



La Chimica della Pace

Ferruccio Trifirò

Professore emerito Università Bologna

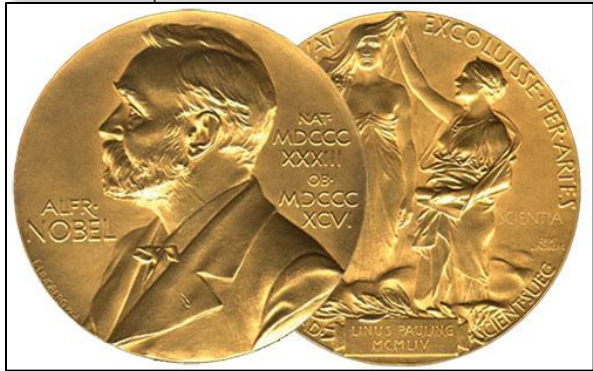
Membro SAB (OPCW AIA)



ORGANISATION FOR THE
PROHIBITION OF CHEMICAL WEAPONS

Premio Nobel per la pace 2013

Nobel Peace Prize 2013



*Organization for the Prohibition
of Chemical Weapons*

Consegna premio Nobel 11 Dic 2013



Sigillum Magnum da parte dell'Università di Bologna 17 Gen 2014



Cosa é l'OPCW o l'OPAC ?

- OPCW : Organization for Prohibition of chemical Weapons
- OPAC: Organizzazione per la proibizione delle armi chimiche.

Motivazioni ufficiali del premio Nobel sulla pace

- La motivazione ufficiale del premio Nobel é stata l'aver portato alla distruzione del 100% degli impianti di produzione di armi chimiche nei paesi firmatari e alla distruzione del 80 % delle armi chimiche immagazzinate

La motivazione del premio Nobel

- L'utilizzo di armi chimiche in Siria aveva fatto decidere gli Stati Uniti di intervenire militarmente in Siria. L'esistenza di una organizzazione mondiale come l'OPCW che poteva garantire il controllo e la distruzione delle armi chimiche presenti in Siria ha evitato un intervento armato.
- Questo credo che sia stato l'elemento che ha accelerato l'attribuzione del premio Nobel per la pace all'OPCW soprattutto per tutte le attività passate nella distruzione e nel controllo della produzione di armi chimiche nel mondo

Come é stato evitato l'intervento armato in Siria ?

- il 21 Agosto 2013 a Damasco muoiono 1429 persone a seguito dell'utilizzo del Sarin un gas tossico utilizzato solo come arma chimica) ed è accusato il regime di Assad (erano state usate in altre due occasioni,.
- **Il 28 Agosto** si incontrano in Olanda il Segretario Generale dell'ONU Ban Ki-moon ed il Direttore Generale della OPCW Ahmet Uzumcu per approfondire la loro azione diplomatica sulla Siria, perché aderisse alla Convenzione CWC.

Come é stato evitato l'intervento armato in Siria ?

- **Il 10 Settembre** la OPCW e l'ONU inviano la richiesta ufficiale alla Siria di mettere sotto controllo ed in sicurezza gli arsenali chimici.
- **Il 12 Settembre** la Siria invia alla OPCW la sua adesione alla Convenzione e chiede assistenza tecnica per mettere in sicurezza le armi chimiche.
- **Il 14 Settembre** l'accordo è completato ed il Direttore Generale della OPCW lo comunica alla Russia ed agli USA. Hanno subito inizio le operazioni tecniche da parte della OPCW per la messa in sicurezza delle armi chimiche siriane.

Come é stato evitato l'intervento armato in Siria ?

- **Il 27 Settembre** il Papa incontra a Roma il Direttore Generale della OPCW, Ambassador Ahmet Uzumcu, e si congratula con lui per la sua grande azione di Pace.
- **Il 9 Ottobre** la OPCW riceve il premio Nobel per la Pace
- **Il 27 Ottobre** finisce la prima fase di messa in sicurezza di tutte le armi chimiche in Siria e si predispone il piano di distruzione.

Pericolo Chimico



Pericolo intrinseco

Ci sono molte sostanze chimiche, che i chimici trasformano giornalmente per produrre tutti i manufatti e gli articoli che tutti i cittadini in ogni parte del mondo usano, che sono **tossiche** per l'**uomo**, per gli **animali** e per l'**ambiente**.

Ossia molte sostanze chimiche hanno delle proprietà di pericolo delle quali molte sono **intrinseche**.

Rischio Chimico



- **Ma è importante conoscere anche il rischio chimico** che è il prodotto della probabilità che una sostanza chimica possa venire a contatto con l'uomo e con l'ambiente con la quantità utilizzata.

Rischio = (Quantità) x (Probabilità di esposizione)

Le aree di maggior Rischio per un cattivo uso della Chimica

- 1) **Un uso criminale.** Le armi chimiche, sono prodotte con le stesse sostanze con le quali si producono prodotti utili.
- 2) **Un uso dispersivo dei prodotti chimici.** I diserbanti, pesticidi, insetticidi utilizzati senza controllo dell'effetto sull'ambiente, anche in seguito a eccesso di impiego e i carburanti.
- 3) **Il destino dei prodotti chimici a fine vita.** Rifiuti urbani, industriali, ospedalieri non distrutti o non collocati in maniera adeguata.

Le aree di maggior Rischio per un cattivo uso della Chimica

4) **Uso di processi non ottimizzati e non ben controllati.** Impiego di sostanze tossiche e nocive in cicli di produzione con il rilascio volontario o involontario di sostanze nocive nell'ambiente.

5) **Uso di prodotti non controllati** che contengono sostanze tossiche.

I vecchi prodotti chimici (100.000) non sono sufficientemente testati.



ROTTERDAM CONVENTION

on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade



ECHA
European Chemicals Agency

THE CANDIDATE LIST

SUBSTANCES WITH VERY HIGH CONCERN



STOCKHOLM CONVENTION
on Persistent Organic Pollutants

IMPLEMENTING THE SEVESO DIRECTIVE

Conference Transcript
October 1983



KYOTO AND BEYOND

GHS

PREPARE TODAY COMPLIANT TOMORROW




BASEL CONVENTION



THE MONTREAL PROTOCOL

OZONE LAYER AND CLIMATE PROTECTION



**SIGNATURE DE LA CONVENTION
D'INTERDICTION DES ARMES CHIMIQUES
Paris 13-15 Janvier 1993**



Storia della convenzione sulla proibizione delle armi chimiche

- **Anno 1993 Firma Convenzione Armi Chimiche CWC**
- **Anno 1997 Entra in forza la convenzione con la Creazione dell'OPCW con sede all'AIA con 87 stati**
- **Anno 2007 hanno ratificato 182 paesi**
- **Anno 2010 hanno ratificato 188 paesi**
- **Anno 2013 hanno ratificato 190 paesi**
- **Ancora 6 paesi non l'hanno ratificata: Israele, Egitto, Myanmar, Sudan del Sud, Corea del Nord ed Angola**

Sede dell'OPCW all'Aia



Elenco dei trattati sulla proibizione delle armi chimiche

- **Anno 1675 L'accordo di Strasburgo (limitazione uso pallottole velenose)**
- **Anno 1874 La convenzione di Bruxelles proibizione delle armi che causano non necessarie sofferenze**
- **Anni 1899-1907 Conferenze Aia per la messa al bando di armi velenose**
- **Anno 1925 Protocollo Ginevra per la messa al bando, ma non proibizione di armi chimiche**

Uso di armi chimiche nel XX secolo

- **1915-1918** Oltre 1.300.000 persone sono state colpite da gas tossici durante la prima guerra mondiale, oltre 90.000 morirono.
- **1935** L'Italia iniziò la conquista dell'Abissinia bombardando con aerei gas tossici.
- **1936** Il Giappone invase la Cina usando armi chimiche.
- **1963-1967** L'Egitto usò fosgene e gas mostarda in aiuto del Sud dello Yemen durante la guerra civile dello Yemen.
- **1980-1988** Iraq attacco l'Iran ed il Kurdistan usando gas mostarda e agenti nervini.
- **1994-1995** un terrorista giapponese ussari in un attacco terroristico a Matsumoto nel giugno 1994 e nella metropolitana di Tokio nel marzo 1995

Quali sono gli impegni per i paesi firmatari?

- **La convezione è un accordo fra diversi stati sul divieto di :**
 - **Produrre**
 - **Importare**
 - **Usare**
 - **Vendere ad altri paesi**
 - **Accumulare armi chimiche**

Cosa é un arma chimica ?

- Qualsiasi sostanza chimica che attraverso la sua azione chimica sui processi vitali può causare morte, invalidità permanente o temporanea sugli uomini e sugli animali
- Deve essere una sostanza mortale stabile facile da disperdere e da produrre

Il diverso tipi di armi chimiche

- **Agenti nervini** (Sarin, VX ,Tabun, Soman) sono quelle a piu alto potere letale e sono degli anticolonesterasici che stravolgono la funzione neuromuscolare di organismi viventi.
- **Vescicanti** (Lewisiti, Ipriti) a contatto provocano gravi ustioni alla pelle, ai polmoni e all'apparato visivo.
- **Soffocanti** (Cloro, Fosgene) provocano edemi polmonare e renale con soffocamento.
- **Incapacitanti** (BZ - quinuclidinil benzilato) provocano temporanea incapacità.
- **Tossici** attaccano i globuli rossi (HCN, ClCN) sono stati usati nelle camere gas, nei campi di sterminio

Massima concentrazione media settimanale concessa per il fosgene (TLV-TWA) $<0,1\text{ppm}$, mentre il Cloruro di vinile un monomero cancerogeno è 1ppm

Tossicità acuta

vecchio



nuovo

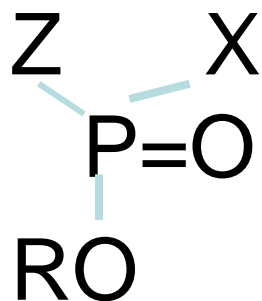


Valori LD50 di insetticidi ed armi chimiche

LD50mg/Kg

- Malathion 1200 insetticida
- Parathion 6 insetticida
- Dichlorovos 80 insetticida
- Sarin 0,17 gas nervino
- VX 0,009 gas nervino
- Cloruro di Vinile 500 monomero

Formula generale gas nervini



Z = -CH₃ , -OR , -N(CH₃)₂

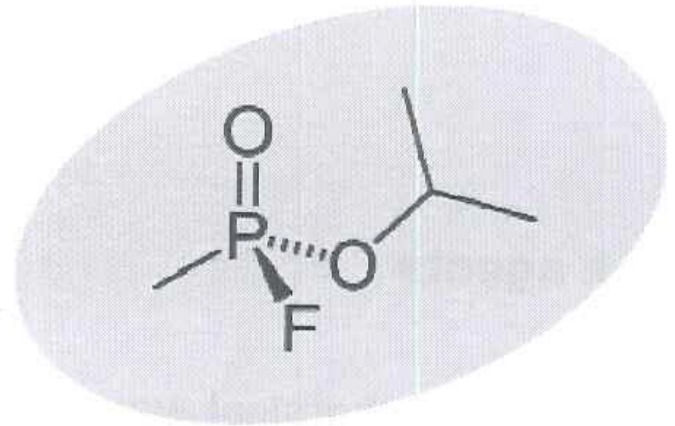
X = -F , -SR , -CN

R = alchile

Nerve agents

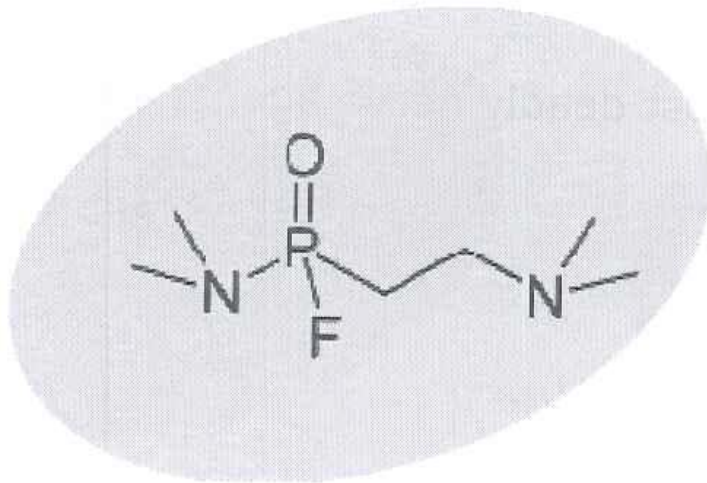
G-Agents

Sarin, (O-Isopropyl fluorophosphonate)



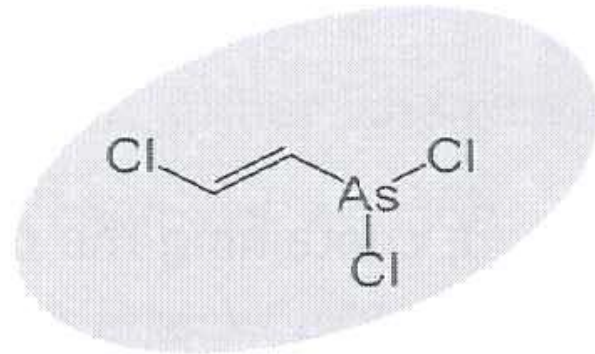
V-Agents

GV

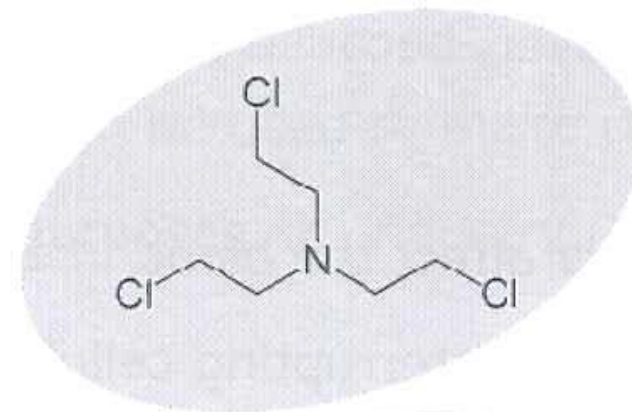


Blister agents

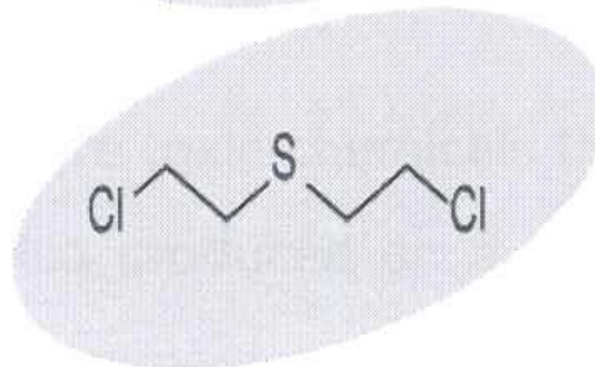
Lewisites



Nitrogen mustards



Sulphur mustards



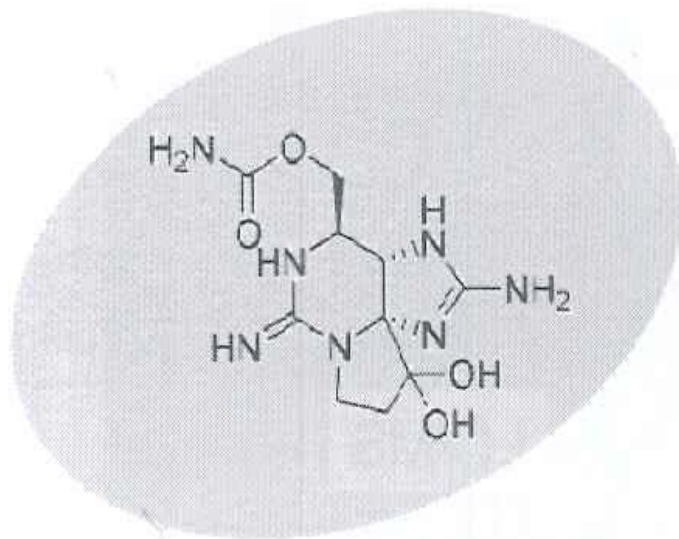
Abrin

Abrin

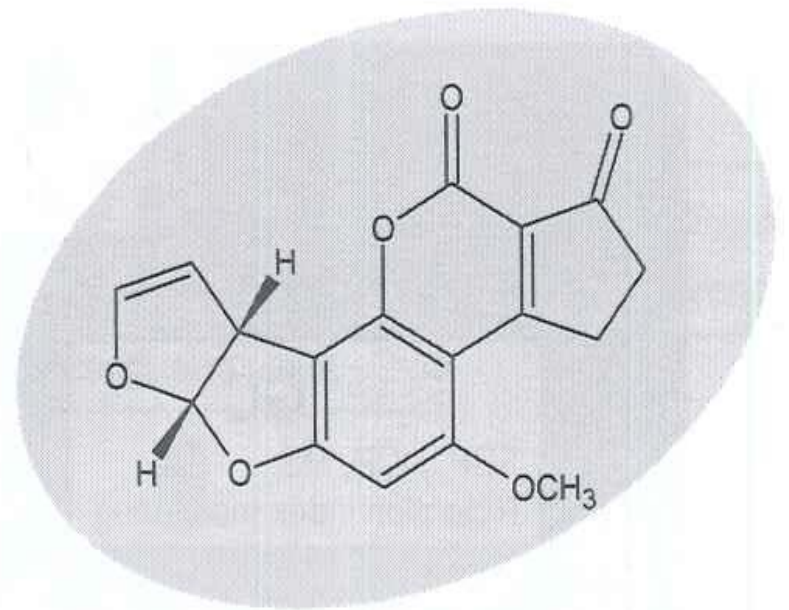
Ricin

Saxitoxin

Micotoxins



saxitoxin (alkaloid)



Aflatoxin B1





Soccorritore di un uomo colpito da armi chimiche





Obiettivi dell'OPCW



- 1) **Distruggere** tutte le **produzioni** di armi chimiche e tutte le **armi chimiche** immagazzinate o disperse nell'ambiente.
- 2) Tenere sotto **controllo** la **produzione chimica** a scopi civili affinché non possa essere trasformata per produrre armi chimiche.
- 3) Tenere sotto **controllo** lo **sviluppo della scienza** per essere allertati sulla scoperta di nuove armi chimiche.
- 4) **Sensibilizzare** la società civile sulla **dualità della chimica**.

Obblighi dei paesi firmatari della Convenzione CWC

- **Disattivare** gli impianti di produzione di armi chimiche
- **Distruggere** le armi immagazzinate
- **Distruggere** le vecchie armi
- **Distruggere** le armi abbandonate sul terreno in paesi stranieri
- **Accettare** tutti i controlli richiesti



Obbligo dei paesi firmatari

- La convenzione comporta impegni ben precisi da parte dei diversi stati firmatari.
- I firmatari devono accettare automaticamente tutti i controlli da parte della OPCW che non sono obbligatori per i paesi non firmatari.

Primo obiettivo: distruggere le armi chimiche

- Il primo obiettivo della convenzione è stato di disattivare gli impianti che producevano armi chimiche e distruggere le armi chimiche immagazzinate.
- Erano stati individuati 70 siti in 13 paesi diversi che producevano armi chimiche e sono stati tutti disattivati,
- Erano stati individuati 35 siti in 7 paesi diversi dove erano armi chimiche immagazzinate e 80% è stato distrutto.

Risultati conseguiti dall'OPCW

- **100%** delle armi immagazzinate dichiarate sono state inventariate e verificate.
- **100%** dei **siti di produzione** sono stati **disattivati**
- **80%** delle armi chimiche **è stato distrutto**

Stati che avevano dichiarato
impianti di produzione



**Bosnia Erzegovina, Cina, Francia,
India, Iran, Iraq, Giappone, Libia, ex-URSS,
Serbia, Regno Unito, (Irlanda del Nord), Stati Uniti.**

Distruzione armi chimiche da parte dei paesi firmatari

- **Albania:** distruzione completa in 2007,
- **Corea del Sud:** distruzione completa in 2008,
- **India:** distruzione completa in 2009,
- **Libia:** distruzione completa nel gennaio 2014.
- **Russia:** ne ha distrutte il 75%
- **Stati Uniti:** ne ha distrutto il 90%
- **Iraq:** ci sono ancora due depositi sigillati di armi chimiche

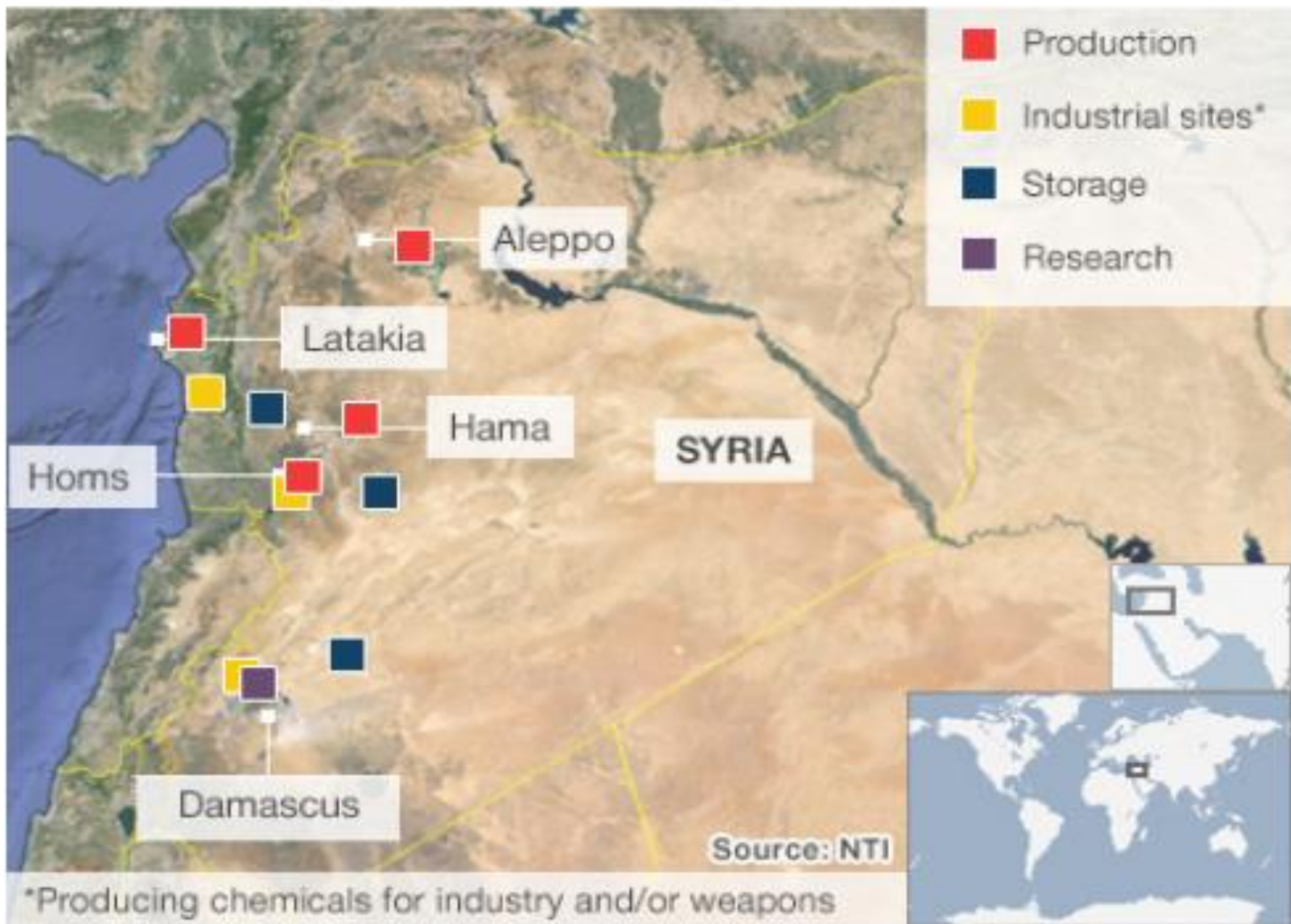
Tecnologie di distruzione

- **1) Distruzione ad alta temperatura**
- **2) Distruzione a bassa temperatura
neutralizzazione**
- **3) Trattamento degli effluenti**

Distruzione ad alta temperatura degli efluenti

- **Incenerimento**
- **Pirolisi a plasma**
Tecnologia a sali fusi
- **Idrogenolisi**
**Distruzione composti di
arsenico**

Chemical weapons facilities in Syria



Tecnologie di distruzione portatili

- L'utilizzo di sistemi portatili è molto interessante perché diminuisce i rischi del trasporto di armi chimiche che contengono esplosivi o permette di trattarli in zone lontane da centri abitati e sicure
- 1) **sono la tecnologia ad esplosione EDS** (explosion destruction system) utilizzata recentemente per distruggere le armi chimiche abbandonate in Cina dai giapponesi
- 2) **la tecnologia di neutralizzazione FDHS** (field deployable hydrolysis system) proposta per essere utilizzata in Siria.

Tecnologia EDS

Il progetto di distruzione di armi chimiche abbandonate dai Giapponesi nella seconda guerra mondiale in Cina, portato avanti da tecnici delle due Nazioni, è iniziato nel 2012 e sta per essere completato utilizzando la tecnica dell'esplosione. Questa tecnica ha il vantaggio di poter essere utilizzata facendo esplodere armi che contengono sostanze tossiche, senza effettuare prelievi estrazioni delle sostanze chimiche. L'esplosione avviene all'interno di un'autoclave di acciaio portando l'arma insieme ad un esplosivo a circa 550 °C, con produzione di un gas e formazione di residui solidi che rimangono all'interno dell'autoclave.

Tecnologia EDS

I gas emessi vengono prima ossidati, poi depurati con sistemi di filtrazione ed infine emessi dal camino.

I reflui liquidi ottenuti durante il processo di ossidazione vengono opportunamente trattati, così come i rifiuti solidi che rimangono nell'autoclave, per renderli innocui

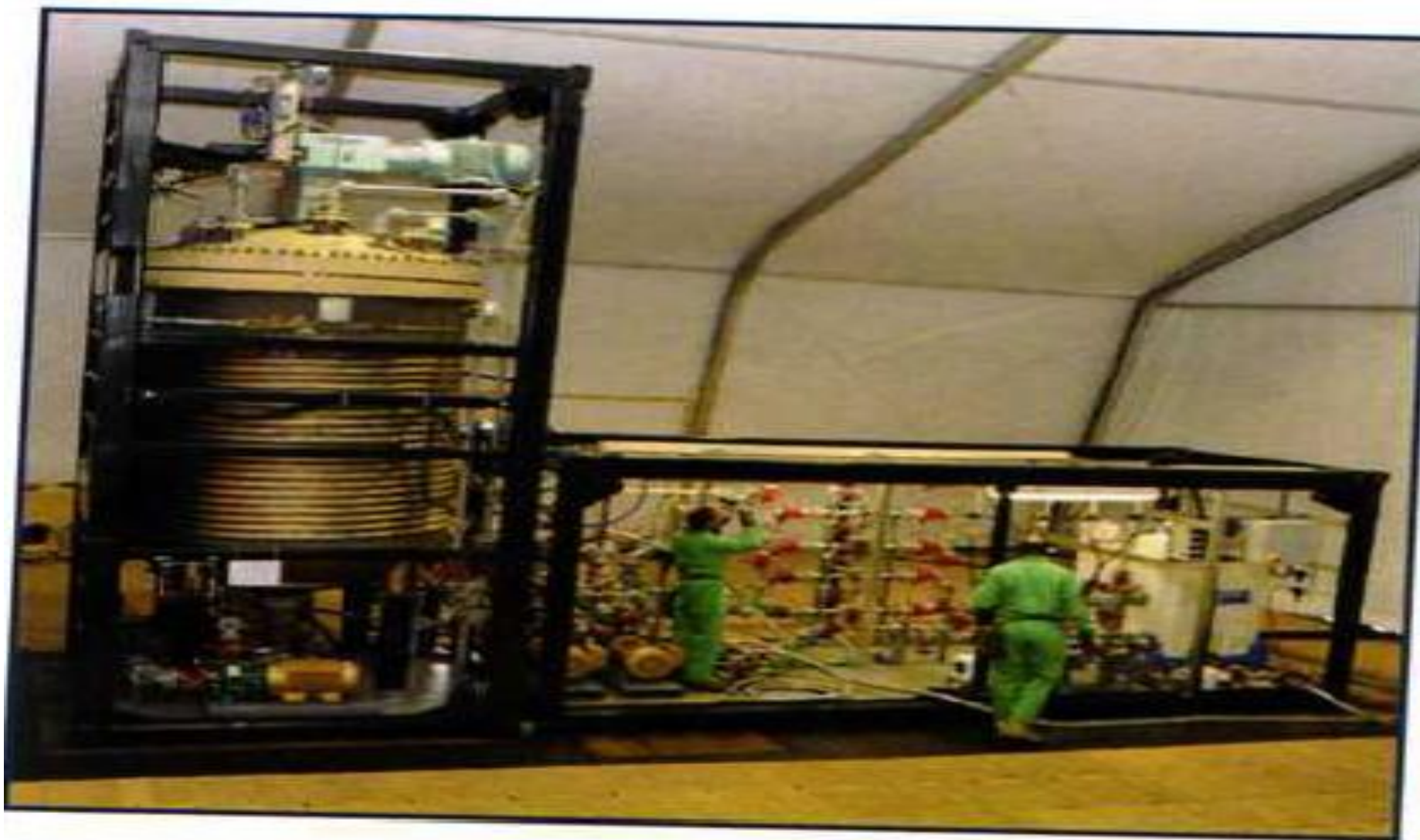
FDHS (field deployable hydrolysis system)

- Con il sistema di neutralizzazione si possono trattare le due più importanti classi di armi chimiche come gli **Agenti nervini (Sarin VX, Tabun, Soman e VX)** ed i **Vescicanti (Lewisiti, Ipriti)**.ed i loro precursori. Il sistema può trattare 25 tonnellate al giorno di sostanze tossiche ed il reattore ha un volume di 8320 litri. Il liquido ottenuto deve essere ulteriormente trattato

Distruzione armi chimiche in Siria

- In Siria gli impianti di produzione di armi chimiche sono stati già distrutti
- Le armi chimiche sono in 23 siti che sono stati quasi tutti già visitati.
- Queste armi e i loro precursori saranno distrutte per neutralizzazione con NaOH a 90°C su un impianto collocato su una nave e poi gli effluenti liquidi ottenuti saranno immagazzinati nella nave e trasportati a terra in diversi paesi fuori dalla Siria

Neutralizzatore portatile



Destino delle armi chimiche in Siria

- Ci sono 560 ton di armi chimiche e precursori di classe 1 (molto tossici dai quali si potrebbero produrre facilmente armi)
- Queste 560 ton saranno distrutte in una nave americana CAP RAY attrezzata con due impianti portatili di distruzione per neutralizzazione
- Ci sono 740 ton di precursori di armi chimiche (di classe 2 e 3 dai quali non si producono direttamente armi chimiche) che andranno in diverse nazioni per essere distrutti

Partenza delle navi dalla Siria

- Una prima nave danese é partita da Latakia porto siriano il 7 gennaio scortata da navi da guerra cinese ed una russa con 20t di armi chimiche .
- Una seconda nave danese è partita il 27 gennaio scortata da una nave cinese, da una danese, una russa ed una norvegese, sempre con 20 t armi chimiche.
- Una terza nave norvegese é partita il 10 febbraio, scortata da una nave russa una cinese ed una norvegese con circa 20t di armi chimiche
- Una quarta nave con gas mostarda è partita dalla Siria il 26 Febbraio

Prodotti chimici tossici destino in Inghilterra dalla Siria

- Un sito nel Porto di Ellesmere in Inghilterra sta aspettando di ricevere 150 tonnellate di prodotti chimici dalla Siria .L'azienda francese Veolia Environmental Services, ha in programma di incenerire questi precursori di agenti nervini VX che sono della famiglia delle cloroammine.
- Questi prodotti sono in forma solida e liquida

Destino dei rifiuti dopo il trattamento sulla nave Cape Ray

- Dovrebbero essere 560 le quantità di armi chimiche o suoi precursori che dovrebbero essere distrutte sulla nave Cape ray : 150 tons saranno neutralizzate at Ellesmere Port in Cheshire UK ed una parte degli effluenti tossici dell Cape Ray circa 360 tonn saranno trasferiti Germania il rimanente sarà distrutto in paesi diversi già 14 industrie hanno dato la loro disponibilità

Distruzione di precursori ed effluenti

- Il 14 febbraio l'OPCW ha stipulato due contratti per il trasporto trattamento e distruzione di precursori di armi chimiche (di classe 2 e 3) e di effluenti tossici dalla nave con le seguenti aziende :
 - Ekokem OY AB (Finlandese)
 - Veolia Environmental Services Technical Solutions, LLC (U.S.A.)

La nave americana

- La nave americana Cape Ray é già partita da Norfolk Virginia il 27 gennaio. Avrebbe dovuto smaltire le armi entro il 5 Febbraio. La nave è ferma in un porto spagnolo in attesa di raggiungere Gioia Tauro

Ritardo nelle operazioni di distruzione

- . Gli Accordi erano che i precursori di classe 2 dovevano essere portati via il 31 Dicembre, includendo precursori del tipo 1 di agenti nervini e gas mostarda
- I motivi del ritardo sono dovuti al fatto che durante il trasporto c'è stato un attacco dei ribelli e quindi sono rallentati per motivi di sicurezza tutti i trasferimenti

Precursori di armi chimiche presenti in Siria

- **Andranno in Finlandia**
- **Trietilammina**
- **Trimetilfosfato**
- **Dietilfosfato**
- **Monoisopropilammina**
- **2-cloroetanolo**
- **Metanolo**
- **esametilenediammina**
- **Andranno in USA**
- **Fosforo pentasolfuro**
- **Fosforo tricloruro**
- **Fosforo ossocloruro**

Secondo obiettivo dell'OPCW : controllo della produzione chimica

- Un secondo obiettivo della convenzione é quello di tenere sotto controllo anche i siti dove ci sono produzioni chimiche a scopi pacifici, ma che potrebbero essere utilizzate per produrre armi chimiche: ne sono stati dichiarati 5426 in tutto il mondo.
- 100 ispezioni sono avvenute in Italia

La dualità delle armi chimiche e dei prodotti a scopo pacifico

Quali intermedi, prodotti
commerciali e tecnologie devono
essere tenute sotto controllo
perché potrebbero essere
coinvolti nella produzione di armi
chimiche?

Prodotti chimici da tenere sotto controllo secondo la convenzione (CWC)

- **Classe 1: Composti tossici e loro precursori con nessuna applicazione per scopi pacifici**
- **Classe 2: Composti tossici e loro precursori con applicazione per usi pacifici in modeste quantità**
- **Classe 3: Composti tossici e loro precursori con applicazione per usi pacifici in grandi quantità.**
- **Prodotti organici distinti (DOC): che non hanno legami diretti con la produzione di armi chimiche.**

Ricadute sulla sicurezza dell'industria chimica

- L'obbligo della dichiarazione della presenza di queste attività da parte dei paesi firmatari ed il successivo controllo da parte dall'OPCW con diverse ispezioni, indirettamente ha una forte ricaduta sulla sicurezza di questi impianti o laboratori di ricerca, in quanto spinge ad un maggiore controllo delle emissioni di materie prime, sottoprodotti, intermedi, prodotti e coprodotti che presentano tossicità acuta.

Limiti ponderali di soglia

Obbligo di	Classe 1	Classe 2	Class 3	Organici
- Dichiarazione	100 g/a	100 kg/a * 1 ton/a **	30 ton/a	200 ton/a 30 ton/a
Ispezione	10 Kg/a	10 ton/a	200 ton/a	200 ton/a
Quantità max. prodotta	1 ton/a	Nessun limite	Nessun limite	Nessun limite

solo per composti contenenti S, F, P; * solo per le armi chimiche;
** per i precursori.

Limiti di soglia

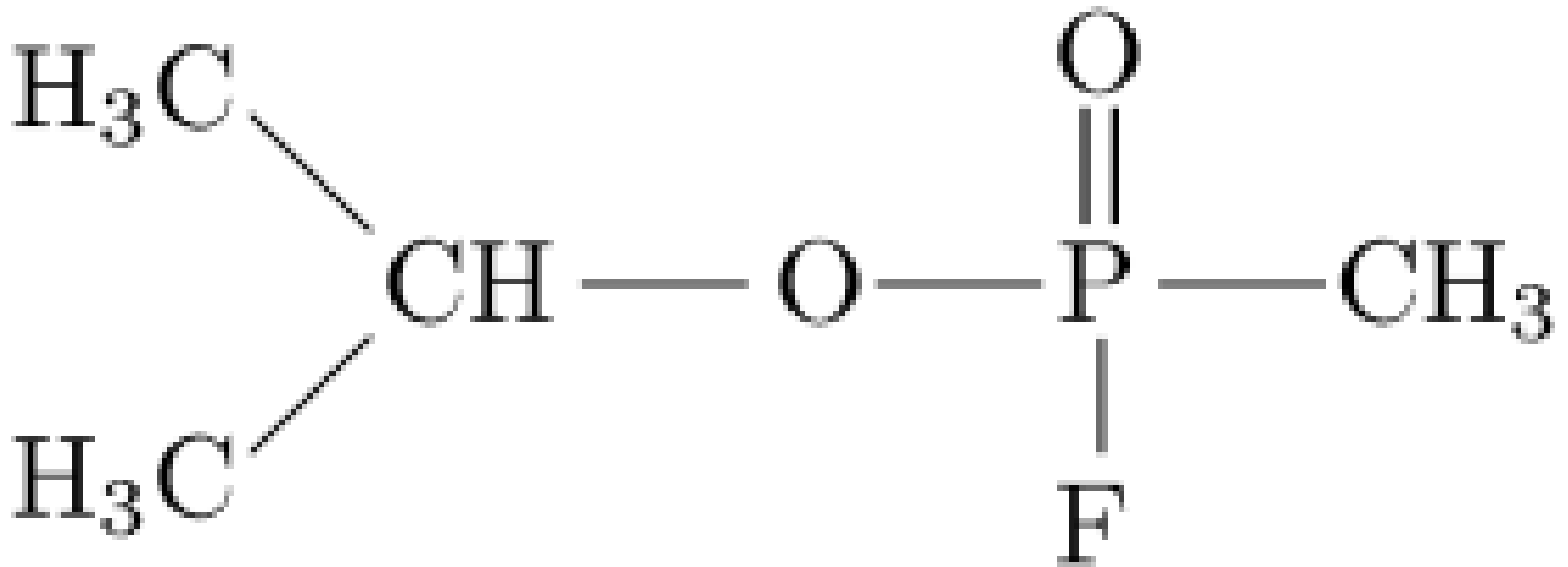
- I luoghi dove sono prodotti i composti schedati nelle quattro classi sono soggetti a controlli e ad un meccanismo di informazione da parte dei paesi membri, nonché ad ispezioni da parte dell'organizzazione per la proibizione delle armi chimiche (OPCW) al fine verificare che le quantità di tali prodotti non eccedano i limiti di soglia stabiliti.

Usi consentiti dei prodotti di Classe 1

- **Possono essere utilizzati solo in diagnostica, nella ricerca, per fini medici o per usi protettivi (ad es. taratura delle maschere antigas) sotto prescritte regolamentazioni.**

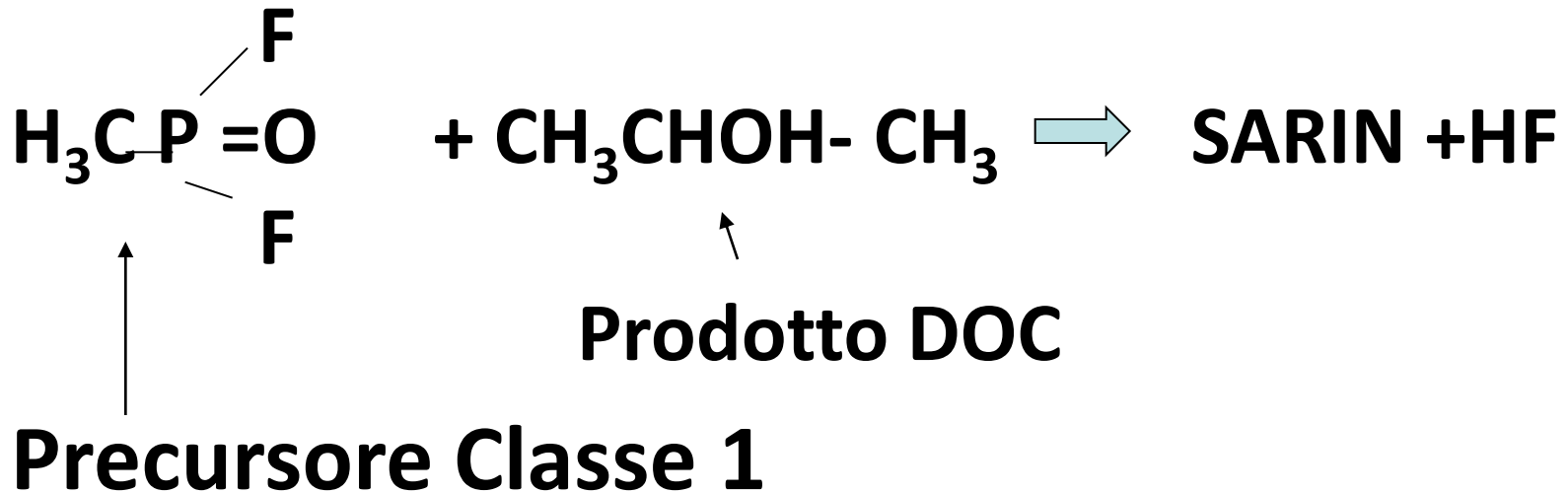
Esempio: Sarin (Classe 1)

(O- isopropilmetilfosfonofluoridato)



La formazione del legame **P-F** richiede tecnologie avanzate

Sarin prodotto in armi binarie



Prodotti chimici in Classe 1

Armi chimiche

**Agenti nervini (Sarin , Soman,
Tabun ,Vx)**

Precursori binari (di agenti nervini)

**Etilfosfonil difluoruro (precursore
Sarin)**

**Metil fosfonil difluoruro(precursore
Sarin)**

Esempio : composti in Classe 2

Precursori

- Metilfosfonil dicloruro (Sarin)
- Etil fosfonil dicloruro (Sarin)
- Arsenico tricloruro (Lewisite)
- Quinuclidinil-3-ol (BZ)
- Tiodiglicole (Iprite)

Usi consentiti dei prodotti della Classe 2

- Sono utilizzati come materie prime per resine epossidiche, per materiale fotografico, ritardanti di fiamma, additivi per inchiostri, vernici, insetticidi, erbicidi, lubrificanti e materie prime farmaceutiche e per il trattamento di superfici metalliche.

Usi pacifici dei prodotti della Classe 3

Sono utilizzati in grandi quantità per plastiche, (policarbonati poliuretani, polimetacrilati), per resine, per prodotti per la raffinaria, per pitture, vernici e lubrificanti.

Esempio :prodotti chimici in classe

3

Precursori

- **Fosforo tricloruro, Fosforo ossocloruro, Fosforo pentacloruro**
- **Trimetilfosfito, Trietilfosfito, Dimetilfosfato Dietilfosfito**
- **Zolfo monocloruro, Zolfo bicloruro, Cloruro di tionile**
- **Etildietanolammina, Metildietanolammina
Trietanolammina**

Prodotti chimici in Classe 3

Armi chimiche

- **Acido cianidrico** per produrre nitrili
- **Fosgene** per produrre poliuretani
Tricloronitrometano insetticida
- **Cloruro di cianogeno** reagente per sintesi organiche

Prodotti Organici (DOC)

- Alcune molecole organiche contenenti uno o più eteroatomi (O, Cl, Br, N, F, P, S) non sono direttamente usate come armi chimiche; le apparecchiature necessarie per la loro sintesi potrebbero però essere utilizzate per la produzione di armi chimiche delle Classi 1, 2, 3. Sono esclusi gli idrocarburi ed i polimeri.

Prodotti organici

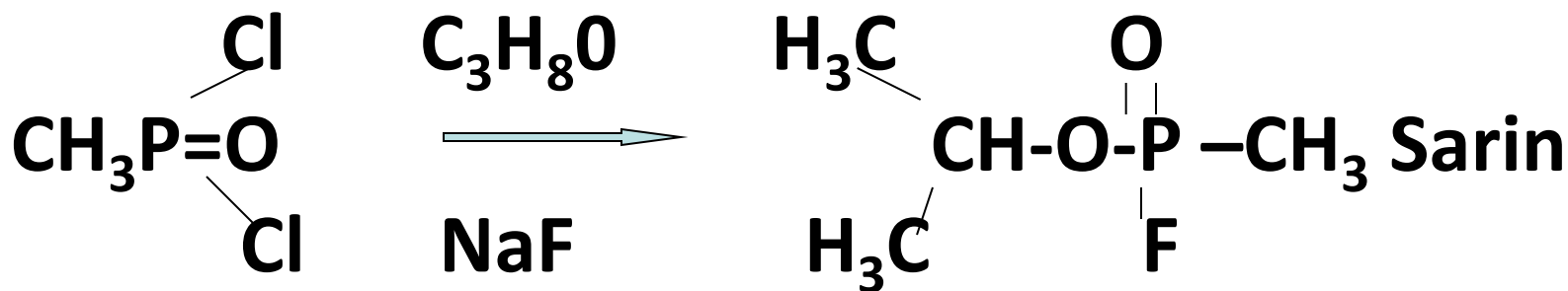
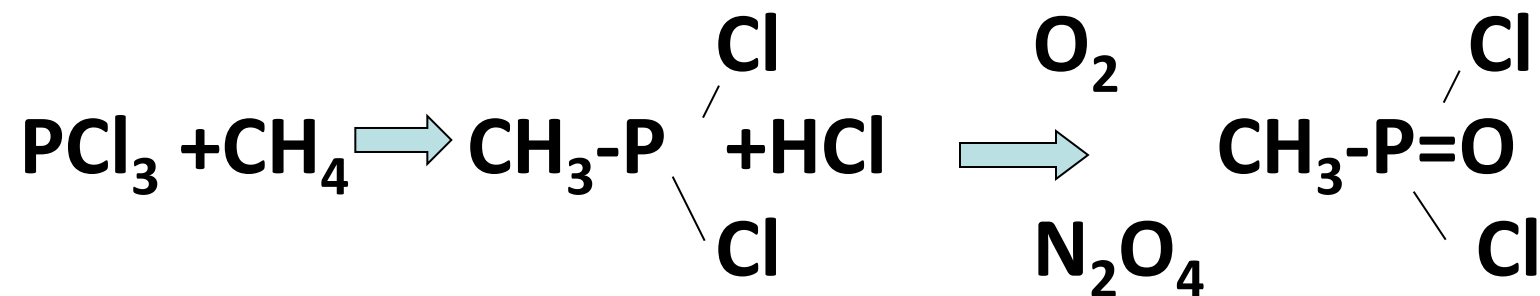
- **Esempio**
- **Acetone**
- **Benzoil perossido**
- **Acetofenone**
- **2-ammino e idrossi acido benzoico**

La produzione di Sarin

Classe 3

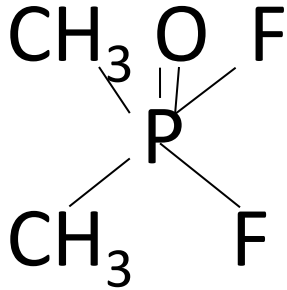
Classe 2

Classe 2

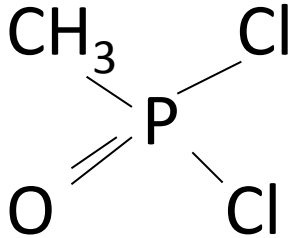


Classe 1

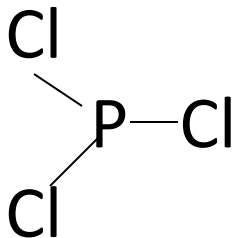
Precursori del Sarin



Classe 1 nessuna applicazione

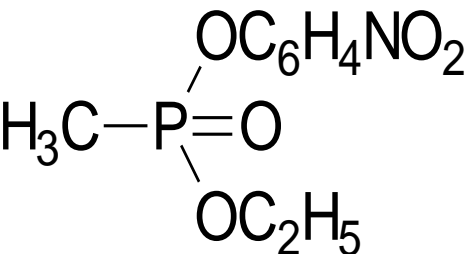
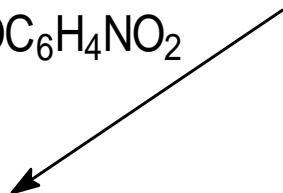
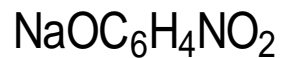
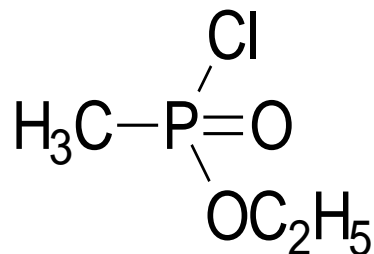


Classe 2 alcune applicazioni

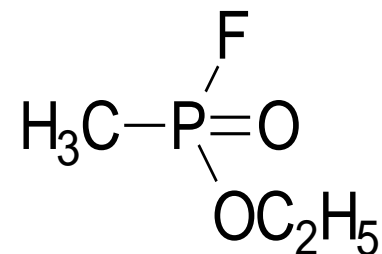
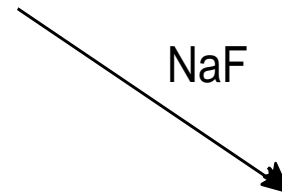


Classe 3 molte applicazioni

La dualità della chimica

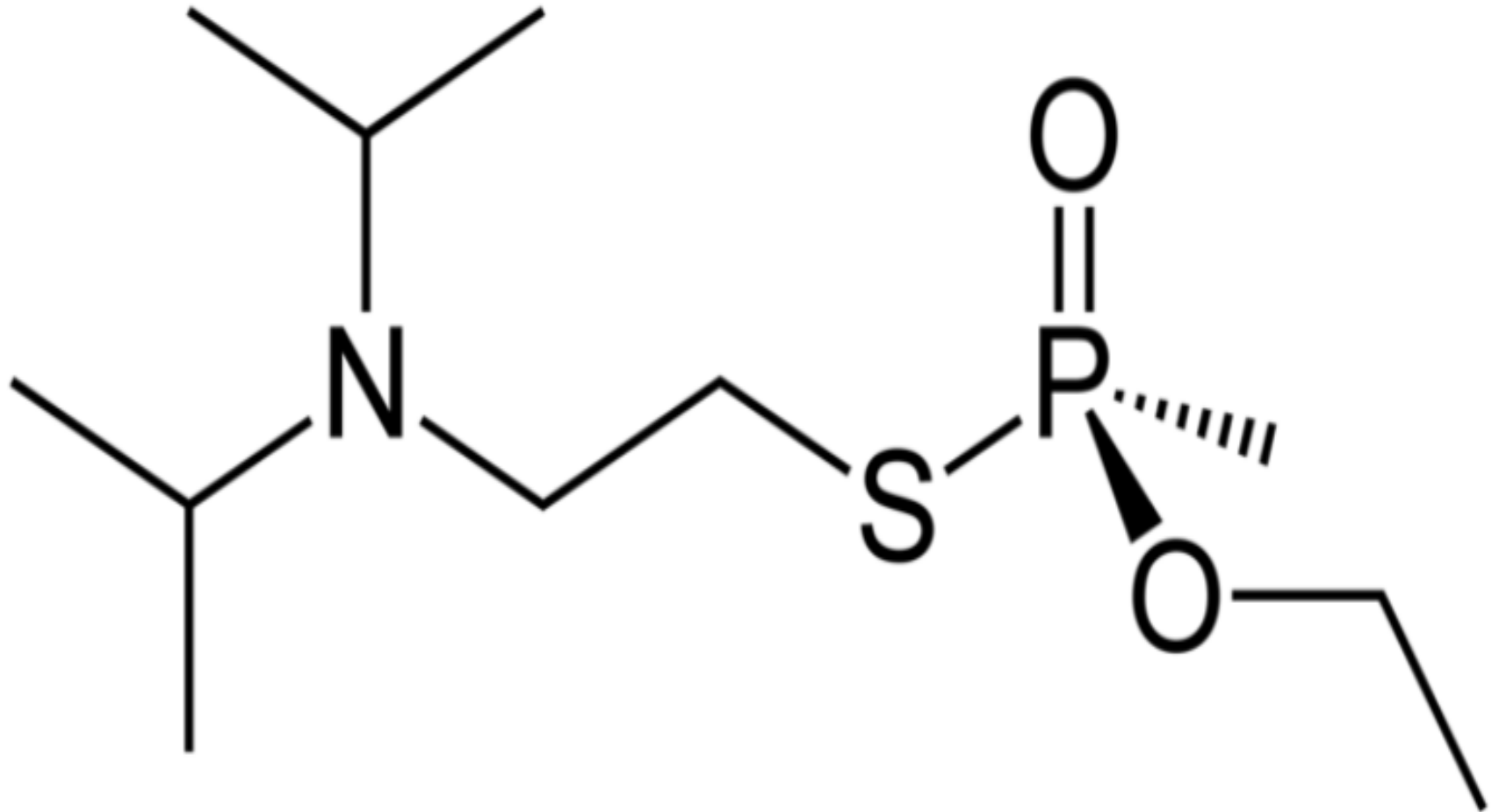


Pesticida
(analogo Paroxon)

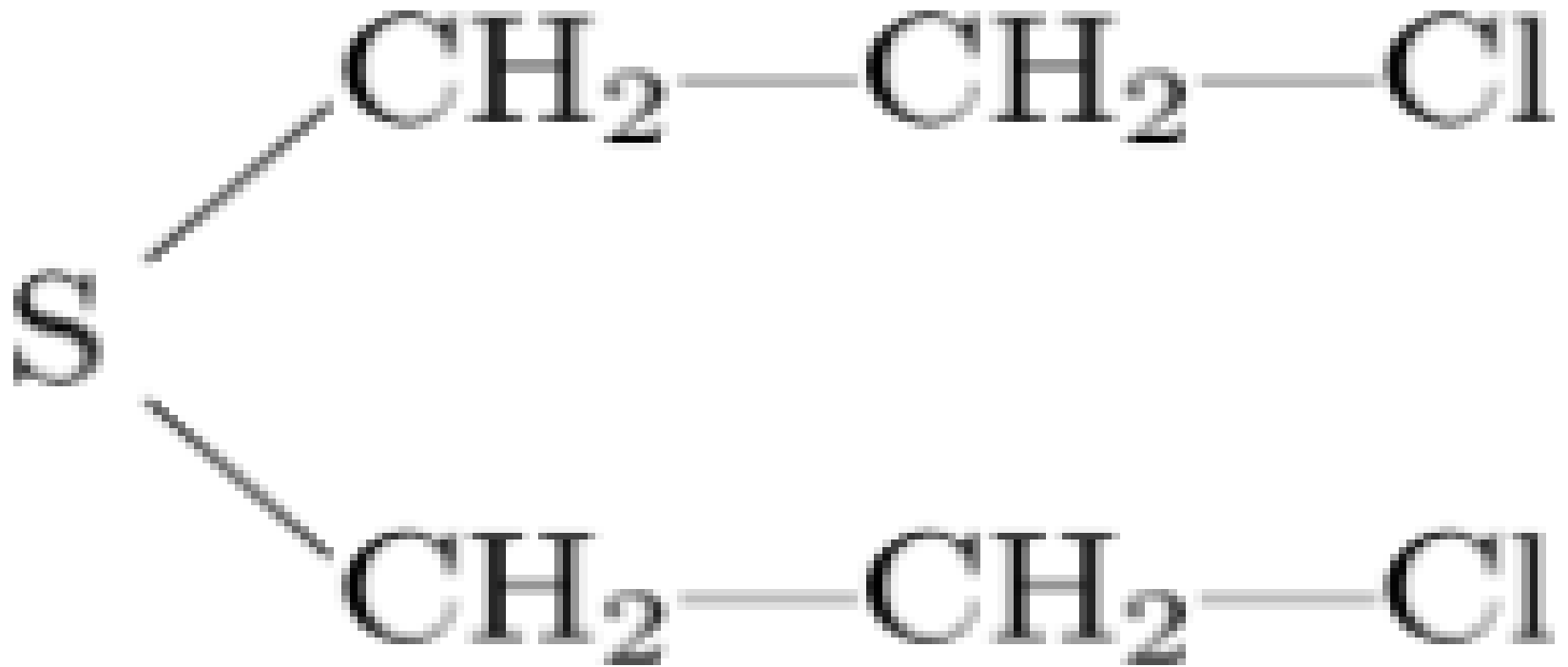


Aggressivo nervino
(analogo Sarin)

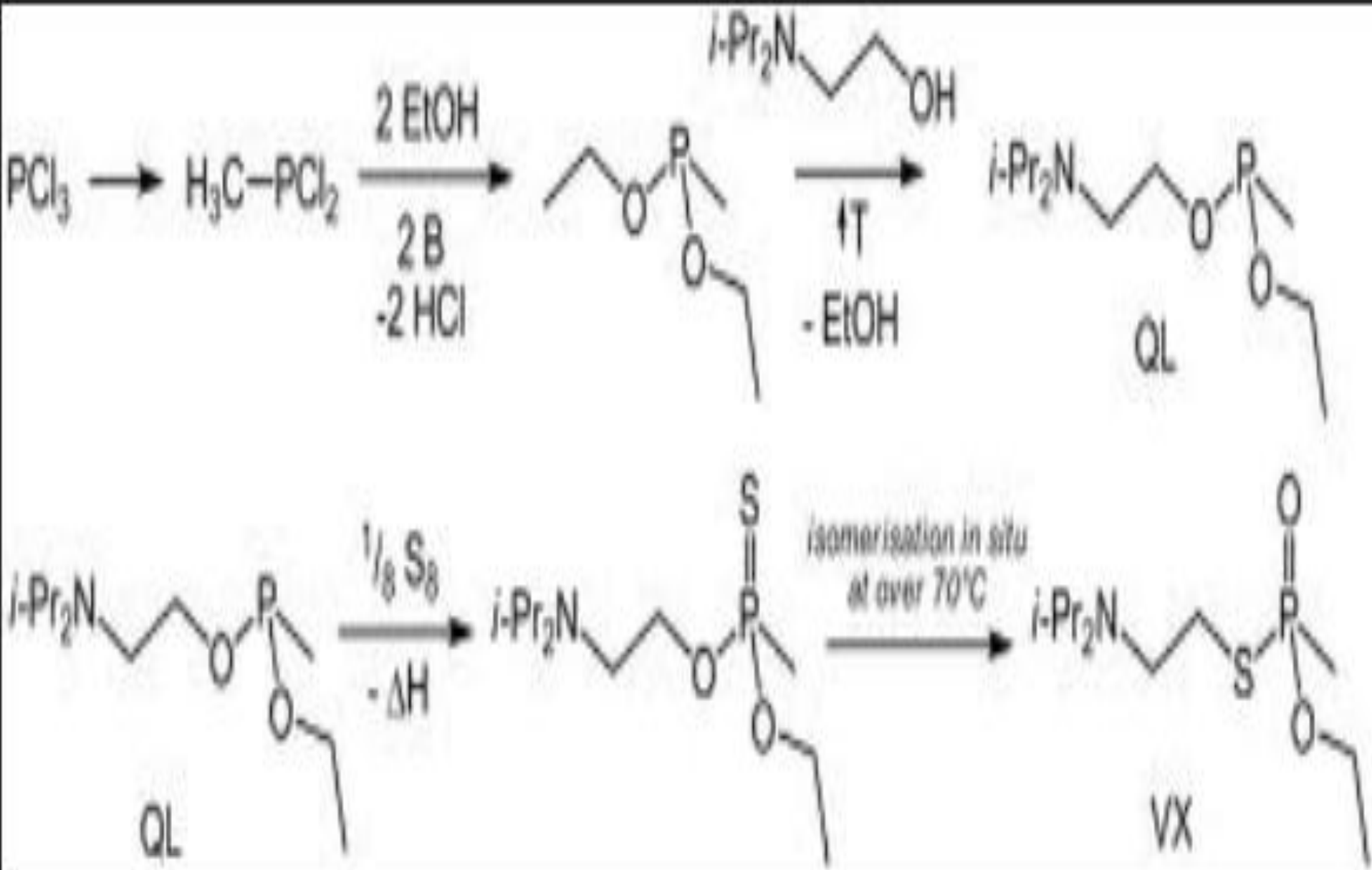
Diisopropilammino etilmetiltiolato (VX)



Iprite gas mostarda



Preparazione dell'agente nervino VX



Terzo obiettivo : individuare la scoperta di nuove armi chimiche

- Un terzo obiettivo della Convenzione é controllare le possibili scoperte di nuove armi chimiche (o nuove sostanze a tossicità acuta) e questo obiettivo è uno dei compiti principali del comitato scientifico dell'OPCW.
- All'interno dell'OPCW è operativo un Scientific Advisory Board (SAB) costituito da 24 tecnici appartenenti ai paesi che hanno ratificato la convenzione selezionati dalla direzione dell'OPCW in base al loro curriculum scientifico e/o professionale, la gran parte di questi tecnici sono chimici

Sviluppo nella scienza e nella tecnologia

- Diverse sono le attività che i membri del SAB devono seguire. In questo settore gli argomenti rilevanti di interesse per la Convenzione sulle armi chimiche sono la creazione di nuove armi chimiche a seguito dell'avanzamento della scienza.

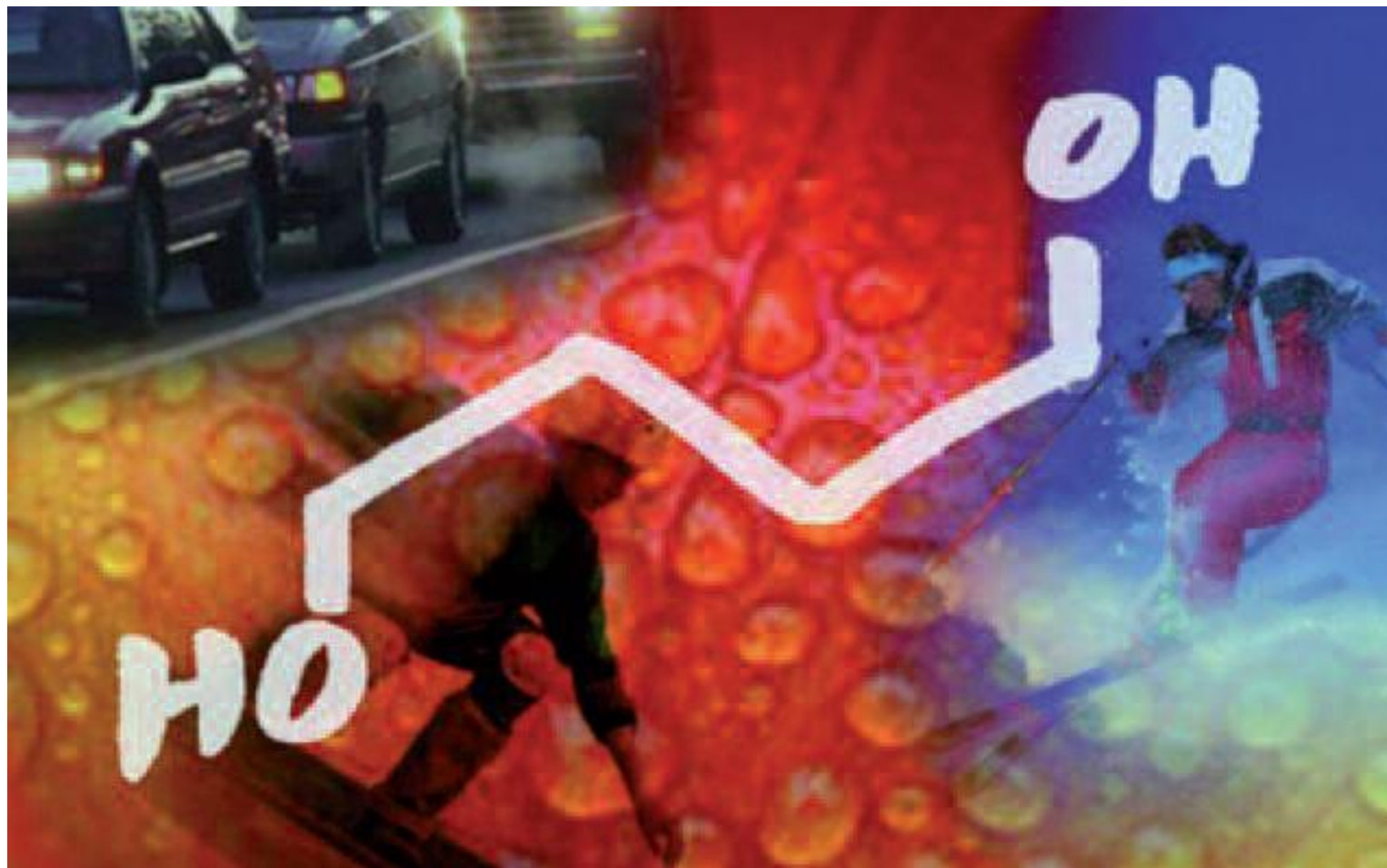
Nuove tecnologie per produrre armi chimiche

- Dalla convergenza fra chimica e biologia,
- Dalla nanotecnologia,
- Dallo sviluppo accelerato di nuove sostanze chimiche
- Dall'uso di microreattori

Convergenza chimica e biologia

- Le produzioni chimiche a partire da biomasse che utilizzano processi biotecnologici stanno aumentando notevolmente in questi ultimi anni ed è interessante ricordare che un esempio emblematico di queste nuove tecnologie riportato nelle riunioni del SAB è la produzione di 1-4 butandiolo.

1-4 butandiol



1,4- butandiolo

- 1,4 butandiolo intermedio per la sintesi di polimeri, sarà prodotto in Italia ad Adria(Rovigo) a partire da biomasse con processi di fermentazione modificati geneticamente, dall'azienda italiana Novamont in collaborazione con la Genomatica azienda americana che ha messo a punto la tecnologia

Vie di sintesi del 1-4 butadiolo

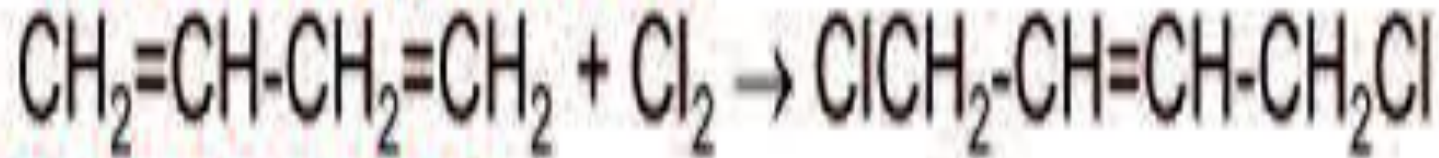
- è molto variegata la chimica coinvolta nelle sue diverse sintesi ed è quindi anche un emblematico esempio di innovazione industriale
- 1) viene utilizzato attualmente acetilene prodotto sia da metano che da carbone,
- 2) propilene o butadiene, entrambi provenienti dallo steam cracking di frazioni di petrolio,
- 3) *n*-butano, proveniente dal gas naturale.

Processi di produzione di 1-4 butandiolo

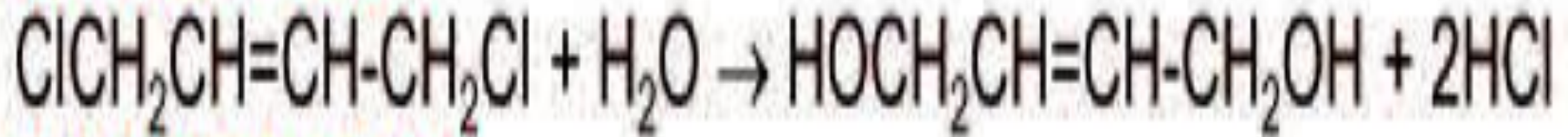
- 1) da acetilene via etinilazione con formaldeide
- 2) da butadiene via acetilazione o alogenazione
- 3) da propilene via epossidazione o ossiacetilazione
- 4) da n- butano via sintesi di anidride maleica
- 5) da biomasse direttamente

Process Toyo Soda

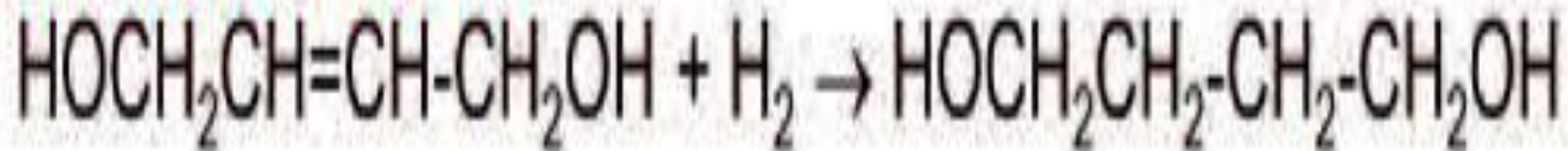
1) stadio alogenazione



2) idrolisi acida

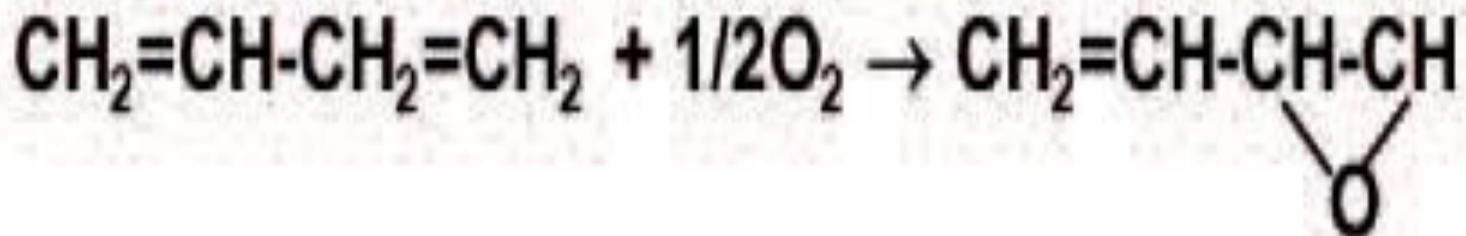


3) idrogenazione

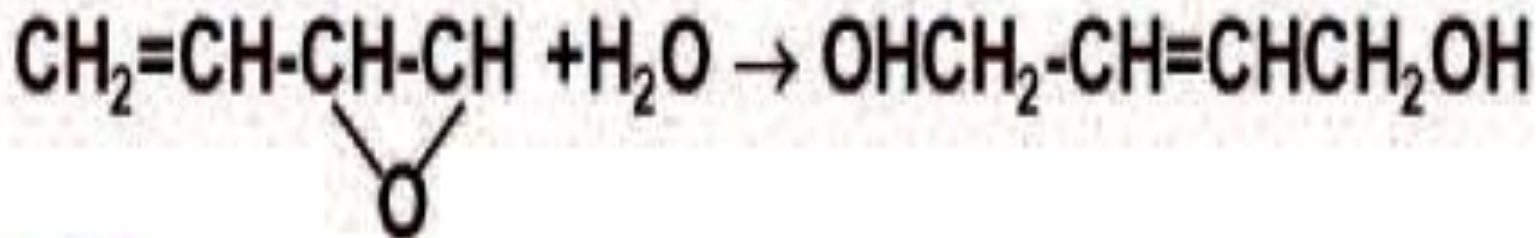


Process Eastman

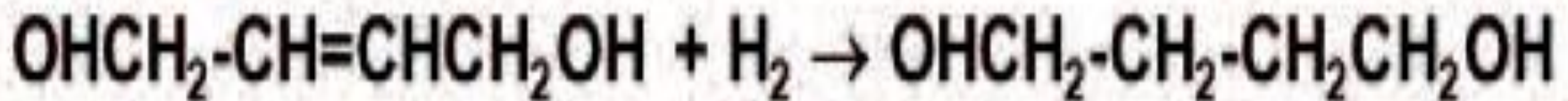
1) epossidazione in fase gas con cat. a base di Ag



2) idrolisi acida con cat. a base di Cu zeoliti

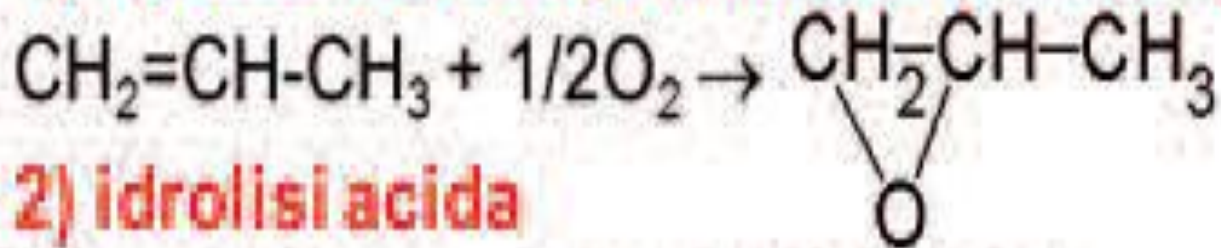


3) idrogenazione

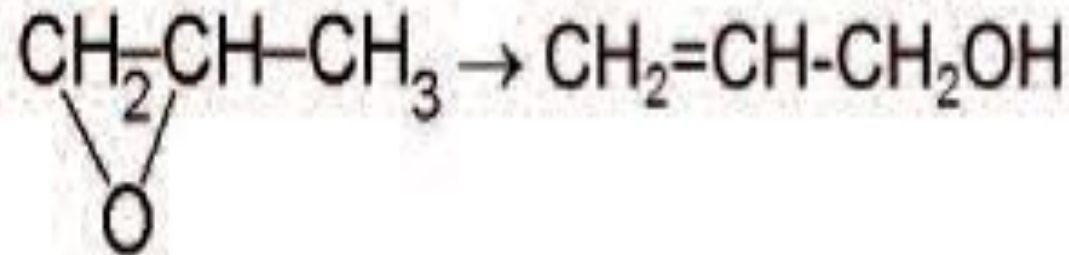


Process Arco

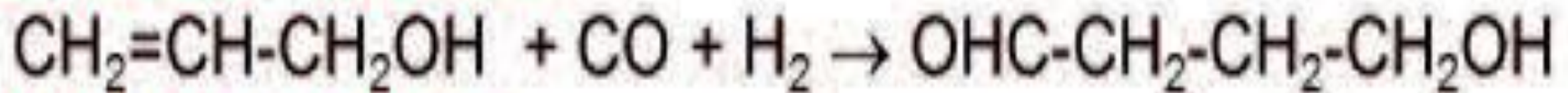
1) epossidazione propilene in fase liquida



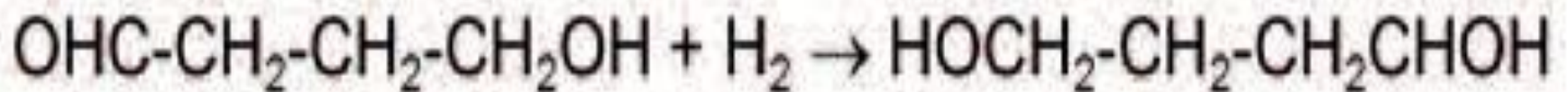
2) idrolisi acida



3) idroformilazione



4) idrogenazione



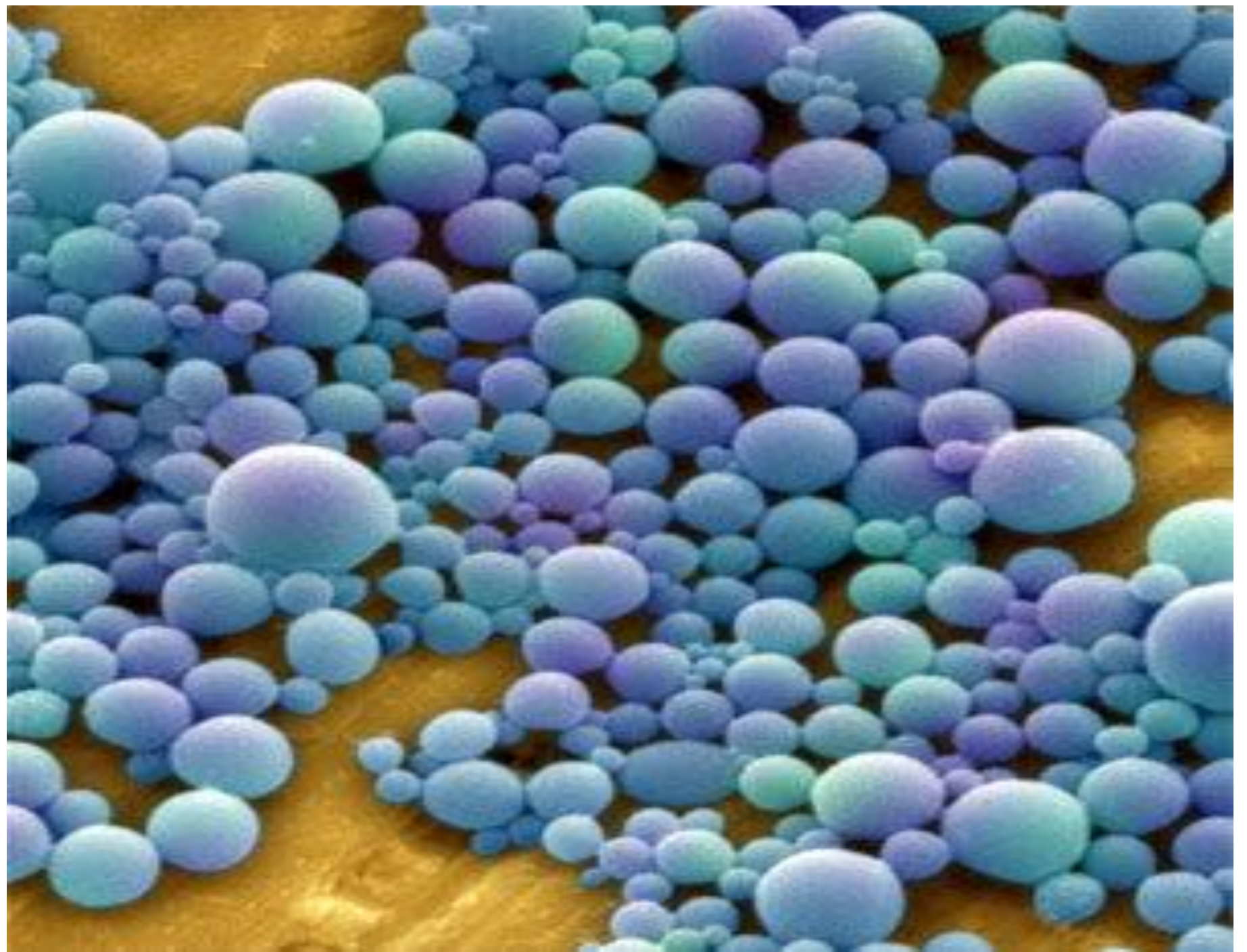
Convergenza chimica e biologia

- Per la produzione di sostanze tossiche di classe 1 con processi fermentativi da biomasse il SAB ha concluso che per adesso non ci sono ancora esempi significativi che possono essere alternativi in quanto più facili ed economici delle sintesi tradizionali. Comunque è necessario una convergenza fra CWC e BTWC (la convenzione sulle armi biologiche) e tenere sotto controllo anche queste nuove biotecnologie

Ossia il problema è la scoperta di nuove armi biologiche

Nanotecnologie

Le nanotecnologie ossia la produzione di sostanze che hanno dimensioni inferiori ai 100micron hanno avuto ricadute positive in diversi settori, come nella scienza dei materiali(silicio, argento, nichel e nanotubi di carbonio), nella medicina(per il rilascio di farmaci) e nel settore energetico. Le nanotecnologie hanno portato anche dei rischi a seguito della loro tossicità e della capacità di aumentare la tossicità di altre sostanze





**NANOPARTICLE
HAZARD**

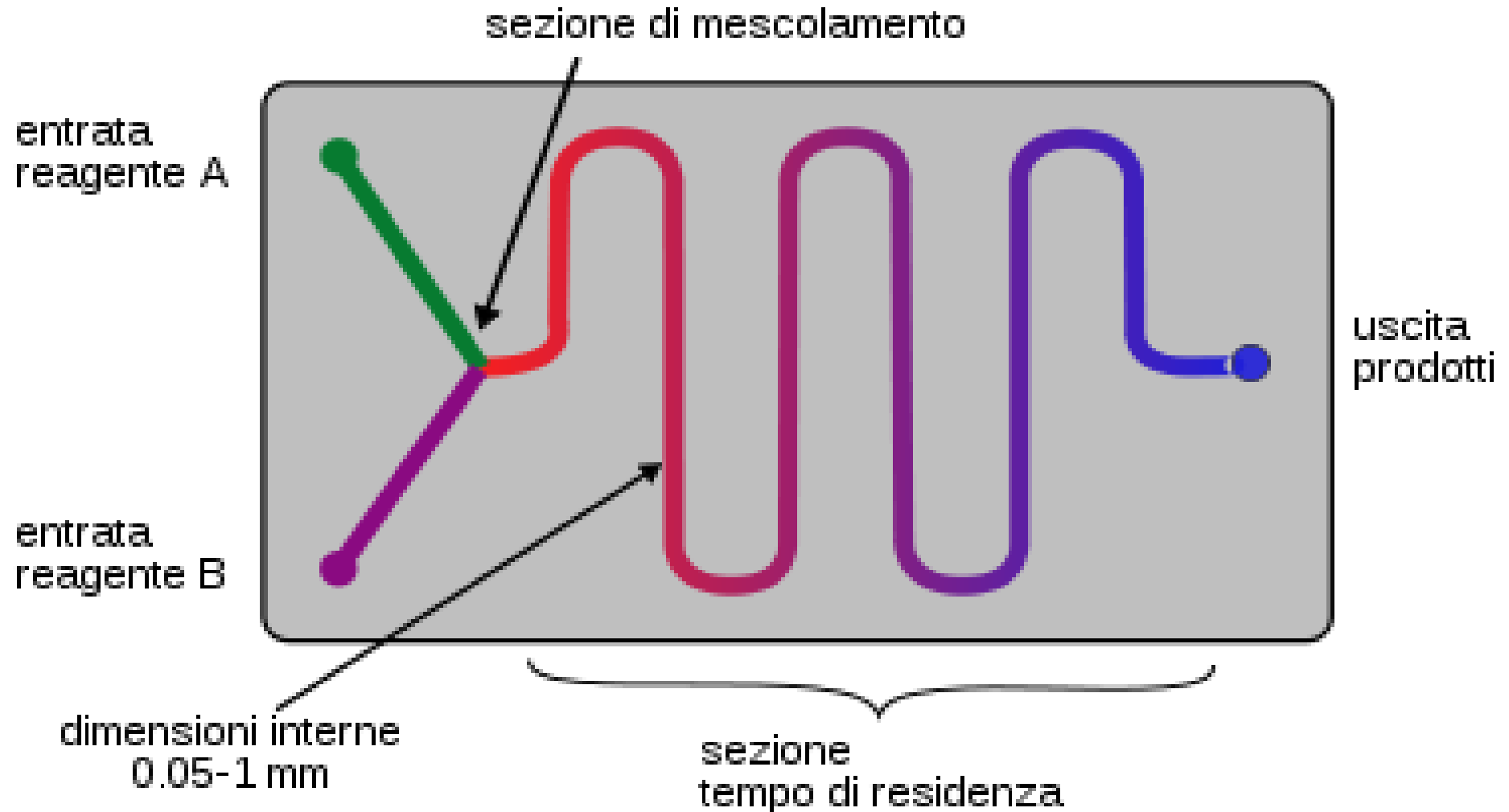
Nanotecnologie per la difesa da armi chimiche

- Le nanotecnologie hanno avuto anche ricadute positive per la Convenzione perché sono servite per mettere a punto dispositivi di protezione, di individuazione, di decontaminazione. Non ci sono ancora esempi rilevanti che permettono di considerare le nanoparticelle così tossiche da essere inserite nel novero delle armi chimiche, però potrebbero essere utilizzate in questo settore per veicolare le sostanze tossiche o proteggerle per incapsulazione dal degrado atmosferico.

Nuove tecnologie di produzione

- L'utilizzo di microreattori a flusso è una tecnica molto innovativa nelle sintesi organiche perché permette di produrre velocemente e con sicurezza sostanze pericolose e tossiche. Questi microreattori a flusso sono reattori tubulari di dimensioni molto piccole che possono avere diametri **<1mm** a forma di spirali o colonne o chip attraverso i quali passa un flusso laminare continuo dei reagenti e sono immersi in un fluido refrigerante o riscaldante .

Microreattore



Microreattori

- I microreattori a flusso sono stati proposti per la loro maggiore sicurezza, perché permettono un risparmio energetico, una diminuzione di produzione di rifiuti, un minore utilizzo di manodopera, la possibilità di ottenere in molti casi una più elevata resa e selettività ed anche perché consentono un più veloce ottenimento di dati cinetici e quindi facilitano l'ottimizzazione dei parametri operativi per un veloce scale-up.

Vantaggi microreattori

- La proprietà che caratterizzano i microreattori a flusso sono le seguenti: utilizzano bassi tempi di residenza (ottenuti utilizzando bassi volumi di catalizzatore ed alte velocità di flusso dei reagenti), il flusso dei reagenti è laminare, c'è un'ottima miscelazione dei reagenti, utilizzano una bassa quantità di reagenti con un volume del reattore molto piccolo ed hanno un elevato rapporto superficie/volume del reattore. **Il pericolo consiste nel fatto che le armi chimiche possano essere prodotte non in industrie chimiche e quindi di non facile individuazione.**

Metodologie accelerate di sviluppo di sostanze chimiche

- In questi ultimi anni sono state molto utilizzate tecniche accelerate di sviluppo di farmaci che hanno permesso l'individuazione di migliaia di nuove sostanze . Questi metodi utilizzano tecniche combinatorie accompagnate da misure in vitro di attività biologica. Queste metodologie potrebbero essere utilizzate per produrre nuove sostanze tossiche in particolare quelle della famiglia degli agenti incapacitanti

Aggiornamento delle sostanze chimiche tossiche

- C'è stata una discussione sulla possibilità di revisione delle sostanze tossiche presenti nell'elenco che pongono un rischio per la Convenzione sulle armi chimiche. All'interno del SAB si è discusso se intermedi che vengano sintetizzati e subito trasformati in situ devono essere esclusi dalla lista delle sostanze da tenere sotto controllo, ed anche se includere le sostanze che sono sottoprodotti o rifiuti. Il risultato è che devono in tutti i tre casi essere inclusi.

I Sali delle sostanze tossiche sono da tenere sotto controllo?

- Si è discusso se i sali delle sostanze presenti nella lista da tenere sotto controllo perché sono armi chimiche o loro precursori devono essere esclusi, si è concluso che devono essere inseriti, in particolare tutti i sali della saxitoxin devono essere inclusi. Era stato proposto dai russi una nuova sostanza tossica da inserire nella classe 1, un agente nervino chiamato Novichocks (un composto di fosforo legato ad un gruppo alchilico non alcossidico). E' stato deciso che per adesso non ci sono abbastanza evidenze scientifiche per includerlo

Metodologie di controllo

- Le metodologie di controllo si distinguono in tecniche situ e tecniche non in situ. Nelle metodologie di analisi in situ i problemi sono i seguenti : il poco tempo a disposizione , la logistica non sufficiente, l'analisi di campioni ambientali e biomedicali(contaminazioni da parte di persone e di animali), la tossicità delle sostanze da analizzare soprattutto quelle di classe 1 e la difficoltà di analisi di tossine(ricina e saxitossina).

Analisi in situ

- Per l'analisi in situ la tecnica ideale è la gasmassa e nel caso di soluzioni acquose è stato messo a punto una tecnica di estrazione gas liquido con una derivatizzazione dei prodotti ed un campionamento con tecniche DESI (desorption electrospray ionization) e tecniche DART(Direct analysis in real time).

Analisi non in situ

Per quello che riguarda l'analisi non in situ ci sono oramai più di una ventina di laboratori accreditati che possono realizzare le analisi senza problemi, questi laboratori sono stati recentemente coinvolti nelle analisi dei campioni di terra e biologici provenienti dalla Siria . Comunque le analisi dei campioni biomedicali e quello delle tossine pone ancora problemi, essendo sostanze poco volatili e polari.

Nuove tecniche di analisi

Si stanno sviluppando nuove tecniche di analisi come per esempio la risonanza magnetica che sta diventando sempre più sensibile ed adatta a trattare miscele e campioni acquosi, la spettrometria raman , la spettrometria di massa ad alta risoluzione che é stato il miglioramento più significativo degli ultimi anni.

4 **Ulteriori consigli scientifici e tecnologici**

- ⁵ La messa a punto di sistemi portabili per la rivelazione veloce di armi chimiche, durante le operazioni di controllo rimane un argomento di interesse sempre attuale. Tecnologie promettenti sono la fotometria di fiamma, sensori a nano tubi di carbonio, GCMS portabili e tecnologie veloci per la rivelazione di tossine e di campioni biomedicali.

Quarto obiettivo : Informazione sulla dualità della chimica

- E' necessario che ci sia percezione da parte degli studenti, degli educatori e del mondo scientifico del rischio posto dal non uso corretto dei prodotti chimici, non solo per quanto riguarda la produzione di armi chimiche, ma anche per i problemi legati alla sicurezza dei processi e dei prodotti e di tutta la catena produttiva . Tutti questi aspetti trovano una soluzione ideale nella collaborazione fra IUPAC e l'OPCW e nella realizzazione di attività in comune

Referenze trovate Sci finder scolar alla parola Sarin

- 3722 referenze da 1954 al 2014
- Dal 2005 al 2014 1547 referenze
Nel 2005 37 referenze
- 16 aspetti analitici
- 14 aspetti biomedicali
- 3 nella distruzione e decontaminazione
- 3 aspetti protettivi
- 1 generale

Analsi bibliografica su Sci Finder sulla “Lewisite”

- **1089 referenze dal 1949 al 2014**
- **Nel 2004-2005 35 referenze**
- **17 lavori in aspetti analitici**
- **11 lavori in aspetti biomedicali**

Ruolo delle convenzioni universali

- Scambio di informazioni dai paesi industrializzati ai paesi meno progrediti
- Fornitura di strumentazione analitiche ai paesi più poveri
- Spinta all'innovazione nell'industria chimica
- Scambio di informazioni sulla sicurezza dei prodotti chimici
- Miglioramento della salute del pianeta
- Spinta a realizzare usi pacifici dei prodotti chimici
- Capacità di collaborare fra nazioni diverse

Le implicazioni della CWC

- E'importante che tutti i chimici conoscano le implicazioni che questa convenzione, legata a filo doppio alla chimica, ha sulla umanità. Innanzitutto è bene ricordare che le armi chimiche sono sostanze chimiche di sintesi che presentano tossicità acuta e proprietà fisiche ottimali per la loro facile dispersione nell'ambiente, sono tra gli inquinanti più pericolosi in una produzione chimica per scopi pacifici.



Le convenzioni chimiche sono quelle con il maggior numero di paesi aderenti e proprio attraverso la chimica le diverse nazioni del mondo si rendono conto di vivere sulla stessa barca (sullo stesso pianeta) e collaborano insieme per risolvere problemi planetari.



Giovanni

Paolo II nella “Christifideles scrisse

- “La limitazione imposta dal creatore fin dal principio ed espressa simbolicamente con la proibizione di mangiare il frutto dell’albero mostra con sufficiente chiarezza che nei confronti della natura visibile siamo sottomessi a leggi non solo biologiche, ma anche morali che non si possono trasgredire. Una giusta concezione dello sviluppo non può prescindere da queste considerazioni relative all’uso degli elementi della natura, alle rinnovabilità delle risorse e alla conseguenza di una industrializzazione disordinata, le quali ripropongono alla nostra coscienza la dimensione morale che deve distinguere il nostro sviluppo”.

Il Pontefice Benedetto XVI

- Il Pontefice Benedetto XVI aveva lanciato un appello ai partecipanti a convegno di Durban sui cambiamenti climatici, preso atto del suo probabile insuccesso, sottolineando con chiarezza che “non c’è futuro buono per l’umanità sulla terra se non ci educiamo tutti a uno stile di vita più responsabile nei confronti del creato”. Non c’è futuro se non si cambiano gli “stili di vita” e questa è la prima strategia che ci chiama in causa come cittadini del mondo per salvare il pianeta.

Papa Francesco

- Papa Francesco si è rivolto recentemente ai potenti, chiedendo loro di rispettare l'ambiente e l'intero creato: "L'intero pianeta, dovrebbe essere considerato come un dono da rispettare da parte dei credenti - e non solo - oltre che come un'eredità da proteggere, in modo che possa essere destinata alle prossime generazioni che lo abiteranno". C'è un legame fra questa dichiarazione e Francesco di Assisi che viene ricordato come un Santo che non soltanto ha scelto di vivere in povertà, ma anche come colui che ha deciso di esprimere la necessità di rispettare la terra attraverso le proprie preghiere. Nel "Cantico delle Creature", la terra è una vera e propria madre, che con i suoi frutti e le sue erbe dona sostentamento all'umanità e ad ogni essere che la popola.

Acquafil

- Acquafil è la decima azienda italiana come fatturato, ha realizzato un fatturato nel mondo di 501 milioni di euro ed in Italia di 251 ed è attiva nel campo delle fibre poliammidiche. L'azienda ha sede ad Arco (TN) ed ha 12 impianti al mondo 4 in Italia (nel trentino ed uno a Novara) ed in Usa, Croazia, Cina, Thailandia e quattro in Slovenia per la produzione di poliammide 6.
- Ad Acquafil appartiene il 40% del mercato europeo del nylon 6 ed è la seconda azienda al mondo in questo settore

Quale futuro per l'OPCW ?

- Il futuro dell'OPCW non può essere legato solo alla distruzione completa delle armi chimiche immagazzinate, ma anche al controllo del cattivo uso o alla possibilità di un uso duale della produzione chimica ad esempio quella dell'acido cianidrico, fosgene, cloro e composti dell'arsenico etc.
- In particolare lo spostamento della produzione chimica dal Nord America e dall' Europa in Asia e Sud America rende questi aspetti negativi della chimica sempre più attuali ed inoltre con le nuove tecnologie e con la possibilità di utilizzi da parte di terroristi il pericolo è legato all'utilizzo di kilogrammi di sostanze tossiche non più a tonnellate.

Armi chimiche abbandonate in Italia



PESARO

Armi chimiche abbandonate in mare da tedeschi durante la ritirata nel 1944

4300 bombe chimiche per 1316 tonnellate di iprite
84 tonnellate di testate all'arsenico



Chemical City del Lago di Vico RONCIGLIONE

Stabilimenti costruiti nel 1940 dal Governo Fascista per ospitare laboratori e depositi di armi chimiche

60 sistema di fosgene bonificate
Ordigni inesplosi e altri residuati bellici interattivi
Sostanze: fosgene, arsenico



COLLEFERRO (Rm)

L'area industriale che ospita già dal 1912 produzioni belliche, negli anni '80 fornisce tecnologia all'Iraq di Saddam

Sostanze inquinanti (tra cui perclorato di ammonio, propellente solido per razzi e missili) derivanti da diverse attività industriali (non solo belliche ma anche chimiche e di altro tipo) che si sono succedute negli ultimi 100 anni.



MOLFETTA E TORRE GAVETONE

Ordigni chimici contenenti iprite scaricati al largo di Torre Gavetone e nel mare antistante Molfetta provenienti dalla bonifica dei fondali del porto di Bari iniziate nel 1947.
10.000 ordigni nel porto di Molfetta



BASSO ADRIATICO

Aree di sgancio dei caccia della Nato durante il conflitto in Kosovo nel 1999 e ordigni a caricamento speciale (bombe chimiche) affondate durante la seconda guerra mondiale

Migliaia di ordigni inesplosi di piccole dimensioni provenienti dagli sganci dei caccia della Nato. Circa 20.000 ordigni con caricamento chimico (arsenico, iprite, lewisite) provenienti dalla seconda guerra mondiale



GOLFO DI NAPOLI

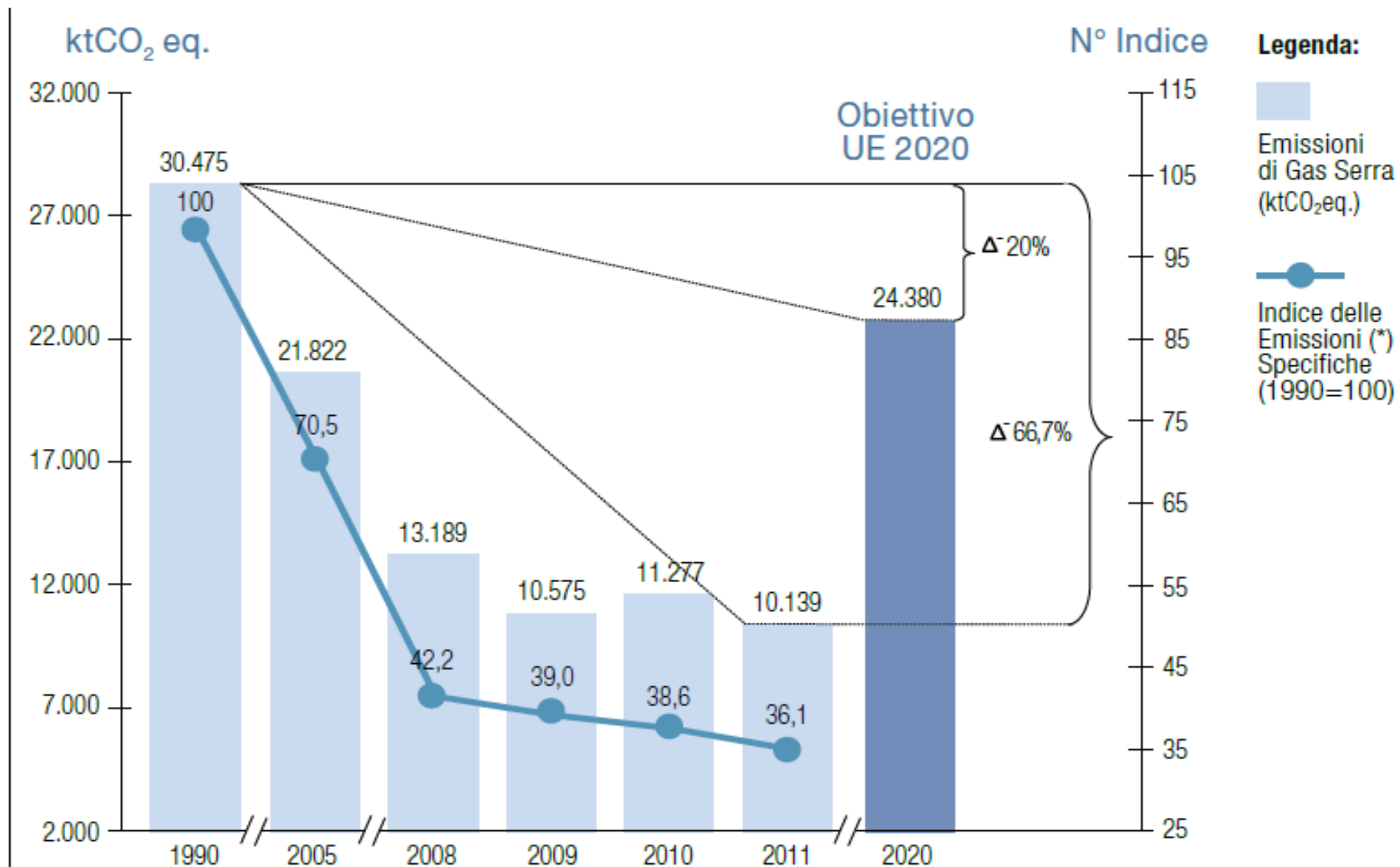
Discarico sottomarino di armi chimiche abbandonate dall'esercito Usa tra il 1945 e il 1946

Bombe alla lewisite, fosgene, cloruro di cianuro e cianuro idrato
Bombe all'iprite - 13mila proiettili di mortaio all'iprite - 438 barili di iprite

Acquafil

- Il Gruppo è leader in Europa con 40% del mercato e secondo nel mondo del settore nylon 6 per moquette per abitazioni. Le due attività principali principali sono la sintesi di poliammide 6 (da caprolattame) per la produzione di fili sintetici per utomotive e pavimentazione residenziale; e delstomeri e fili sintetici per i settori dell'abbigliamento e dello sport. Recentemente a Novara ha iniziato una nuova attività creando l'azienda Xlance specializzata nella produzione di filati elastomerici a base di poliolefine insieme all'azienda Carvico leader mondiale nella produzione di tessuti indemagliabili

Aumento efficienza energetica nell'industria chimica



Gas nervini

Sarin contiene il gruppo F

- Soman il gruppo F
- VX il gruppo S
- Tabun il gruppo CN

Scala di tossicità di gas nervini

VX > Soman > Sarin > Tabun