituzione della sonda lambda, revisione degli iniettori) sono impegnativi e costosi: da 100 ÷ 150 fino a oltre 500 (il costo di una marmitta catalitica).

8. CONCLUSIONI

L'evidente contributo delle emissioni da trasporto stradale all'inquinamento atmosferico, soprattutto nel contesto urbano, ha spinto i legislatori verso l'emanazione di numerose direttive che prescrivono limiti emissivi sempre più restrittivi; l'industria automobilistica ha quindi introdotto nuove tecnologie e sta ricercando soluzioni innovative per il controllo delle emissioni allo scarico, al fine di rispettare limiti in continua evoluzione. Il presente lavoro fornisce una panoramica generale dei principali strumenti tecnologici impiegati per ridurre l'impatto sull'ambiente dei veicoli a benzina e diesel. L'introduzione dei convertitori catalitici ed il costante miglioramento dei materiali e delle tecnologie costruttive dei sistemi catalitici hanno consentito una notevole riduzione degli inquinanti (CO, HC e NO_x) emessi dalle autovetture. Tuttavia occorre sottolineare le criticità connesse con l'impiego di tali dispositivi in ambito urbano: le brevi percorrenze e le partenze a freddo tipiche del ciclo urbano fanno sì che il dispositivo non funzioni nelle condizioni ottimali, causando un aumento delle emissioni rispetto alle condizioni per le quali è stato progettato. Il catalizzatore può inoltre favorire, tramite reazioni indesiderate, la formazione di sostanze dannose per l'ambiente e per l'uomo, quali acido solfidrico, ammoniacale e protossido di azoto (N_2O); esiste anche la possibilità di rilascio nell'ambiente dei metalli nobili, che costituiscono l'anima del catalizzatore stesso.

Un altro aspetto di fondamentale importanza è l'invecchiamento e la durata dei sistemi catalitici: eventi traumatici o l'usura del dispositivo possono provocare una considerevole perdita di efficienza, con un conseguente aumento degli inquinanti immessi in ambiente; occorre quindi predisporre e pianificare interventi di ispezione e manutenzione come strumento fondamentale di controllo dei sistemi di abbattimento. Programmi di ispezione come il Bollino Blu si sono infatti rivelati efficaci in alcuni contesti italiani, mostrando l'importanza di appropriati interventi di manutenzione ai fini della riduzione delle emissioni dai veicoli.

BIBLIOGRAFIA

- C. Brescianini, M. Capobianco, G. Zamboni, Analisi degli effetti di provvedimenti di limitazione del traffico veicolare sulla qualità dell'aria in un grande centro urbano, 56° Congresso nazionale ATI, Napoli, 2001, pp. 165-178.
- Modello COPERT II - Computer Programme for calculating Emissions from Road Traffic, European Environmental Agency, 1997.
- Le emissioni in atmosfera da trasporto stradale, ANPA - serie Stato dell'Ambiente n. 12/2000, in www.sinanet.anpa.it/aree/atmosfera/emissioni/Transport/FINALE.pdf
- R. De Lauretis, R. Liburdi, P. Picini, S. Saija - APAT, Le emissioni atmosferiche da trasporto stradale in Italia dal 1990 al 2000 Parte 1 - Le emissioni, in http://ambiente.anpa.it/EPTransport/Apat2003_part1.pdf.
- G. Ferrari, Motori a combustione interna, Edizioni Il Capitello, Torino, 2001.
- John B. Heywood, Internal Combustion Engine Fundamentals, Ed. McGrawHill, New York., 1988.
- G. Ferrari, A. Onorati, Evoluzione delle emissioni inquinanti nei sistemi di scarico dei motori a c.i., La termotecnica, giugno 2002, p. 88 - 93.
- G. Ferrari, A. Onorati, Convertitori catalitici per il controllo delle emissioni da motori, La termotecnica, settembre 2001, p. 86-91.
- Ulla Lassi, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu - Finland, Deactivation Correlations of PD/RH three-way catalysts designed for Euro IV emission limits. Effect of ageing atmosphere, temperature and time, Febbraio 2003.
- Carlo Barbante, Anita Varga, Gabriele Capodoglio, Paolo Cescon, Platinum group elements determination in urban particulate matter by ICP-SFM, 3rd International Conference on High Resolution Sector Field ICPMS, Atlanta 2002.
- Centro di Studio sulla Chimica e le Tecnologie per l'Ambiente, CNR - Università di Venezia - Istituto di Ricerca Sulle Acque, CNR, Brugherio Indagine sulla presenza di sostanze inquinanti in deposizioni nevose nell'area del monte Everest.
- Comune di Firenze, ARPAT Risultati della campagna di controllo sulle emissioni autoveicolari relativi al periodo 1999/2000 "Bollino Blu", in www.comune.firenze.it/arpat/primablu.htm
- P. Chiesa, M. Pienotti, S. Consonni, Efficacia dei programmi di ispezione "Bollino Blu" per il contenimento delle emissioni da autovetture, 55° Congresso nazionale ATI, Maratea, 2000.