

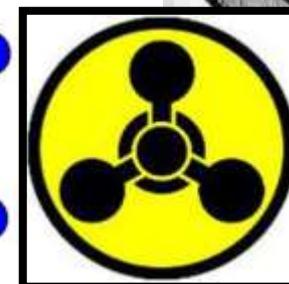
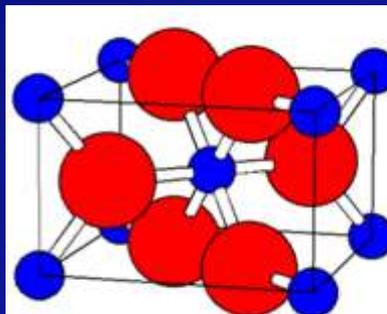
100 anni di armi chimiche: il lato oscuro della scienza

Matteo Guidotti

*Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche
"Giulio Natta", Milano, Italia*

*SAB, Organizzazione per la Proibizione delle
Armi Chimiche, L'Aia, Paesi Bassi*

matteo.guidotti@scitec.cnr.it





«buono» ↔ «cattivo»
uso della scienza e della tecnologia



Prometheus
Jan Crossiers
1600-1671



«buona» ↔ «cattiva» Chimica



campagna pubblicitaria 2010

visione falsata di questa disciplina

Chemiofobia, "paura della chimica"

l'assunzione irrazionale che tutte le sostanze chimiche siano dannose e nocive, mentre tutte le cosiddette "sostanze naturali" siano buone e salutari

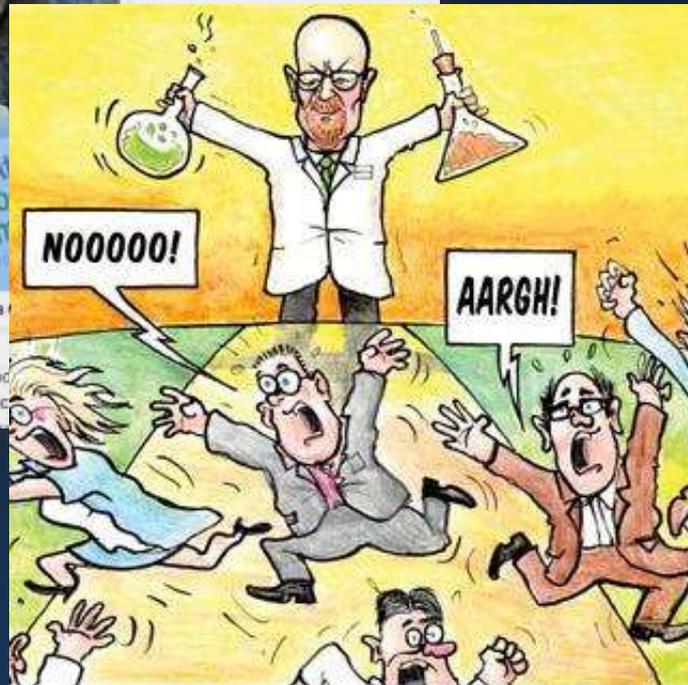


venerdì 15 gennaio 2016

CHIMICA: COME FARE PER CAPIRCI QUALCOSA?

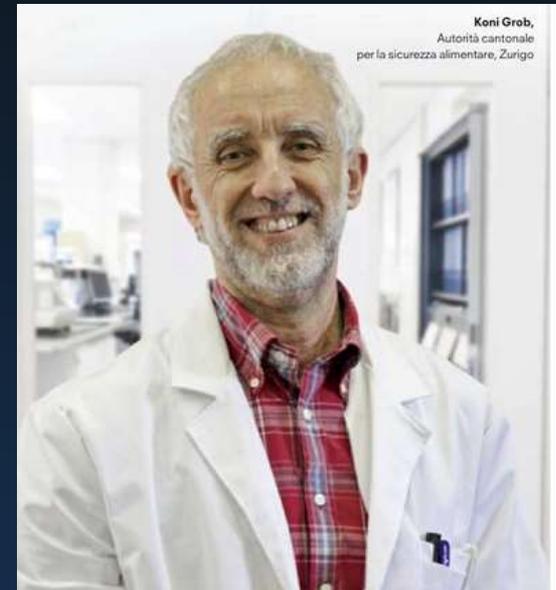


Da ragazzi, se l'avete incontrata, l'avete odiata!



Sul Monte Cerano, a 1702 metri, in buona

pace con la chimica, giudicarla in modo preconcepiti errati, distinguendo fra sollec



Koni Grob,
Autorità cantonale
per la sicurezza alimentare, Zurigo

Troppa chimica nel piatto

Molecole rappresentative di **uso duplice**



- cloro
- nitrato di ammonio
- diossido di titanio

*solo un minimo esempio di
molecole a doppio taglio!*

Cloro

Il **Cloro** è una materia prima largamente impiegata dall'industria chimica

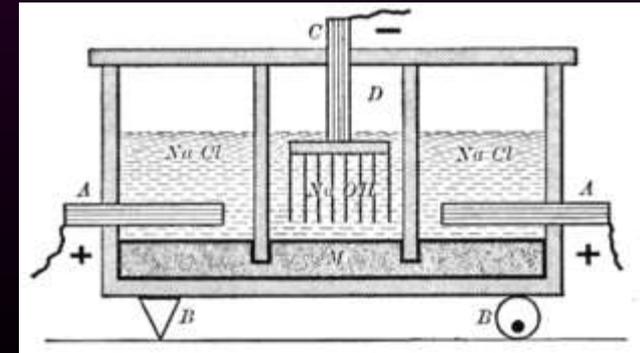
Dalla fine dell'Ottocento è noto il processo di **sintesi elettrochimica** di **NaOH** (soda) e di **Cl₂** (cloro) da **NaCl** (sale marino)



Enormi quantità di Cl₂ come co-prodotto

utilizzato per la **depurazione dell'acqua**, nei **disinfettanti**, come **sbiancante** (industria cartaria)

per la fabbricazione di molti **prodotti di uso quotidiano**, come insetticidi, vernici, prodotti petroliferi, plastica (PVC), medicinali, tessuti, solventi, additivi per alimenti



cella elettrolitica per processo **soda-cloro**

Cloro

Nel **1854** un'epidemia di colera a Londra
Il medico John Snow scoprì che l'epidemia era
causata dal pompaggio di acqua contaminata

1897 primo **acquedotto pubblico** trattato con
cloro in Gran Bretagna (Maidstone)

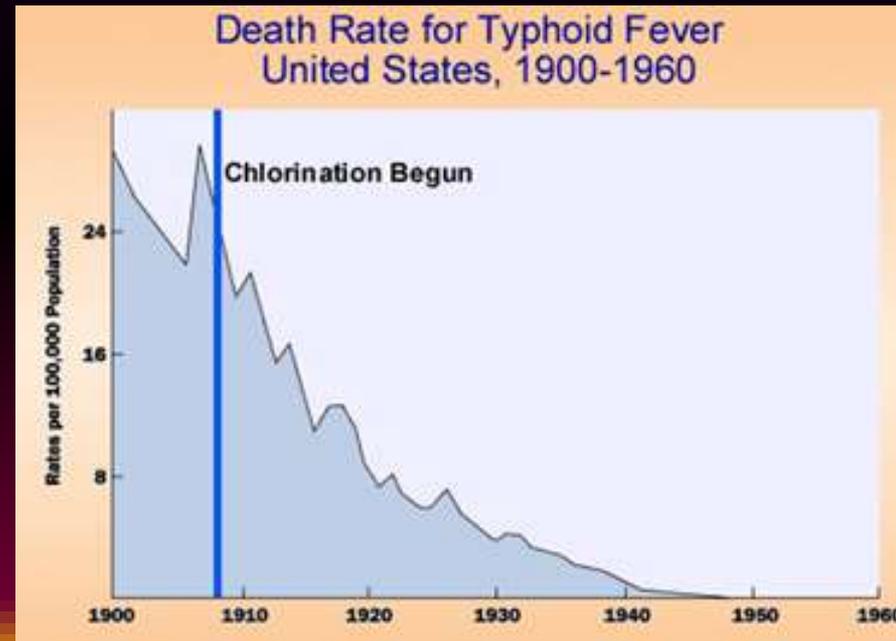
drastica riduzione delle ondate cicliche di
dissenteria, febbre tifoide, colera



14 gennaio 1916: la **stazione di
clorazione** di Milwaukee (USA)
smette di funzionare per **7 ore**

L'acqua prelevata direttamente dal lago
Michigan causò ca. **100'000** casi di
diarrea, 500 di **tifo** e **60** **decessi**

la **potabilizzazione delle acque**
è stata una delle grandi conquiste
dell'umanità



Cloro

Fritz Haber, premio Nobel per la Chimica 1918, partecipò in prima persona alla **1^a GM** e favorì l'impiego del cloro in battaglia

il **cloro gassoso** è stato la **prima arma chimica** ad essere impiegata su ampia scala in guerra

168 t di Cl₂

Langemark-Poelkapelle, a nord di **Ypres/Ieper**

fronte franco-tedesco

22 aprile 1915

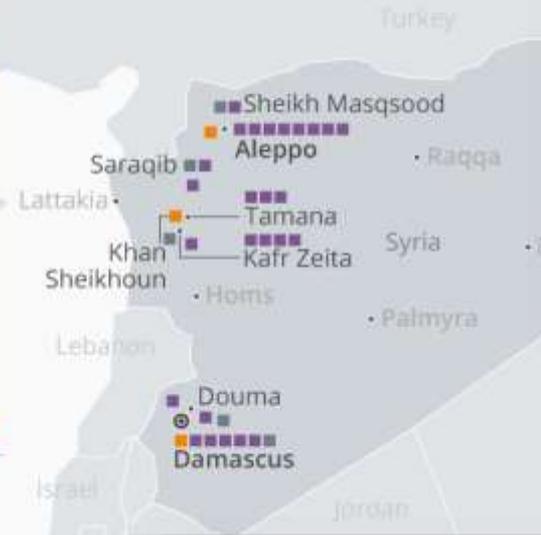


Cloro

Documented Chemical Attacks In Syria

Number of confirmed chemical attacks in Syria (2013–2017)

■ Sarin ■ Chlorine ■ Not specified



CC BY ND
@StatistaCharts Source: OHCHR



SIRIA

Aprile

2018

**arma
chimica
di facile
accesso**



Nitrato d'ammonio



Fertilizzante



Esplosivo

ma come si ottiene?



da ammoniaca e da acido nitrico

Ammoniaca di sintesi

Processo dall'azoto atmosferico



150–250 bar ; 400–500 °C

su **Fe** promosso da K_2O , CaO , SiO_2 , Al_2O_3

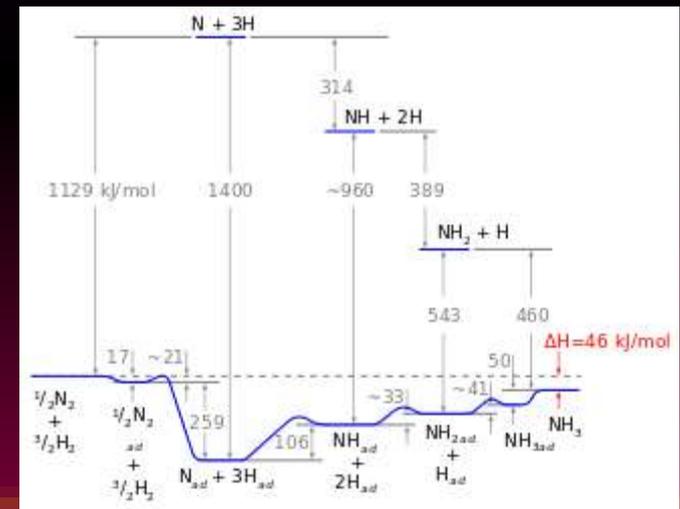
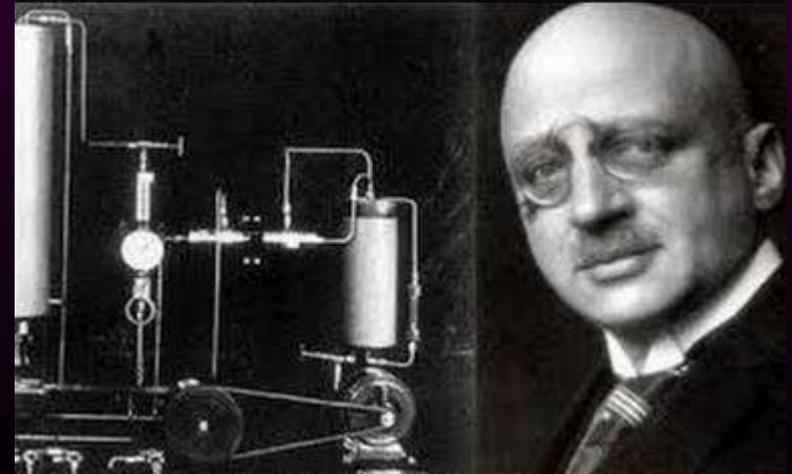
brevettato da **F. Haber** nel **1909**
perfezionato con **C. Bosch** nel **1913**

*è considerata una delle più rilevanti
scoperte dell'umanità*

fertilizzanti azotati a basso costo
riduzione delle carestie

aumento della popolazione
da **1.6** (nel 1900) a **7 miliardi** (oggi)

ca. **80%** dell'azoto **nei tessuti umani**
deriva dal processo Haber-Bosch



Dall'ammoniaca ai nitrati

Per la produzione di fertilizzanti ed esplosivi



processo realizzato da **W. Ostwald**

con **Pt** e **Rh** (10%)

**premio Nobel per la
Chimica nel 1909**

da acido nitrico e ammoniaca
si possono produrre

tutti i **fertilizzanti a base di azoto**

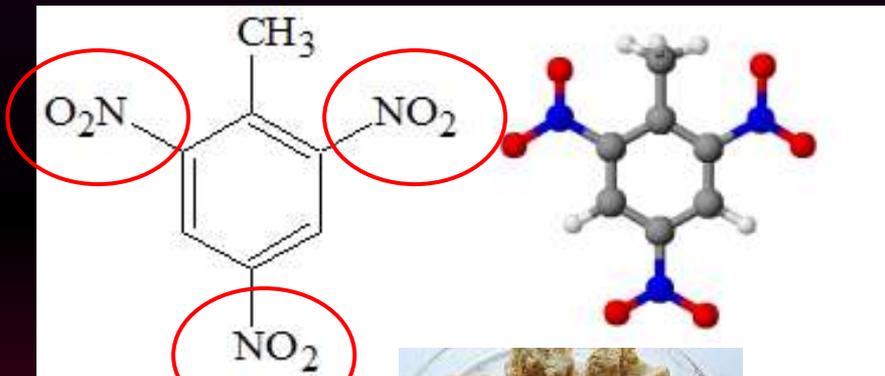
....e le sostanze detonanti



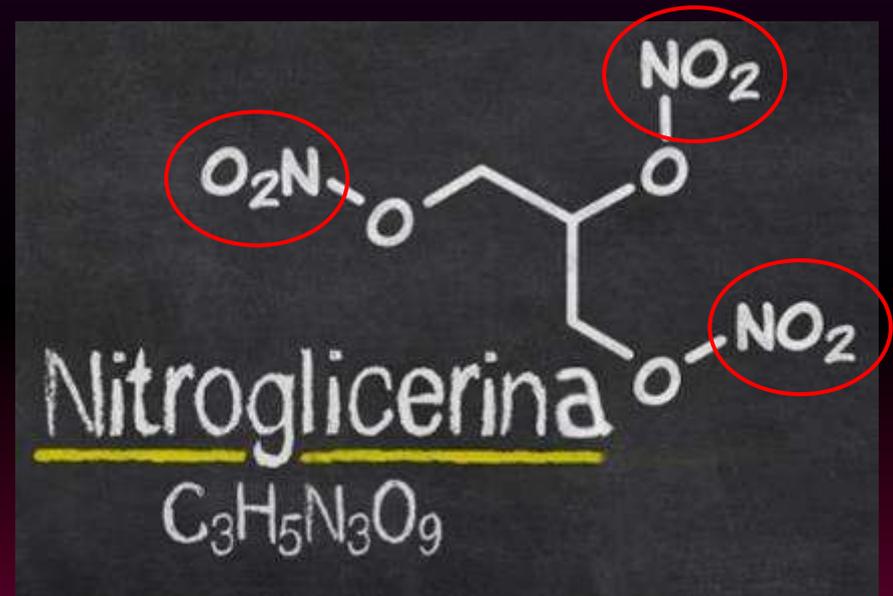
Esplosivi

Una miscela o una molecola esplosiva richiede l'intimo contatto di un **riducente (combustibile)** e di un **forte ossidante (comburente)**

Polvere nera (da sparo) : **C**, **KNO₃**, **S**



TNT



Esplosivi

*Gli esplosivi fino ai primi del '900 erano prodotti a partire dal **salnitro**, dal **nitro del Cile** o dal **guano***

KNO₃ era presente come efflorescenza sulle pareti delle stalle
come precursore di HNO₃, di fertilizzanti,
di esplosivi ... e come conservante alimentare

*durante la 1^a GM
bloccando
l'importazione via nave
dal Cile sarebbe stato
impossibile per una
nazione di allora
affrontare un conflitto
armato*



Nitrato d'ammonio



esplosivo: contiene combustibile e comburente in intimo contatto; libera grandi volumi di gas

ANFO. miscela esplosiva sicura costituita da NH_4NO_3 e gasolio, impiegata in cave e miniere

→ bassa sensibilità all'innesco e scarso costo

***1947: il disastro di
Texas City
un'esplosione
equivalente a 3.2
kilotoni uccise
581 persone***

*Source: Fire Prevention
and Engineering Bureau of
Texas. April 29, 1947*



Nitrato d'ammonio



coinvolto anche nel disastro di **Beirut**, Libano
4 agosto **2020**

2750 ton di
 NH_4NO_3
220 morti e
7000 feriti

*con un'onda
sismica di
magnitudo
3.3*



nel deposito portuale
della città

U.S. Geological Survey, 5 agosto 2020

Nanostrutture

Oggetti chimici le cui dimensioni sono comprese nell'intervallo:

$$1 \text{ nm} < \text{nanosistemi} < 100 \text{ nm}$$

e che mostrano **caratteristiche speciali** a causa di **effetti quantici** e della grande presenza di **superfici**

**Molecole
isolate**

Nanosistemi

**Sistemi
macroscopici**

Meccanica
quantistica

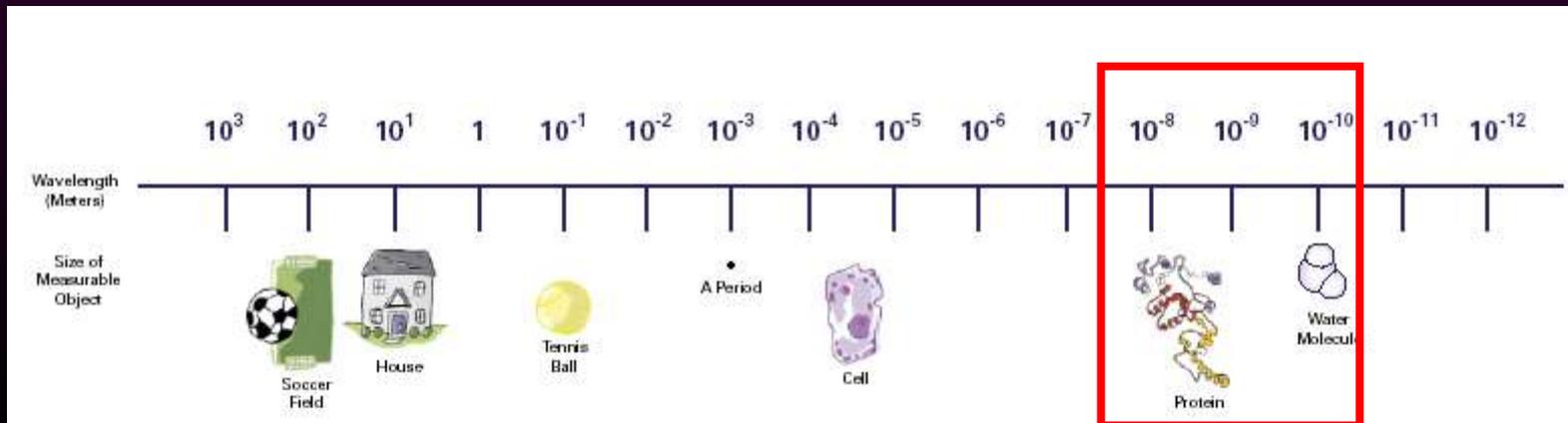
Meccanica
classica

situazione
intermedia

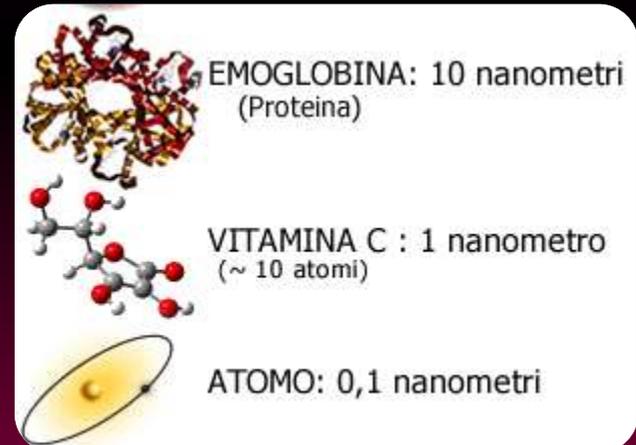
Nanostrutture

Il prefisso *nano-* indica "un miliardesimo" di una determinata quantità fisica

1 nano-metro → 1 miliardesimo di metro (10^{-9} m)



globulo rosso	100 nm
piccola proteina	10 nm
piccola molecola	1 nm
legame chimico	0.1 nm

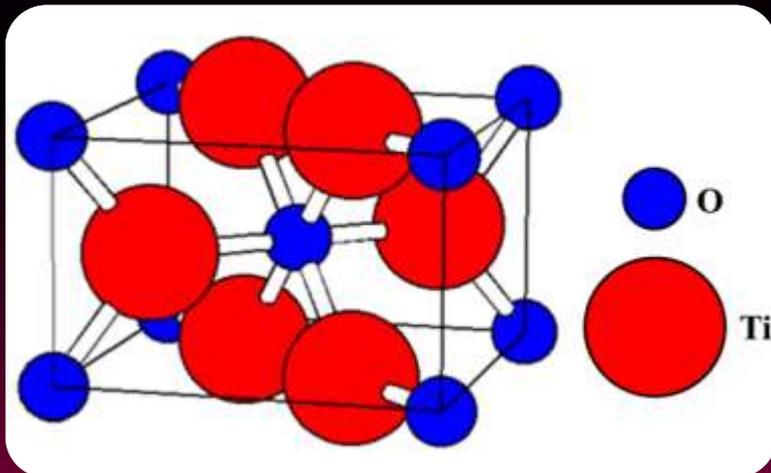




Diossido di titanio

Il TiO_2 nella sua forma convenzionale
polvere **bianca, stabile, inerte** e
praticamente **atossica**
alto indice di rifrazione

- *pigmento bianco nelle vernici, nelle plastiche e nel cemento da costruzione*
- *eccipiente nei farmaci*
- *«bianco di titanio» E171*



- come pigmento bianco ha sostituito il pigmento «bianco di piombo»
- maggiore potere coprente
 - non è tossico
 - non annerisce con H_2S

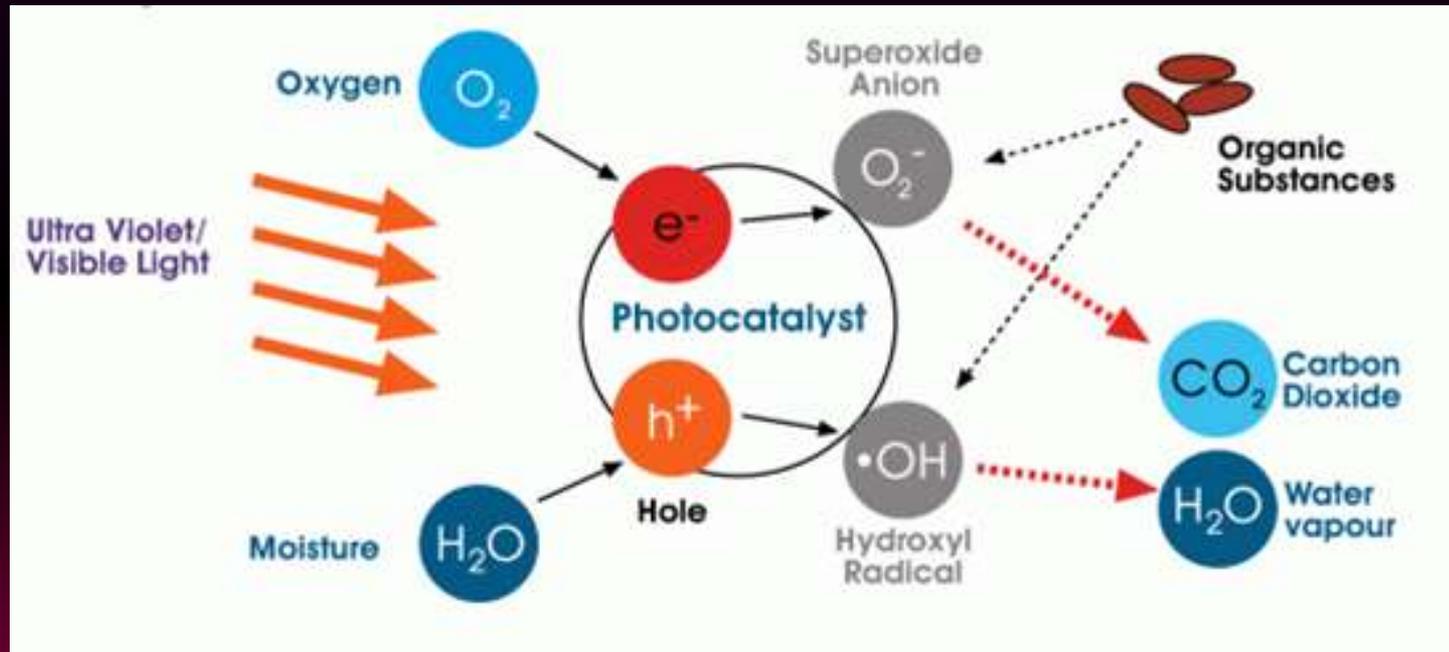
nano-TiO₂

Diossido di titanio nanostrutturato

TiO₂ quando è in **dimensioni nanometriche**, promuove la **degradazione** di numerosi **composti organici**, attivando, grazie alla **luce**, l'**ossigeno** atmosferico e l'**acqua**

fotocatalizzatore → **azione ossidante**
con **irraggiamento di luce ultravioletta UV**

E' il sistema sfruttato per avere una classe di **materiali autopulenti** e/o **disinquinanti**



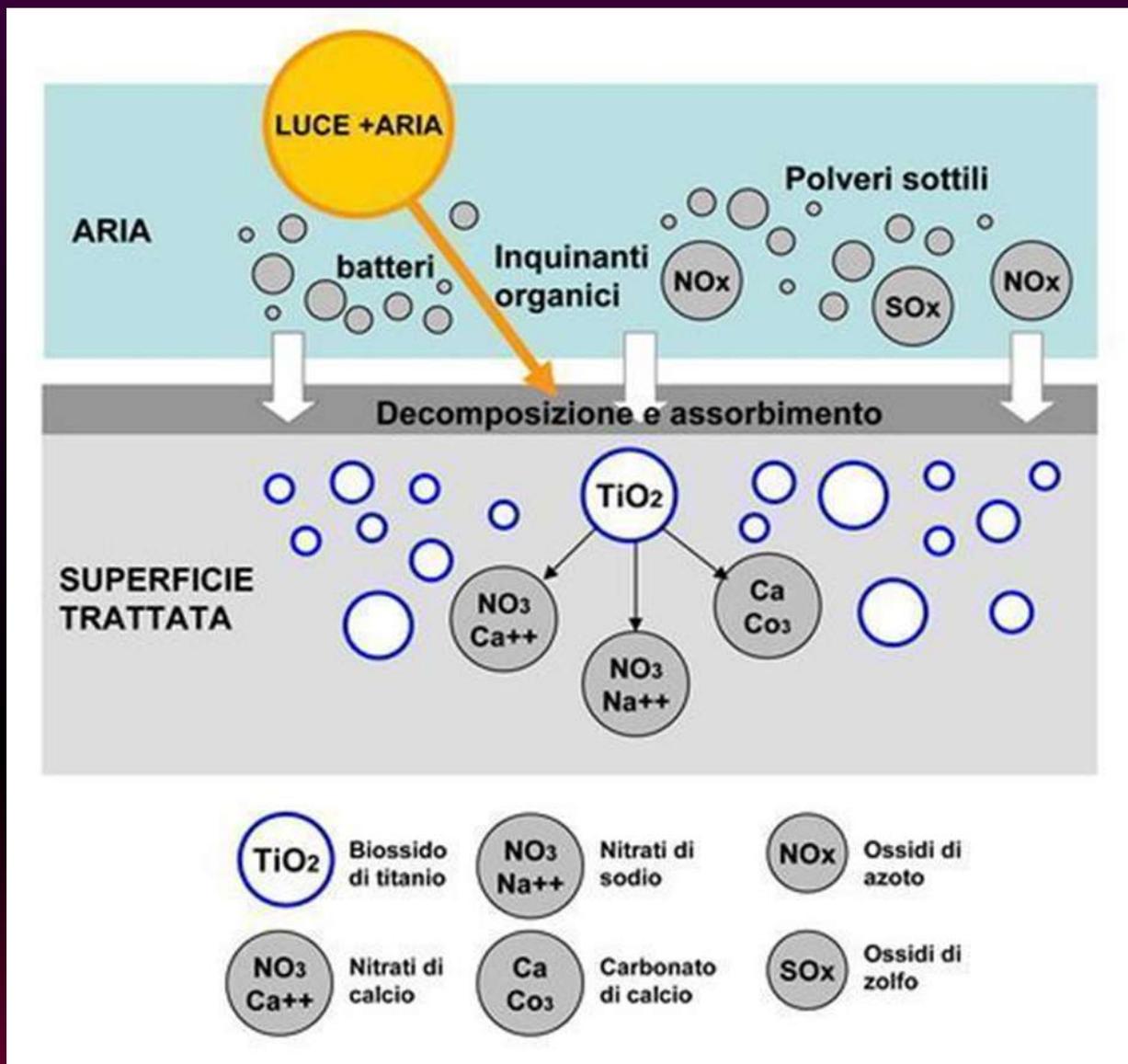
nano-TiO₂

Diossido di titanio nanostrutturato

su scala nanometrica il TiO₂ non è più inerte, anzi diventa il **sito attivo** dove si producono **specie altamente reattive**

→ vernici, superfici, calcestruzzi autopulenti e

autodecontaminanti

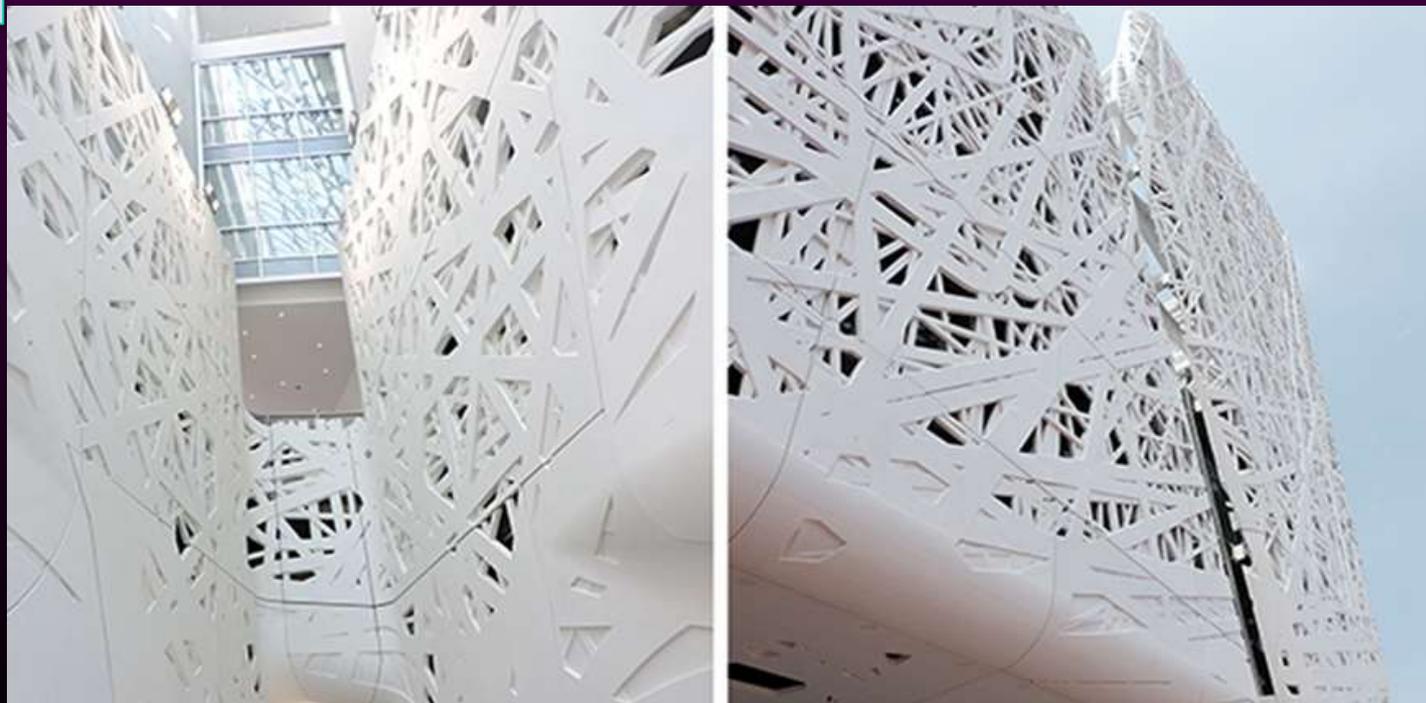


Brevetti EP0946450, EP2242806, EP2282203, Italcementi, Italia

nano-TiO₂

Diossido di titanio nanostrutturato

Area EXPO
2015
Milano
Padiglione
Italia
superfici
esterne
con
copertura a
nano-TiO₂



Calcestruzzo
senza
nano-TiO₂



*J. Cleaner Prod.,
87 (2015) 762*

Calcestruzzo
con
nano-TiO₂



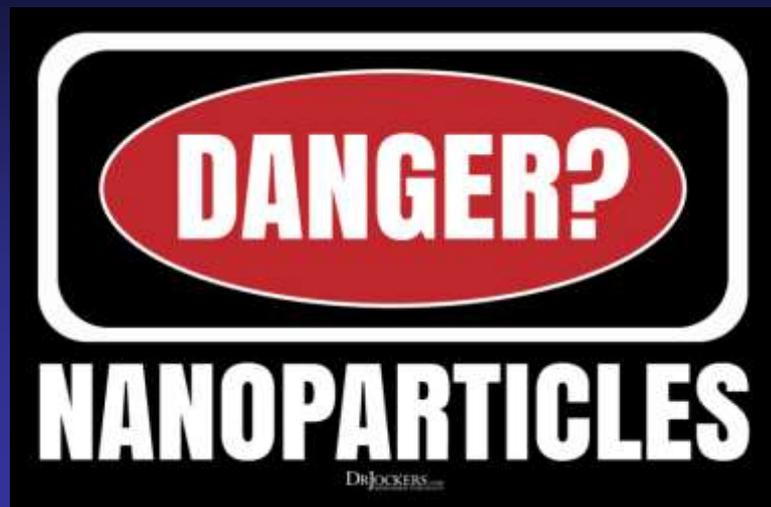
Nanotecnologie: ben più di una nuova moda

Quali rischi?

Timore che le nanoparticelle possano avere anche **effetti indesiderati sull'uomo e l'ambiente**

Al momento si sa ancora poco sulla sicurezza delle nanoparticelle

TiO₂ deve essere classificato come **cancerogeno per inalazione** - Carc. 2, H351 quando è contenuto da solo o in miscela all'1% o più, con particelle di diametro aerodinamico $\leq 10 \mu\text{m}$ (1 ottobre 2021)



Nanoparticelle in cosmetici o alimenti

La presenza di nanoparticelle deve essere indicata in etichetta:

titanium dioxide [nano]

però sotto l'1% possono essere trascurate

molto **difficile** scegliere un criterio di tossicità

- **specie chimica?**
- **dimensione?**
- **forma?**

questione ancora aperta

INGREDIENT LISTING ON COSMETIC PRODUCT LABELS

LIST OF INGREDIENTS HAS TO BE PRECEDED BY THE TERM "INGREDIENTS"

NAMES OF INGREDIENTS

INCI According to INCI denomination	 Colorants have to be listed according to their colour index (CI) where applicable	 Perfumes and aromatic compositions have to be referred to as "parfum" or "aroma"
---	---	--

ORDER OF INGREDIENTS

 Listed in descending order of weight (by concentration)	1% Ingredients in concentration of less than 1% may be listed in any order after those in concentrations of more than 1%	 Colorants other than colorants intended to colour the hair have to be listed after the other cosmetic ingredients (in any order)
---	--	--

NANOMATERIALS
names of nanomaterials have to be followed by the word "nano" in brackets

[NANO]

CAUTION

Contains Unbound Engineered Nanoscale Particles (UNP)

This material may be unusually reactive and vary in toxic potential from macro size forms of the same material.



La "dualità" della Scienza

Nella storia dell'umanità ogni nuova scoperta scientifica è accompagnata dal rischio di un impiego "duplice" (*dual use*) per scopi pacifici o per fini bellici.



Definizione "Arma Chimica"

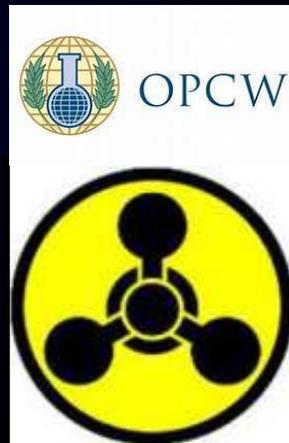
Nazioni Unite (1969):

*"...sostanze gassose, liquide o solide, che possono essere impiegate per il loro **effetto tossico diretto** sull'uomo, gli animali e le piante..."*

Convenzione sulle Armi Chimiche (1993):

*"... qualsiasi sostanza che, tramite i suoi effetti sui processi vitali, può causare **morte, incapacità temporanea o permanente** a uomini e animali..."*

*ma deve essere una sostanza altamente
tossica stabile, facile da disperdere e da produrre*



Definizione "Arma Chimica"

Il **fosforo bianco**, l'**uranio impoverito**, alcuni **fumogeni** e, al limite, anche il **piombo** dei proiettili sono sostanze chimiche **tossiche**, ma **non** sono considerate dal diritto internazionale **armi chimiche**



Tossine (sostanze velenose prodotte da organismi viventi o per sintesi) sono classificate Aggressivi Chimici, ma sono regolate da una Convenzione a parte (Tossine e Aggressivi Biologici, 1972)



Alcuni "luoghi comuni" da sfatare

***I "gas tossici"
non sono quasi mai GAS !***

Nella I GM **cloro e fosgene**
⇒ **gas** a temperatura e pressione ambiente

Gli aggressivi chimici sviluppati dopo la Grande Guerra sono
normalmente **liquidi o solidi**
⇒ agenti persistenti

Armi Chimiche = "Atomica dei Poveri" ?

- Dal 2000 a oggi, **machete** (Africa), **esplosivi**, **mine**, **auto** o **aerei suicidi** hanno dimostrato di essere strumenti mortalmente efficaci in episodi di genocidio o di attacchi terroristici

- A parità di carica e di gittata, il danno causato da **esplosivo convenzionale** è, in media, **sette volte** maggiore di quello provocato da armi non convenzionali (CW, BW)



Armi Chimiche = "Atomica dei Poveri" ?

- La produzione è economica e la tecnologia è nota
- Causano danni agli esseri viventi, ma non alle strutture
- Fattore psicologico
- Le difese attuali minimizzano i danni
- Le difese riducono l'efficienza anche dell'attaccante
- Fattore critico: immagazzinamento e dispersione
- Molto sensibili ai fattori ambientali (umidità, temperatura, ecc.)
- Grandi quantità di precursori

USO BELLICO
PRO < CONTRO

USO TERRORISTICO
PRO > CONTRO

Evoluzione Storica

- **Prima Guerra Mondiale** (Germania, GB, Francia, Belgio)
 - cloro (1915); fosgene (1916); cloropicrina (1916); mostarda (1917)
- **Anni 1930-1940** (Giappone, Italia, Francia, Spagna)
 - mostarda
- **Seconda Guerra Mondiale**
 - ammasso, senza uso. *DETERRENTE*
- **Egitto-Yemen (anni '60)**
 - mostarda e nervini
- **Iran-Iraq (1982-1987)**
 - mostarda e nervini
- **Tokyo (1995) metropolitana**
 - sarin
- **Mosca (2002) teatro Dubrovka**
 - incapacitanti
- **Siria (2013) guerra civile**



cosa sta accadendo in Ucraina

bombardamenti a depositi di carburante → PM10, PM5, PM2.5

impianti industriali colpiti → **NH₃, H₂SO₄**

interruzione sistemi di pompaggio nelle miniere

→ metalli pesanti

munizionamento al piombo, arsenico, mercurio, tungsteno

ordigni al fosforo bianco

edifici con asbesto colpiti → micropolveri di asbesto

l'Ucraina fino al 2015 produceva il 65% dell'asbesto mondiale

ne è stato eliminato completamente l'uso solo nel 2020

depositi di combustibile nucleare esausto

**il vero impatto ambientale potrà
essere valutato solo con analisi *in situ*
a conflitto terminato**

*CAVEAT: le considerazioni espresse in questa conferenza sono opinioni personali
del relatore e NON rappresentano la posizione ufficiale dell'OPAC*



Evoluzione Storica

ARMIS BELLA
NON VENENIS
GERI

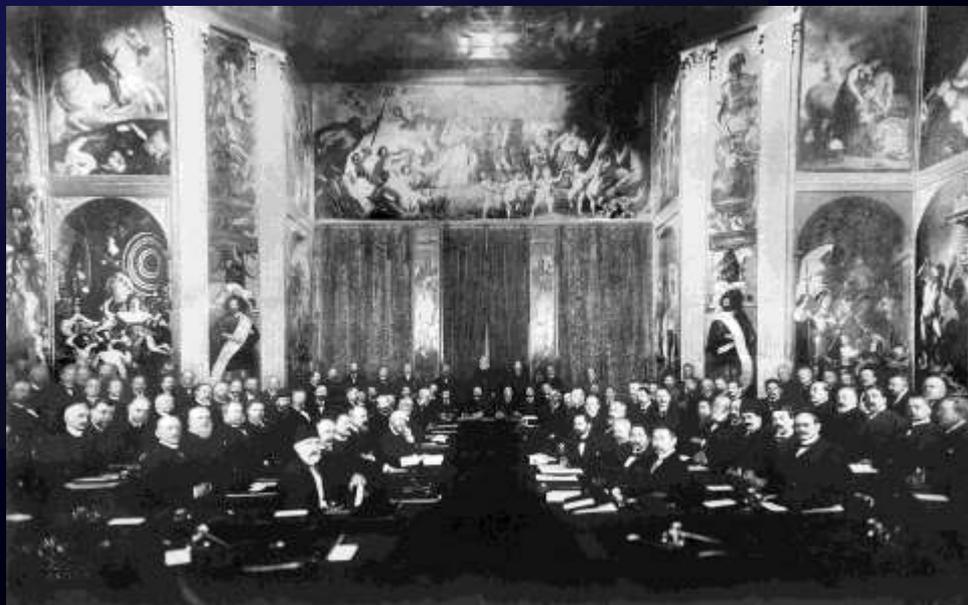
*La guerra deve essere combattuta con le armi,
non con i veleni*

Condanna da parte di giuristi Romani
dell'avvelenamento dei pozzi d'acqua
(Valerio Massimo, I sec. a.C-d.C.)



Trattati sulla Proibizione delle Armi Chimiche

- Anno 1675 - Accordo di Strasburgo
limitazione nell'uso di "pallottole velenose"
- Anno 1874 - Convenzione di Bruxelles
proibizione delle armi che causano sofferenze non necessarie
- Anni 1899-1907
Conferenze dell'Aia
per la messa al bando
di armi tossiche



Convenzioni Internazionali

- **Protocollo di Ginevra (1925)**

- **149** nazioni; alcuni stati "con riserva"

Proibisce "l'uso in guerra di gas asfissianti, velenosi o altro e di tutti i liquidi, i materiali e i mezzi analoghi"

- **Convenzione sulle Armi Chimiche CWC (1993)**

Bando dello **sviluppo, produzione, acquisizione, immagazzinamento e trasferimento** (diretto o indiretto) di armi chimiche

La CWC è stata firmata a Parigi il 13 gennaio 1993

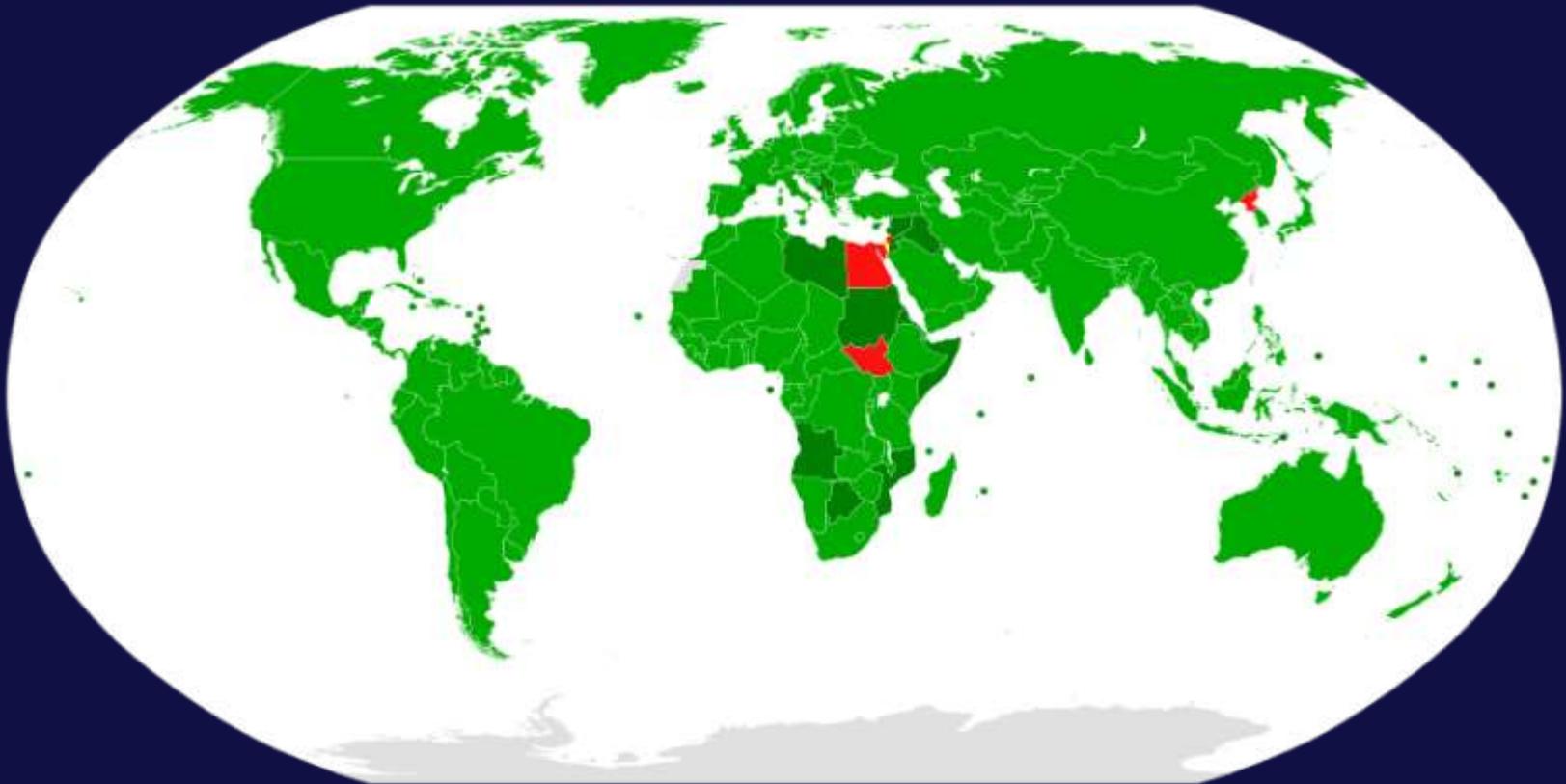


SIGNATURE DE LA CONVENTION
D'INTERDICTION DES ARMES CHIMIQUES
Paris 13-15 Janvier 1993



Convenzioni Internazionali

- Convenzione sulle Armi Chimiche CWC (1993)



192 nazioni hanno ratificato la CWC.

Paesi non firmatari (ottobre 2015):

Egitto, Israele, Corea del Nord e Sudan del Sud

Sede dell'OPAC all'Aia (Paesi Bassi)



Obiettivi dell'OPAC - OPCW



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

Risultati conseguiti dall'OPAC

- **100%** delle **armi immagazzinate** dichiarate sono state **inventariate e verificate**.
- **100%** dei **siti di produzione** sono stati **disattivati**
- **99%** delle **armi** è stato **distrutto**

72'304 ton dichiarate / 71'848 ton distrutte

Stati che avevano dichiarato
impianti di produzione

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



aggiornamento 30 settembre 2022

Premio Nobel per la pace 2013

Nobel Peace Prize 2013



*Organization for the Prohibition
of Chemical Weapons*

Le motivazioni del premio



The Norwegian Nobel Committee has decided that the Nobel Peace Prize for 2013 is to be awarded to the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) for its extensive efforts to eliminate chemical weapons.

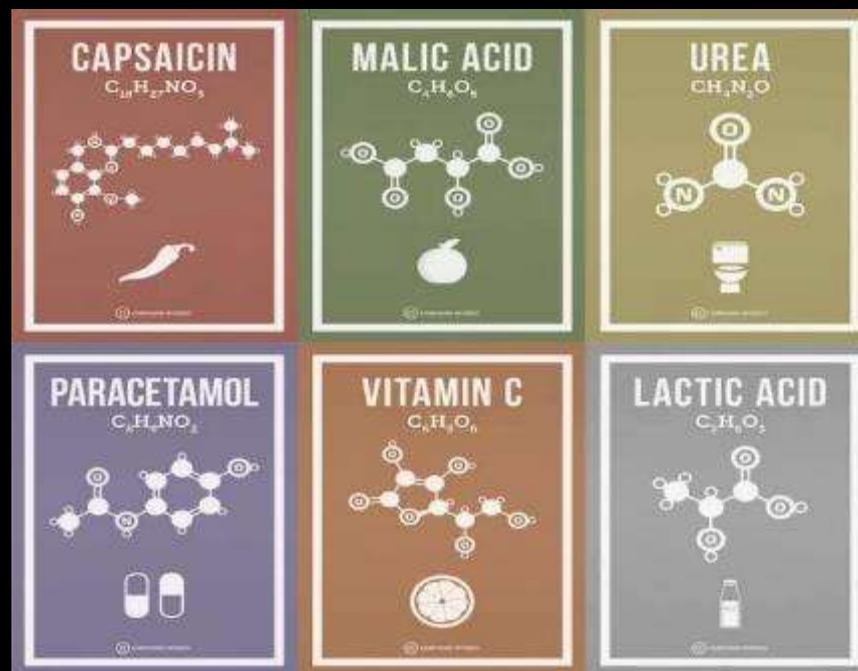
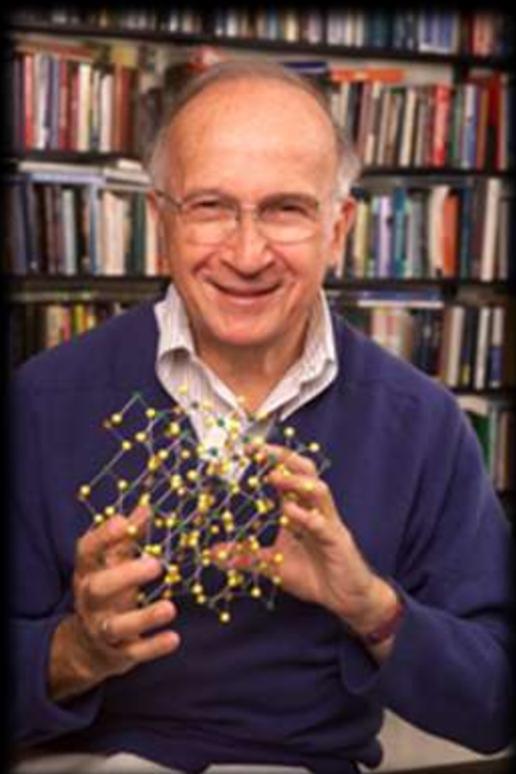
The conventions and the work of the OPCW have defined the use of chemical weapons as a taboo under international law. Recent events in Syria, where chemical weapons have again been put to use, have underlined the need to enhance the efforts to do away with such weapons. Some states are still not members of the OPCW. Certain states have not observed the deadline, which was April 2012, for destroying their chemical weapons. This applies especially to the USA and Russia.

NON CI SONO MOLECOLE CATTIVE: CI SONO SOLO UOMINI MALVAGI

Sir Roald Hoffmann

(Zolochiv, Ucraina, 1937;
premio Nobel per la Chimica nel 1981)

L. Cardellini Chem. Internat., 29 (2007) 4



**Tutto questo
alimenta la
«Chemiofobia»?**



**Perdita di capacità critica di giudizio
di interpretazione di un dato o di un
risultato di uno studio**

**→ più facile seguire colui che
ha la verità in tasca**

via seguita anche da molti professionisti
che devono prendere decisioni strategiche
giudici, politici, consulenti, dirigenti, ...

La cura?

- ruolo chiave di una **formazione chimica**, bilanciata già nei **primi anni del curriculum scolastico**
- attività di **sensibilizzazione e divulgazione**
..... come questa!

100 anni di armi chimiche: il lato oscuro della scienza

Matteo Guidotti

*Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche
"Giulio Natta", Milano, Italia*

*SAB, Organizzazione per la Proibizione delle
Armi Chimiche, L'Aia, Paesi Bassi*

matteo.guidotti@scitec.cnr.it

