

M. Regina Alcantara e J. Atílio Vanin

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - 05508 - São Paulo - SP

Recebido em 24/7/91, cópia revisada em 9/10/91

The present paper is a review, from a chemist's point of view, on the use of chemical agents in military application. The paper presents a chronology on the chemical warfare development. It discusses the general characteristics of substances and the extensive studies involved in the improvement of "war gases". Chemical information about the available agents is presented. Data on the world stocks and the relations involving pesticides and biological warfare are also commented. The objective of the present work is to inform the chemical community about this grievous and relevant subject. We hope scientific societies will take over the intransigent defense of world peace, against the misuse of science, specially Chemistry, towards destruction.

Keywords: Chemical warfare; Chemical agents in war; Military applications of chemistry.

INTRODUÇÃO

O ano de 1991 se iniciou sob o impacto da Guerra do Golfo, colocando o Iraque contra os Estados Unidos e seus aliados. Desfez, de modo contundente, o encanto das expectativas pacifistas, que aguardava o período pós-Guerra Fria como um longo interregno de paz. Mais ainda, a ameaça do uso de armas químicas colocou em agitação a opinião pública mundial. Felizmente, à semelhança do que ocorreu na 2ª Guerra Mundial (1940 - 1945), o pesadelo do uso de gases letais não se concretizou. O presente trabalho procura transmitir um quadro amplo a respeito deste tormentoso tema¹⁻⁴. Para fins didáticos, ele está dividido nos seguintes tópicos:

- A. CRONOLOGIA DE EMPREGO DE ARMAS QUÍMICAS
- B. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS ARMAS QUÍMICAS
- C. ESTUDOS GERAIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM "GÁS DE GUERRA"
- D. SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS COMO "GÁS DE GUERRA"
- E. ESTOQUES NO MUNDO
- F. PESTICIDAS X GASES DE GUERRA
- G. GUERRA BIOLÓGICA

Com esta divulgação, espera-se que a comunidade química, bem informada, se coloque claramente contra o uso da ciência e da tecnologia para a ameaça à vida, e em especial, contra a abominável ceifadora que é a guerra.

A. CRONOLOGIA DE EMPREGO

Em várias épocas da história as substâncias químicas se adicionaram ao arsenal das armas físicas de impacto.

Durante a Guerra do Peloponeso (431 - 404 a.C.), que envolveu Esparta e Atenas, os espartanos aplicaram sobre as tropas inimigas gases sufocantes provenientes da queima de enxofre.

Na Idade Média surgiu um precursor de arma química que ficou conhecido como "fogo grego". Os bizantinos usaram-no

contra os sarracenos no cerco de Constantinopla em 673 D.C.. Tratava-se de um preparado líquido, para combates marítimos, lançado por tubos sobre as embarcações inimigas, incendiando-as. A água não apagava o fogo assim ateadado. Possivelmente, tratava-se de uma mistura de breu, piche, enxofre, nafta e cal finamente dividida. Em contacto com a água, o calor de hidratação da cal provocaria a ignição dos vapores combustíveis^{5,6}. A composição mencionada é semelhante à descrita por Nostradamus (Michel de Notredame, 1503-1566) na quadra 23 da sua 4ª Centúria.

"A legião marinha será queimada, cal, magnésio, enxofre e breu. Porto Salin e Mônaco serão consumidos pelo fogo".⁷

Contudo, a composição do fogo grego é objeto de controvérsias, sendo também proposto tratar-se de mistura de salitre, piche e enxofre⁶.

Ao longo dos tempos, várias tribos de índios das três Américas, em combate, queimavam vegetais que desprendiam odores ou fumaças sufocantes.

Na Guerra Civil Americana (1861-1865), o Governo cogitou do uso de cloro (Cl₂) contra os revoltosos, com o intuito de removê-los das eficientes trincheiras desenvolvidas pelo General Grant, das tropas confederadas.

Na Conferência da Paz ocorrida em Hague em 1899, várias regras e limitações na condução da guerra foram acertadas, prevendo a possibilidade do uso de armas químicas. Todos os principais países, exceto a Inglaterra e os EUA, afirmaram que iriam se abster do uso de projéteis equipados para a difusão de gases asfixiantes ou deletérios. A Inglaterra aderiu as decisões em 1907.

A história dos gases de guerra começou de fato na 1ª Guerra Mundial (1914 - 1918), determinando a morte de 100.000 pessoas, entre civis e militares. Durante o conflito 100.000 toneladas de armas químicas foram aplicadas sobre franceses, belgas, britânicos, alemães, canadenses, australianos, sul-africanos e russos.

Em sua maior parte, os chefes militares alemães se opunham ao uso de armas químicas. Um teste preliminar realizado pelo exército germânico em janeiro de 1915 contra os russos, na Polônia, havia dado mau resultado. Naquele ataque se usou brometo de xilila, um material lacrimogênio proveniente da bromação da mistura dos três isômeros do xileno (substituição de um hidrogênio metílico por bromo). Devido a baixa

volatilidade, o intenso frio reinante no front tornou o produto ineficiente¹.

O primeiro ataque de sucesso em 22/abril/1915, em Yprés, causou 15000 baixas das quais 5000 mortais⁸. Este ataque foi chefiado pessoalmente por Fritz Haber (1868 - 1934), o químico alemão notabilizado pelo processo de síntese da amônia e Prêmio Nobel de 1918. Milhares de cilindros de Cl₂ foram colocados em posição favorável e uma nuvem verde-esbranquiçada se estendeu sobre uma frente de 6 km. Contudo, a descrença dos generais alemães sobre a eficiência da nova arma impediu que tirassem o máximo proveito das perdas infligidas ao inimigo.

Outro grande ataque alemão foi realizado em março de 1918, com granadas de gás mostarda aos franceses e ingleses da área de Yprés - St. Quentin. Entretanto, devido ao desenvolvimento de equipamentos de proteção houveram 7000 baixas com apenas 87 mortes. Em consequência, logo ficava evidente a baixa eficiência dos gases de guerra sobre tropas preparadas.

Em 1925 foi assinado o Protocolo de Genebra, que incluía restrições ao uso de Armas Químicas.

Este protocolo, ainda em vigência:

- * Proscree o uso para fins militares de gases asfixiantes, venenosos e outros, bem como de agentes bacteriológicos.
- * Impede que se inicie qualquer conflito com armas químicas, porém, não proíbe a pesquisa e armazenamento destas armas.
- * Dá o direito de represália, permitindo ao país atacado por armas químicas o revide com o mesmo material. Portanto o tratado admite um caráter "defensivo" para armas químicas.

Devido às limitações técnicas e desenvolvimento da época, o Protocolo não esclarece se gás lacrimogênio, armas incendiárias e desfolhantes fariam parte das armas proscritas.

Apos a 1ª Guerra, novo uso dos gases (fosgênio e iperita) atingiria a Etiópia durante o seu conflito com a Itália (1935-1936).

Durante a guerra entre Japão e China (1938), japoneses usaram iperita juntamente com agentes bacteriológicos, disseminando a peste bubônica.

Na Guerra da Coréia em 1951, os EUA foram acusados de usar agentes asfixiantes despejados por bombardeios B-29. O fato não foi comprovado na ONU.

Durante a guerra do Vietnã (1962 - 1971), os EUA usaram amplamente desfolhantes e gases lacrimogêntes.

De modo geral, na guerra da Coréia (década de 50) e do Vietnã (década de 60), fez-se largo uso do napalm e dos agentes desfolhantes.

Supõe-se que o Egito também usou gases de guerra contra os partidários do rei na Guerra Civil do Yémen (1963 - 1967).

Há suspeitas de que, depois de 1970 países como Laos, Zaire, Angola, Afeganistão, Etiópia e Salvador, utilizaram gases de guerra. A Rússia admitiu o seu uso no Afeganistão.

Em setembro de 1981, a Secretaria de Estado norte-americano declarou publicamente ter evidências do uso militar de potentes micotoxinas no Sudeste Asiático. Segundo o Departamento de Estado, a vegetação do Campuchéa estava contaminada, ao nível de ppm, por três micotoxinas do grupo dos tricotecenos, substâncias produzidas por fungos do gênero *Fusarium*^{3,9}. Os EUA alegaram, na ocasião, que se tratava de agressão química por parte da União Soviética. Este episódio ficou conhecido como o da Chuva Amarela (Yellow Rain). Uma grande controvérsia se estabeleceu entre cientistas norte-americanos e canadenses, com acirrada polêmica sobre a possibilidade de se tratar de uso militar de toxinas ou de ocorrência de tricotecenos ligada a algum evento natural. Para complicar, logo se evidenciaram discrepâncias entre a história

governamental e os fatos experimentais. Um laboratório do Exército constatou 20 casos positivos em 60 amostras de sangue, urina e tecidos. Porém, suspeitou-se que as toxinas encontradas resultassem da ingestão recente de alimentos mofados. Finalmente, foi proposto que as contaminações provinham de fezes de abelhas (que defecavam durante o vôo) na forma de "densas misturas com pólen e outros materiais"¹⁰.

Recentemente, o uso comprovado de armas químicas voltou a ocorrer na Guerra Irã - Iraque (22/09/1980 - 20/08/1988). Em 3/11/1983 o Irã acusou o Iraque de usar armas químicas. Embora a ONU tenha reconhecido o emprego, não acusou o Iraque formalmente.

Em 16/3/1988 o Iraque atacou a sua cidade de Halabjah (Curdistão Iraquiano) em posse do Irã, empregando gás mostarda e Tabun, causando 200 mortos, segundo o Pentágono¹¹.

Embora em 1972 tenha sido assinado um Tratado de Interdição de Armas Biológicas, medida semelhante quanto ao armamento químico surgiu muito tempo depois.

Para se ter uma idéia das dificuldades envolvidas pode-se citar que em 1984 George Bush, na época vice-presidente de R. Reagan, se envolveu com uma proposta internacional em Genebra. Uma comissão de 5 membros (1 representante soviético, 1 representante americano e outros três representantes) poderia fiscalizar as indústrias envolvidas com armas químicas, nas diferentes nações. Uma proposta assim simplista esbarrava em alguns problemas. Por exemplo, na Rússia as indústrias são estatais e a fiscalização representaria restrições à sua soberania. Por outro lado, nos EUA as indústrias são particulares e esta fiscalização poderia ser encarada como um atentado à propriedade privada, o que fere a constituição daquele país. Após conversações exaustivas que alteraram avanços e recuos, finalmente em 1989 foi assinado um Tratado voltado para o banimento das armas químicas.

B. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS ARMAS QUÍMICAS¹²

A utilização de uma arma química visa vantagens táticas imediatas aliadas a uma estratégia a longo prazo. É usada basicamente com os intuítos de:

- * Interditar o terreno
- * Impedir o reagrupamento das forças inimigas.
- * Permitir o ataque a uma posição fechada.
- * Estender o alcance a grandes áreas, uma vez que devido à sua mobilidade, o gás tóxico pode formar nuvens 5 a 25 vezes mais ampla do que a área de aplicação.

Em todas estas circunstâncias, o elemento surpresa é fundamental para o sucesso da ofensiva.

As condições meteorológicas do local de alvo são muito importantes neste tipo de ataque. É necessário que as correntes de ar estejam voltadas na direção adequada. Ainda assim, a ocorrência de ventos fortes (velocidades superiores a 10 km/h), ao mesmo tempo que espalha o produto por uma área maior, também o dilui em concentração, sendo portanto necessário a utilização de quantidades maiores. Outros fatores adversos podem ser adicionalmente mencionados. Uma forte turbulência auxiliará na dispersão dos gases, a existência de chuvas fortes lavarás as substâncias tóxicas do ar, e um solo numa temperatura mais quente do que o ar sobre ele fará com que as concentrações necessárias sejam maiores do que as previstas.

A persistência do agente será afetada pela textura e porosidade do solo ou pela presença ou ausência de vegetação. Contaminantes químicos que tiverem penetração lenta na cobertura das árvores ou na madeira, persistirão mais tempo nas florestas do que em terreno aberto. O clima e o terreno são tão importantes em determinar a persistência da contaminação que o mesmo agente pode permanecer ativo por períodos com diferenças que vão de vários dias até semanas ou meses, de-

pendendo das circunstâncias locais. Consequentemente, uma classificação dos agentes químicos como persistentes ou não persistentes, somente com base nos diferentes graus de volatilidade é um tanto quanto arbitrária.

Os gases podem ser espalhados por obuses (de 155 e 203mm) de artilharia, ogivas de mísseis, ou bombas de aviação¹³.

Uma forma moderna de aplicação foi desenvolvida durante a década de 1980, e é constituída pelas chamadas armas binárias. As duas substâncias, não tóxicas, precursoras do produto final são colocadas em um obus, separadas por um disco de ruptura. Quando acontece o impacto com o solo, o disco se rompe, as duas substâncias entram em contato e reagem formando o composto tóxico. Uma das espécies pode já estar carregada no obus, enquanto a outra é adicionada na hora do lançamento. Este procedimento facilita grandemente o transporte e a segurança do manuseio e armazenamento. Em adição à redução destes perigos, os sistemas binários permitem a manufatura de componentes não letais em plantas químicas civis, as quais não são necessariamente equipadas com as medidas de segurança exigidas para a produção de munições com agentes neurotóxicos.

O sarin e o soman se prestam para a utilização em armas binárias porque sua formação é imediata, a partir da mistura de dois precursores. No primeiro caso, são utilizados álcool isopropílico de um lado, e metilfosfonil-difluoreto ($H_3C - PF_2 = O$) com catalisadores do outro. No segundo os precursores são etil-2-isopropilaminoetil-metil-fosfônio e dimetilpolissulfeto.

C. ESTUDOS GERAIS PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM "GÁS DE GUERRA"

C.1. Qualidades necessárias para um gás de guerra

Para que uma substância seja utilizada como um gás de guerra é necessário:

- * que ela se mostre eficaz em baixa dose;
- * que ela seja estável, isto é, que não se decomponha durante o transporte;
- * que tenha facilidade de produção e de dispersão no campo de batalha quando em grandes quantidades;
- * que a proteção à sua ação seja difícil.

Supõe-se que cerca de 100 substâncias foram investigadas para a utilização como gases de guerra. Estes estudos envolvem tanto propriedades dos produtos quanto as técnicas de proteção.

São realizados testes químicos, físicos e biológicos para se caracterizar os compostos e se determinar a sua potencialidade de ação. A estes se adicionam:

- * Estudos antropométricos, necessários para a otimização das máscaras que serão utilizadas.
- * Estudos ergonômicos, para desenvolver um traje que permita continuar o combate após o ataque químico. Deve-se levar em conta que a utilização de um traje de proteção retira em média de 30 a 60% da eficiência do soldado. Daí surge o binômio "proteger para sobreviver x proteger para combater".
- * Estudos psicológicos, para se ter noção de como reage o soldado sob a roupa de proteção.

As medidas defensivas contra agentes químicos tóxicos podem ser divididas em 3 categorias: agentes de detecção e identificação; proteção individual e coletiva e descontaminação. É importante um alto grau de treinamento nas medidas defensivas e na disciplina em usá-las.

C.2. Proteção.

Torna-se necessário desenvolver um equipamento de proteção para a ação militar em áreas contaminadas por uma investida de armas químicas. Este equipamento de modo geral é composto de máscara contra gases e, em alguns casos, de roupas de proteção.

As máscaras normalmente são constituídas por camadas intercaladas de um filtro mecânico (papel), cal sodada e carvão ativo. Elas começaram a ser utilizadas durante a 1ª Guerra Mundial, sendo posteriormente aperfeiçoadas, visando principalmente o uso durante a 2ª Guerra, quando passaram a ser utilizadas também por civis.

Em especial, a máscara do tipo M-17, aperfeiçoada pelos americanos durante a década de 60, é composta de dois elementos de filtragem laterais e um frontal. Apresenta um cano para adaptação de um cantil visando a ingestão de líquidos e ainda um dispositivo para ressuscitação (respiração boca a boca). Possui ainda um refil que é carregado numa bolsa à prova d'água.

O carvão ativo é um dos materiais fundamentais para a fabricação das máscaras devido à sua grande capacidade de adsorção. Tem grande área específica, que varia de 600 a 2000m²/g. O carvão é obtido de vegetais (carvão de madeira) ou de linhito.

O carvão pode ser ativado por aquecimento numa temperatura ao redor de 300 a 450°C se for feito ao ar, ou numa temperatura ao redor de 800 a 900°C se em atmosfera de vapor d'água ou CO₂¹⁴.

Do ponto de vista químico, após a sua utilização, é possível proceder à extração do material adsorvido pelo tratamento com solventes ou destruí-lo por regeneração térmica. É óbvio que, em circunstâncias de guerra, os filtros são trocados sem preocupação de reaproveitamento.

O carvão ativo tem capacidade de adsorção diferenciada para os diferentes gases. Por exemplo, ele pode adsorver cerca de 2 vezes o seu volume do gás hélio, 21 vezes gases como hidrogênio, argônio, nitrogênio, oxigênio e até 200 vezes, quando se trata de gases como a amônia. Ele adsorve pouco substâncias como água ou ácido cianídrico. Deve-se lembrar que quanto maior a massa molar do composto, maior a sua adsorbabilidade. Ele não absorve gases como hidreto de arsênio (AsH₃), cloreto de cianogênio (CNCl) ou monóxido de carbono (CO).

O tempo de vida da máscara depende da concentração dos gases presentes no ambiente e do tempo de respiração. A máscara de gases reduz a concentração de materiais nocivos até 100.000 vezes, podendo ser colocada em até 10 segundos e usada mesmo durante o sono.

No caso especial de gases que ataquem a pele, torna-se necessário, em adição à máscara, a utilização de roupas adequadas. Deve-se ter em mente que estas roupas em geral podem pesar até 2 kg, prejudicando em pelo menos 30% o desempenho militar. São usados tecidos emborrachados e se possível dispostos em camadas intercaladas com carvão ativo.

Em condições normais, fora do estado beligerante, tanto as máscaras quanto as vestes tem ampla utilização em indústrias químicas e farmacêuticas, ou por unidades de Corpos de Bombeiros.

A proteção coletiva envolve primariamente o uso de barracas seladas, para prevenir a penetração de agentes químicos, onde o pessoal pode trabalhar ou descansar. É necessário um sistema que permita o suprimento de ar descontaminado. Para barracas pequenas este sistema pode ser simplesmente a chamada "parede de difusão", alguma coisa como uma divisória composta de fibras especiais impregnadas com carvão ativo, que permite a passagem do ar ao mesmo tempo que absorve os compostos letais. Para barracas grandes pode-se utilizar um protetor mecânico, constituído por um sistema de filtros semelhante ao usado nas máscaras, pelo qual o ar é forçado a atravessar com o auxílio de um ventilador¹⁵.

C.3 - Descontaminação

O ambiente, após a ação química, e mesmo os equipamentos direta ou indiretamente envolvidos devem ser descontaminados. Para tal se utiliza substâncias que tenham a capacidade de destruir os agentes contaminantes.

Para o gás mostarda basta usar uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl). Este produto também serve para destruir o tabun, mas forma clorocianogênio, o que é indesejável. O hipoclorito não é eficiente em mostardas nitrogenadas, para as quais se recomenda a utilização de hidrogenossulfato de sódio¹⁵.

Outra substância que pode também ser utilizada é a chamada terra de pisoeiro ("fuller-earth"), ou em terminologia técnica, silicato de alumínio hidratado. Este material pode ser aplicado, na forma de pó, sobre a roupa, armas e veículos e tem a capacidade absorver gases e substâncias oleosas, podendo em alguns casos substituir o carvão ativo.

Para organofosforados, soluções de carbonato de sódio são suficientes para hidrolisá-los.

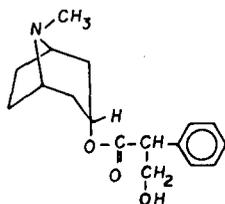
Durante o processo de fabricação de substâncias tóxicas, recomenda-se a utilização de máscaras e roupas adequadas, além da lavagem da área de trabalho e dos equipamentos com uma solução de carbonato de sódio

C.4 - Terapêutica

No caso de organoclorados, a vítima deve ser afastada da região sob ataque. Não há antídoto específico, cabendo apenas tratamento sintomático.

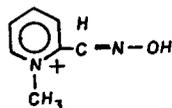
Os fosfatos orgânicos atuam por fosforilação da acetilcolinesterase e de outras enzimas que possuem um resíduo de serina em seus sítios ativos (as chamadas "enzimas de serina").

O tratamento imediato, neste caso, se baseia no bloqueio do receptor sobre o qual a acetilcolina atua e o antídoto específico utilizado para este propósito é a atropina¹⁶. É necessário cuidado, pois a aplicação de atropina em grandes doses pode provocar excitação, delírio, paralisia com a posterior morte.



Em um envenenamento agudo, o problema real é que a recuperação espontânea da atividade da enzima é muito lenta (menos de 5% de atividade são recuperadas em 7 dias). Se um reagente nucleofílico mais forte do que a água for utilizado, a ruptura da ligação enzima-grupo fosforila é favorecida e a enzima é reativada. "In vitro", se consegue causar uma rápida regeneração da atividade enzimática pelo uso de hidroxilamina. Porém, altas concentrações deste composto não são toleradas "in vivo".

Trabalhando a partir do conhecimento de que a acetilcolinesterase tem um sítio ativo aniônico disposto à 7 Å de distância do sítio esterático, procurou-se sintetizar moléculas convenientes, de tal modo que a hidroxilamina fosse incorporada a uma estrutura molecular contendo um átomo de nitrogênio quaternário a distância apropriada. Várias oximas foram sintetizadas entre elas a pralidoxima.



A pralidoxima (cloreto de N-metil-piridínio-2-aldoxima) remove o inibidor do sítio ativo da acetilcolinesterase por um ataque nucleofílico. Simultaneamente, interage com ele formando um complexo inerte. Quando associada à atropina, apresenta um aumento considerável de eficiência na ativação da enzima. Por outro lado, ela não é muito eficiente para outras enzimas de serina, uma vez que estas envolvem uma arquitetura molecular inteiramente diferente no sítio ativo¹⁷.

D. SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS COMO "GASES DE GUERRA"

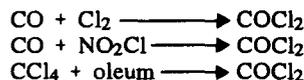
D.1 - Irritantes Pulmonares

D.1.1 - Cloro (Cl₂)

O cloro está na forma gasosa na pressão e temperatura ambientes. É um irritante das vias respiratórias, conduzindo à formação de edema pulmonar fatal. Tem um limite de detecção por cheiro da ordem de 0,2 a 0,4 ppm, e uma dose letal LD₅₀ de 19.000 mg.min/m³.

D.1.2 - Fosgênio (cloreto de carbonila, COCl₂)

O fosgênio é um gás com ponto de ebulição de 8,2°C. Pode ser obtido pelas seguintes rotas:



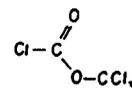
É transportado normalmente liquefeito sob pressão ou como uma solução em tolueno. Não é irritante imediato mesmo quando em concentrações fatais. À semelhança do cloro, afeta as vias respiratórias provocando constrição do peito, tosse, respiração penosa e irritação dos olhos. LD₅₀ = 3.200 mg.min/m³.

Quando seco, o fosgênio apresenta uma coloração amarela quase laranja. Em campo de batalha, pode ser detectada por papel umedecido com uma solução de tetracloreto de carbono (CCl₄) contendo 10% de uma mistura em partes iguais de p-dimetil-amino-benzaldeído e difenilamina.

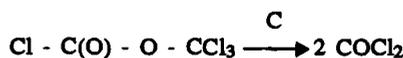
É usada normalmente como matéria prima para corantes, resinas, policarbonatos, isocianatos para poliuretanas, vários plásticos ou adesivos. Reage facilmente com água formando dióxido de carbono e ácido clorídrico.

Tanto o cloro quanto o fosgênio foram abandonados como armas químicas devido à sua baixa toxicidade para os padrões atuais e por seu odor característico, que alerta as vítimas sobre sua presença.

D.1.3 - DP - Difosgênio (triclorometil cloroformato, ou cloroformiato de triclorometila)¹⁸



O difosgênio é um líquido com ponto de ebulição de 127°C e um ponto de fusão de - 57°C. Possui uma dose letal de 3.200 mg. min/m³. O difosgênio na presença de carvão se decompõe produzindo fosgênio, dificultando, deste modo, o uso das máscaras convencionais.



Usualmente demora três ou mais horas para que se desenvolvam seus efeitos incapacitantes ou letais.

D.1.4 - PS - Tricloronitrometano (cloropicrina)

Produz lágrimas em segundos. Em concentrações letais é efetivo após dez minutos de exposição. Possui uma dose letal de 20.000 mg.min/m³.

D.2 - Gás do sangue ("Blood gas")

Foram produzidos e armazenados (mas não usados) durante a 2ª guerra mundial. Ainda são mantidos pela sua dificuldade de filtragem e devido à sua rapidez de ação. Quando inalados ou absorvidos na corrente sanguínea, bloqueiam a circulação de oxigênio causando rapidamente a morte. Nesta classe se incluem o cloreto de cianogênio e o ácido cianídrico.

D.2.1 - CK - Cloreto de Cianogênio (CNCl)

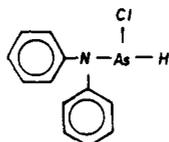
Têm ponto de ebulição de 12,5°C e um ponto de fusão de -6,5°C. É usado como gás lacrimante e como agente de advertência em gases fumigantes. É tóxico por ingestão e por inalação. LD₅₀ = 11.000 mg.min/m³. É irritante dos olhos e pele.

D.2.2 - AC - Ácido Cianídrico (HCN)

Os valores relatados de LD₅₀ variam de 2.000 a 5.000mg.min/m³. Apresenta ação muito rápida matando dentro de 15 minutos após o recebimento da dose letal. Devido à sua facilidade de difusão na atmosfera, sua ação é pouco persistente.

D.3 - Gás do Vômito ("Vomiting Gas")

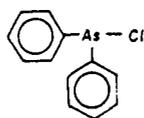
D.3.1 - DM - Adamsita (Difenilaminocloroarsina)



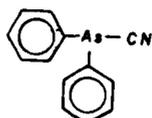
Foi desenvolvido em 1918 podendo ser classificado também como lacrimogênio. Atua mais lentamente que a cloroacetofenona (CN) (item D.4.1) mas é mais vigoroso, causando intensa lacrimação. Provoca tosse, fortes dores de cabeça, náusea, espirros e vômitos, sendo também mais efetivo que o CS, LD₅₀ = 30.000 mg.min/m³.

D.3.2 - Além da adamsita se incluem nesta classe:

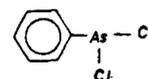
* DA (Difenilcloroarsina) LD₅₀ = 15.000 mg.min/m³



* DC (Difenilcianoarsina) LD₅₀ = 10.000 mg.min/m³



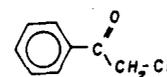
* PD (Fenildicloroarsina) LD₅₀ = 2.600 mg.min/m³



D.4 - Gases Lacrimogênicos

D.4.1 - CN - (MACE - alfa - cloro-acetofenona)

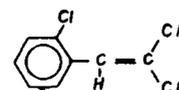
Desenvolvido no final da primeira guerra, é ainda hoje muito usado no treinamento militar e para controlar ou dissolver manifestações de rua. LD₅₀ = 11.000 mg.min/m³.



D.4.2 - Gás CS (2-clorobenzalmalonitrila ou

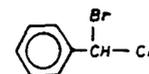
2-clorobenzilideno - malonitrila)

Esta substância foi desenvolvida nos anos cinquenta.



O CS é um sólido branco cristalino com um ponto de fusão entre 95 - 96°C, ponto de ebulição de 310°C e uma pressão de vapor de 3,4x10⁻⁵ mmHg a 20°C. Foi utilizado como gás lacrimogênio durante a guerra do Vietnã. É mais potente que a cloroacetofenona. É irritante dos olhos, garganta e pele, acarretando problemas respiratórios. Em altas doses causa náuseas. Tem uma dose letal de 25.000 mg.min/m³. Atualmente é usado como gás de defesa pessoal, comercializado em pequenas bisnagas de aerosol a 6%.

D.4.3 - CA - alfa - Bromobenzilcianeto (BBC)



Pouca informação tem-se a seu respeito sabendo-se que apresenta um ponto de fusão de 29°C e um ponto de ebulição de 132°C. Tem cheiro de fruta azeda e possui uma dose letal de 4.000 mg.min/m³.

D.5 - Gases Vesicantes

Os gases vesicantes, isto é, que produzem bolhas na pele, de modo geral não são voláteis, podendo persistir nos campos por longos períodos, retendo sua eficiência por dias ou semanas após a sua disseminação. Em concentrações suficientemente altas são letais se absorvidos pela pele ou inalados. São subdivididos em duas categorias, os derivados de arsênico e os do tipo mostarda.

Os derivados de arsênico exalam odores característicos e causam dor imediata aos olhos, alertando quanto a sua presença. Eles hidrolisam rapidamente perdendo sua eficiência e persistência em condições de alta umidade.

Os gases do tipo mostarda exalam menos odores especialmente aqueles desenvolvidos durante a 2ª guerra mundial. São lentos para se dissolver em água e podem penetrar em couro, roupas, plásticos e outros materiais rapidamente. Como envenenadores das células, agem tanto no estado líquido quanto

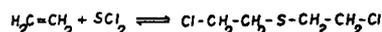
na forma vaporizada. Em climas frios, a vítima experimenta seus primeiros sintomas após 4 a 8 horas da sua aplicação.

Inibem a ação da citocromoxidase, uma enzima responsável pela respiração celular.

D.5.1 - HD - Gás Mostarda (Iperita, sulfeto de bis-(2-cloroetil), ou dicloro - dietilsulfeto)

A iperita é um líquido oleoso com um cheiro agradável fraco e adocicado com ponto de fusão de 13-14°C e um ponto de ebulição de 215°C. Pode ser sintetizado por dois processos:

a) Método de Levistein¹⁹:



b) Processo alemão²⁰:



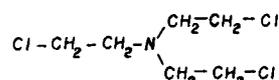
Por ser vesicante, o gás mostarda, conduz a quadros de conjuntivite e cegueira, além de apresentar efeitos retardados. Nas primeiras 12 horas apresenta edema (inchaço) das pálpebras, eritema (vermelhidão) da pele, prurido (comichão) intenso. Conduz a necrose do trato respiratório e da pele exposta. LD₅₀ = 1.500 mg.min/m³.

O inativador mais recomendado é o hipoclorito de sódio (NaOCl).

Na 1ª Guerra Mundial, muitos soldados se tornaram cegos pela ação do Cl₂ ou do gás mostarda.

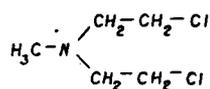
D.5.2 - HN-3 - Mostarda Nitrogenada (Tris (2-cloroetil)amina)

A mostarda nitrogenada tem a fórmula



A maioria dos sintomas demoram de quatro a seis horas para se manifestar mas em alguns casos, lacrimejação, irritação dos olhos e fotofobia são imediatos. LD₅₀ = 1.500 mg.min/m³.

D.5.3. - HN-2, Clormetina ou metil - bis - (2 - cloroetil) amina



Derivado do gás mostarda, irritante da pele e das mucosas. Em 1942, A. Gilman e colaboradores descobriram que quando na forma de cloridrato, este composto é ativo como antineoplásico. Foi nesta época que se começou a primeira tentativa de tratamento clínico em paciente com linfossarcoma. Como ainda era tempo de guerra, todas as informações obtidas com este composto foram classificadas e seu uso no tratamento de câncer não se tornou conhecido até 1946, quando uma revisão sobre o assunto foi publicada por Gilman e Philips²¹. Esta revisão marca o começo da quimioterapia moderna.

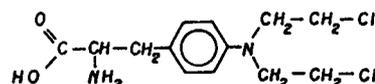
As mostardas nitrogenadas, do ponto de vista químico, são agentes alquilantes. Daí decorrem suas propriedades citotóxicas, exploradas na terapia das neoplasias. As mostardas alquilam as bases do DNA, especialmente guanina e em menor extensão, adenina e citosina. Sendo reagentes bifuncionais, formam ligações cruzadas entre as duas hélices do DNA, in-

bindo a sua replicação. Por outro lado, a alquilação do DNA pode ter efeitos biológicos indesejáveis. A formação de derivados monoalquilados confere propriedades mutagênicas pois determina a formação de pares anômalos guanina alquiladati-mina²².

A clormetina é extensivamente usada na quimioterapia de câncer devido ao seu largo espectro de atividade antitumoral. Foi a primeira droga anticâncer a ser amplamente utilizada, mas a indicação para o seu uso se tornou mais e mais restrita com o aparecimento de novas drogas melhor toleradas pelo paciente.

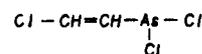
D.5.4 - Melphalan (L - fenil - alanina - mostarda nitrogenada) ou 4- [Bis(2-cloroetil) amino]-L-fenil-alanina

Este derivado do gás mostarda foi desenvolvido não para ser utilizado como gás de guerra, mas pelo emprego antineoplásico.



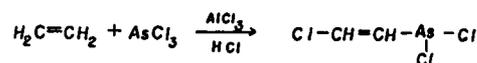
Alguns dos problemas associados ao uso clínico das mostardas nitrogenadas são devidos à sua alta reatividade. No pH do corpo, reagem rapidamente com água, sangue e constituintes do tecido. Mas, a colocação de um anel aromático próximo ao nitrogênio, como no caso do melphalan, altera a velocidade de alquilação, tornando o produto menos reativo. Isto permite um tempo maior para absorção e a ampla distribuição do produto antes da ocorrência de alquilação. Exatamente por este fator, o melphalan pode ser utilizado por via oral enquanto que a clormetina, deve ser administrada por via intravenosa²².

D.5.5 - Lewisita (2-clorovinil dicloroarsina)



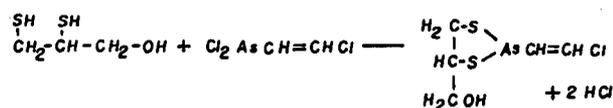
Desenvolvida nos Estados Unidos em 1918, tem dose letal de 1.300 mg.min/m³. Causa irritação dos olhos, pele e pulmão, conduzindo à bronco-pneumonia.

A lewisita é sintetizada segundo a reação:



Causa lesões imediatas na pele e olhos sendo desativada pelo uso de NaOCl.

Como antídoto, pode ser utilizado dimercaptopropanol (BAL = British antilewisite), especificamente desenvolvido pelos ingleses no intervalo entre as duas guerras. Esta droga é um derivado do glicerol contendo dois grupos sulfidrilas vicinais capazes de formar um anel mercaptídico muito estável.



A presença da hidroxila livre, torna o dimercaptopropanol solúvel mesmo após a formação do quelato com o átomo metálico. Portanto, vários metais pesados (arsênico, mercúrio, ouro, antimônio ou bismuto), se presentes como íons livres ou em complexos orgânicos (como é o caso da lewisita), podem ser removidos dos tecidos e corpos fluidos, pela complexação com o BAL, sendo nesta forma, excretados pela urina¹⁷.

D.6 - Gases Neurotóxicos

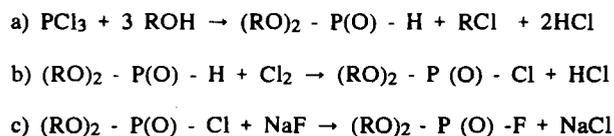
De maneira geral, estas substâncias são armazenadas como líquidos. Dependendo de sua volatilidade podem ser descarregados como núvens de vapor ou aerossol. Praticamente sem cheiro e incolor, podem penetrar no corpo por inalação ou por absorção na pele. Reagem com várias enzimas no corpo, mas principalmente com a acetilcolinesterase, responsável pela destruição da acetilcolina após esta ter cumprido sua função de transmitir impulsos nervosos. Por inibição da enzima, perde-se o controle sobre a parte afetada do sistema nervoso e a acetilcolina, um poderoso veneno, se acumula rapidamente.

Os efeitos danosos se caracterizam por sudorese e vômitos seguidos de perda do controle muscular, sensação de opressão no tórax, convulsões e finalmente morte por asfixia.

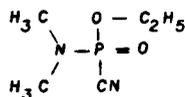
Em doses altas pode conduzir à morte instantaneamente. Em baixas doses, manifestam-se efeitos cumulativos.

Em 1936, a I.G. Farben, na Alemanha, procurando inseticidas mais eficientes descobriu dentro dos organofosforados algumas das substâncias mais conhecidas como gases de guerra, o Tabun e o Sarin.

Pode-se afirmar que estes possuem uma dose letal provável de 0,7 a 7,0 mg por pessoa, sendo preparados com 60 a 70% de rendimento pela seguinte rota de síntese²³:

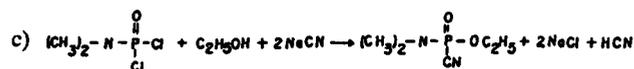
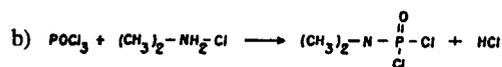
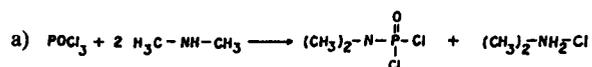


D.6.1 - GA - Tabun (dimetilfosforamidocianato de etila)



Foi descoberto em dezembro de 1936 por Gerhard Schrader um cientista alemão envolvido na pesquisa de novos inseticidas.

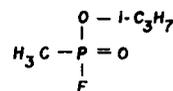
Na nomenclatura do exército norte americano esta substância é conhecida como agente GA. Ele é o éster etílico do ácido dimetilfosforamidocianídrico. É um líquido com uma volatilidade de 400 mg/m³ a 20°C e tem um ponto de ebulição de 240°C, sendo altamente combustível. Pode ser sintetizado por um processo que envolve duas etapas: a primeira é a síntese da dimetilfosforamida (a e b) e a segunda a sua esterificação (c).



Para fins bélicos, o Tabun, ou GA, é 4 vezes mais eficiente que a Iperita como gás de guerra. Por ser muito mais tóxico do que a fosgena e somente ligeiramente perceptível aos sentidos humanos, seus potenciais militares foram rapidamente reconhecidos. É destruído por NaOCl mas forma como pro-

duto cloreto de cianogênio que, por sua difícil retenção por carvão ativo, é na maioria das vezes tão nocivo quanto o próprio tabun. Não apresenta grande ação cutânea. O inativador mais recomendado é uma solução alcalina de carbonato de sódio. A sua LD₅₀ é de 400 mg.min/m³.

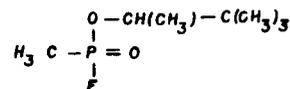
D.6.2 - Sarin, GB (metilfosfonofluoreto de isopropila)



Na síntese do Sarin o problema mais sério é a corrosão. Algumas décadas atrás, as diversas partes da planta industrial, isto é, reatores, encanamento e vasos precisavam ser revestidos de prata para evitar a corrosão rápida. Hoje em dia, nos EUA, se usam encanamentos de plástico. Já no final da 2ª guerra os alemães possuíam duas plantas com capacidade de produção de 600 ton/mês de sarin.

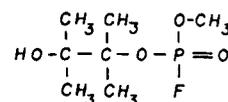
O Sarin é um líquido de volatilidade igual à 12,1 g/m³ a 25°C. Ele não tem grande ação cutânea, mas apresenta uma dose letal de LD₅₀ = 100 mg.min/m³. Dependendo do vento, as quantidades indicadas para ataque variam de 0,3 a 10 ton/milha² de área, o que é equivalente a 100 a 300 projéteis de artilharia de 155 mm.

D.6.3 - Soman, GD (metilfosfonofluoreto de 3,3- dimetil 2-butil)

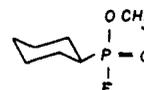


O Soman tem um ponto de ebulição de 167°C, uma densidade de 1,026 g/cm³ e uma volatilidade de 3000 mg/m³ a 20°C. Não apresenta grande ação cutânea, e tem uma LD₅₀ igual a 70 mg.min/m³.

Também na classe dos organofosforados podemos incluir o pinacolil-fosfono-fluoreto de metila:

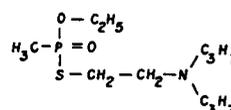


e o GF, isto é, o ciclohexil-fosfonofluoreto de metila.



Durante a década de 1950 a ICI na Inglaterra aperfeiçoou os gases neurotóxicos. Lançou os chamados Agentes V, de ação mais persistente e doses letais muito baixas.

D.6.4 - VX (metilfosfoniotiolato)



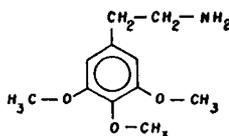
O VX é um líquido de volatilidade igual a 10 mg/m³. Apresenta grande ação cutânea e a quantidade de 1 mg pode ser suficiente para provocar a morte. Pode ser disperso em aerosol. Como sua volatilidade é semelhante àquela de óleos de motores, contaminará o chão e as superfícies. Aplicado diretamente sobre a pele pode incapacitar e matar em pequenas quantidades (15 mg/pessoa). LD₅₀ = 36 mg.min/m³.

Existe outra substância desta classe, conhecida sob o nome código de VG, sobre a qual não existem informações a respeito.

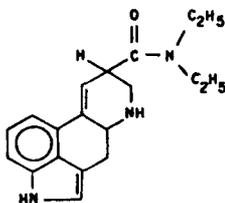
Aparentemente os agentes VX e VG nunca foram utilizados em conflito.

D.7 - Substâncias Psicotóxicas

As substâncias psicotóxicas interagem diretamente com o sistema nervoso, sendo de modo geral incapacitantes. Há suspeitas, sem confirmação, de que os norte-americanos tenham empregado no Vietnã, o alcalóide mescalina e o LSD.



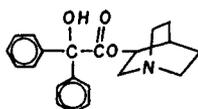
Mescalina



LSD (derivado de um alcalóide)

D.8 - Incapacitantes

D.8.1 - BZ (éster benzílico do quinucidinol)



Esta substância é um sólido que pode ser disperso na forma de um aerosol, produzindo alucinações, vertigem, perda de orientação e amnésia. Sua ação é sentida na primeira meia hora, atingindo um pico entre 4 e 8 horas após sua aplicação. Seus efeitos demoram até 4 dias para passar. Embora sejam temporários, eles não são previsíveis.

D.9 - Agentes Incendiários

D.9.1 - Napalm

O napalm é uma goma obtida de gasolina gelificada pela adição de sais de alumínio derivados do ácido palmítico e dos ácidos naftênicos. Estes últimos são aqueles obtidos da destilação do petróleo contendo o grupo derivado do ciclopentano. Esta versão foi desenvolvida durante a 2ª Guerra Mundial pelos pesquisadores norte-americanos da Universidade de Harvard, liderados pelo conhecido químico orgânico Louis Fie-

ser². Um aperfeiçoamento posterior, à época do Vietnã, foi a gelificação com poliestireno adicionado à gasolina, originando o Napalm B. A adição do polímero faz com que o produto permaneça aderido aos alvos, à medida que se processa a sua queima.

D.9.2 - WP, Fósforo Branco (P₄)

Usado normalmente como uma solução de dissulfeto de carbono. O fogo produzido por fósforo é difícil de ser apagado, o que adiciona um valor psicológico que aumenta grandemente a sua eficiência. Este material reage espontaneamente com o ar e vapor d'água produzindo uma densa nuvem de pentóxido de fósforo (P₂O₅). Por este efeito é muitas vezes usado para produzir "fumaça de cobertura". A hidrólise deste material produz um aerosol de ácido fosfórico diluído. Devido ao alto calor de combustão do WP, a fumaça produzida tem a tendência de se elevar na forma de uma coluna. Este comportamento dificulta sua utilização como gás de cobertura. Além disso, o WP é quebradiço e quando utilizado em munições ele se fragmenta em partículas muito pequenas que se queimam rapidamente. Estas duas desvantagens puderam ser corrigidas pelo desenvolvimento do chamado fósforo branco plastificado (PWP).

O PWP é produzido pela agitação de WP fundido em água fria, resultando em uma pasta com grãos de cerca de 0,5 mm de diâmetro. Esta pasta é misturada com uma solução viscosa de borracha sintética, de forma que os grânulos ficam recobertos por um filme de borracha. Quando o PWP é disperso por uma explosão, ele não se quebra, queimando mais lentamente originando uma fumaça mais espalhada¹⁵.

D.9.3 - Magnésio

O magnésio apresenta uma temperatura de ignição de 623°C atingindo uma temperatura de chama de até 1982°C. Na sua queima, ele se funde formando pequenas gotas de metal líquido que se espalham incendiando qualquer material combustível que entre em contato. Na sua forma massiva o magnésio é difícil para se incendiar espontaneamente. Por isso, geralmente ele é embalado nas bombas juntamente com termita. A termita é uma mistura de óxido de ferro (III) e alumínio que se incendia facilmente, produzindo o oxigênio necessário para a queima do magnésio e atingindo temperaturas muito altas¹⁵.

Tanto o magnésio quanto o fósforo foram adicionados à granadas, especialmente durante a 1ª Guerra Mundial com o objetivo de provocar queimaduras.

D.10 - Agentes desfolhantes e herbicidas

Foram desenvolvidos com o intuito de destruir a cobertura vegetal, impedindo o esconderijo do inimigo. De modo geral são derivados do 2,4-D (ácido 2,4 - diclorofenoxi-acético) e do 2,4,5-T (ácido 2,4,5 - triclorofenoxi-acético).

D.10.1 - 2,4 - D (Ácido Diclorofenoxi-Acético)

Possui baixa persistência no solo, baixo nível de toxicidade humana quando adequadamente disperso. Em altas concentrações pode causar irritação dos olhos e distúrbios estomacais. Foi usualmente utilizado no Vietnã junto com o 2,4,5 T que tem propriedades semelhantes, embora um pouco mais tóxico.

É curioso mencionar que o herbicida 2,4, D pode aumentar a produção de látex em seringueiras velhas.

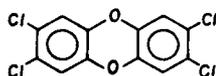
D.10.2 - 2,4,5 - T (Ácido Triclorofenoxi-Acético)

Quando o 2,4,5 - T é misturado ao 2,4 - D em diferentes

proporções, obtêm-se os chamados agentes laranja (Tordon 155), azul e branco.

Ambos os compostos possuem como impureza a dioxina, que se origina de uma reação secundária do 2,4,5-triclorofenol, uma matéria prima do processo. A dioxina é tóxica, teratogênica, hepatotóxica, conduzindo à perda de peso, lesões vasculares e úlceras gástricas. Também como impureza, esteve envolvida no acidente de Seveso em 10/07/1976, na Itália, onde foram liberadas cerca de 1 a 5 kg deste produto.

Dioxina - (2, 3, 6, 7 - Tetracloro-benzodioxina - TCDD)



D.10.3 - Ácido Cacodílico.

Um composto à base de arsênico, forte exterminador de plantas. A séria restrição ao seu uso vem do fato de que em altas concentrações pode causar o envenenamento por arsênico em humanos, uma vez que é composto de aproximadamente 54% de arsênico. Possui uma LD₅₀ de 100.000 mg.min/m³ e foi amplamente utilizado no Vietnã.

E. ESTOQUE NO MUNDO

Os EUA, a União Soviética e a França são os maiores detentores de depósitos de armas químicas.

- * EUA - Em meados de 1980 já existiam armazenados cerca de 40.000 toneladas de armas químicas (cerca de 50 % iverita e 50 % Sarin e Agente VX). Os estoques estavam distribuídos 90 % nos EUA, 5 % na República Federal Alemã e 5 % na Ilha de Johnston, no Pacífico.
- * Rússia - As estimativas apontam quantidades entre 300.000 a 700.000 ton (mais provável 350.000 ton) armazenadas. Os materiais provavelmente são lewisita, foscênio, soman, iverita, tabun, ácido cianídrico, sarin e VX.
- * França - Possui algumas centenas de toneladas.

O Iraque possui o complexo petroquímico de Bassra (ao sul do país) que produz etileno e ainda explora o jazimento de enxofre em Mossoul (na região norte, próximo às margens do Tigre). No meio da década de 80 comprou equipamento industrial para fabricação de pesticidas, que foi adaptado para a produção de armas químicas.

Vários esforços tem sido feitos para chegar a um tratado de desarmamento químico. Porém, este é um problema bastante complexo, envolvendo aspectos políticos e técnicos que precisam ser solucionados.

A própria definição do que vem a ser uma arma química já é por si só, um problema em aberto. Como podemos diferenciar uma arma química de um intermediário de reação quando lidamos por exemplo, com um cilindro de foscênio armazenado em um depósito?

A existência de um Tratado de Desarmamento implica na possibilidade de uma verificação periódica sobre o seu cumprimento. Esta verificação envolveria, por parte das nações, a abertura de todas as instalações industriais e militares para inspeção. Fica claro que esta hipótese é muito pouco provável. Nesta situação, torna-se necessário procurar métodos indiretos, porém eficientes, que permitam o monitoramento da utilização e armazenamento das substâncias envolvidas.

Outro fator importante, porém não menos complexo, é a destruição dos estoques existentes. Torna-se necessário transformar estas substâncias em rejeitos, que deverão ser descartados de algum modo. Podem ser citados a incineração utilizando fornos adequados, o tratamento químico transformando os compostos em produtos inofensivos, capazes de serem dis-

persos na água ou no ar e nos casos como o foscênio, o seu reaproveitamento como matéria prima ou insumo em outros processos industriais.

Vale ressaltar que de qualquer modo, a destruição dos estoques se apresenta mais um problema político do que uma questão técnica.

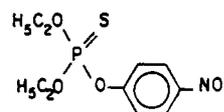
F. PESTICIDAS X GASES DE GUERRA

O desenvolvimento de gases de guerra está intimamente ligado ao desenvolvimento dos inseticidas. Todos os derivados orgânicos do ácido fosfórico são tóxicos e têm penetração cutânea, em maior ou menor extensão. A fórmula geral pode ser representada por:



Quando X = alquil, alcoxi, ariloxi, pirofosfato, etc. e R₁ e R₂ = alquil, alcoxi ou dimetilamida o resultado são os inseticidas^{24,25}.

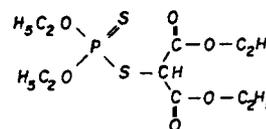
F.1 - Parathion



Para este inseticida, a tolerância é de 0,1 mg/m³ ao ar. Ele tem grande penetração cutânea e exibe efeitos cumulativos. Em particular o enxofre torna a molécula muito mais estável quanto à hidrólise. Ele apresenta uma dose letal para o homem de 300 mg/pessoa, quando ingerido por via oral.

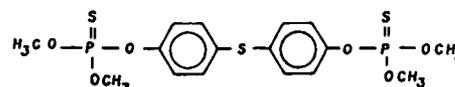
F.2 - Malathion

Outro inseticida muito importante é o Malathion, derivado do ácido succínico. Este, em especial, não afeta mamíferos, tendo uma tolerância de 15 mg/m³ ao ar quando absorvido pela pele.



Como todo organofosforado, age por inibição da colinesterase, que contudo é reversível para doses sub-letais. Produz como efeitos a bronco-constricção, suor, salivação e outras secreções glandulares, anorexia, náusea, vômito, diarreia, constricção muscular, convulsão, paralisia da respiração. Embora estes efeitos sejam reversíveis, o paciente precisa de alguns dias para se recuperar.

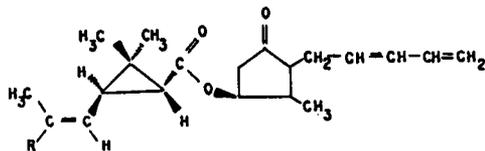
F.3 - Abate, Temephos (O, O, O', O' - tetrametiléster do ácido O, O' - (tiodi - 4,1 - fenilano) - fosforotióico)



Esta substância tem um ponto de fusão de 30°C, é insolúvel em H₂O e apresenta uma dose letal, para ratos de 8600 mg/kg nos machos e 13000 mg/kg para fêmeas. É aplicado na concentração de 0,1 ppm e foi patenteado pela American Cyanamid.

F4 - Simperator, ipermetrina (piretróide)-(alfa-ciano-3-fenoxi-benzil-2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato).

Esta piretrina é um inseticida muito usado, mesmo não sendo organofosforado. Normalmente é aplicado na concentração de 0,5 mg/m². Possui uma LD₅₀ medida para ratos igual a 1,2 g/kg.



G. GUERRA BIOLÓGICA

Com frequência, as armas químicas são apontadas como extremamente perigosas. Nestas situações, se esquece que o maior poder de destruição reside nas armas físicas de impacto (artilharia, bombas de aviação, foguetes balísticos). Do mesmo modo, as armas biológicas representam um perigo potencial maior do que as químicas, principalmente pela dificuldade de circunscrever a ação do agente patogênico a uma região determinada. Se o gás perde sua toxidez pela diluição pela difusão natural, um organismo vivo pode replicar e atingir lugares inesperados.

Há pontos em comum entre armas biológicas e químicas, como alguns processos de espalhamento do agente e a produção de substâncias muito tóxicas.

A guerra biológica se caracteriza pelo uso de bactérias, fungos ou virus sobre homens, animais e plantações. Alguns tipos de epidemias são particularmente propícios a este ataque.

G.1 - Febre tifóide

É causada pela bactéria Salmonella typhosa. Esta penetra pelo intestino, passando para a circulação sanguínea. As pessoas contaminadas por esta bactéria mostram febre, tosse, perda de apetite, diarreia ou constipação, sangramento nasal. Os efeitos duram menos do que 4 semanas.

G.2 Antrax

Uma doença bacteriológica aguda que quando ataca os pulmões é usualmente fatal se não tratada. Pode matar em 24 h. Encontrada naturalmente em animais, os quais devem ser enterrados ou queimados para evitar contaminação. Os sintomas incluem febre alta, respiração penosa e colapso.

G.3 - Brucelose

Doença bacteriológica usualmente encontrada em gado, cabras e porcos. Em humanos é marcada pela febre alta e arrepios. Fatal acima de 5 % de casos não tratados. Os sintomas podem perdurar por meses.

G.4 - Peste

Doença bacteriológica infecciosa aguda, usualmente fatal, geralmente transmitida por roedores. Pode ser encontrada em duas formas: bubônica e a pneumônica. Os sintomas da peste bubônica incluem pequena hemorragia e manchas negras na pele, o que a torna conhecida pelo nome de morte negra. A peste pneumônica é altamente infecciosa porque se alastra através da tosse. Os sintomas incluem febre, entorpecimento

mental, vermelhidão dos olhos.

Existem muitas outras opções de organismos causadores de doença, mas só a peste bubônica já foi usada em ataques.

Deve-se ressaltar que devido a grande facilidade de contaminação, a disseminação de uma arma biológica poderia causar danos de alcance muito grande. Devemos lembrar que cada pessoa contaminada pode se tornar um foco para a expansão da doença em regiões distantes. Por outro lado, o processo de descontaminação é muito mais penoso, dificultando a acupação do terreno pelas tropas invasoras.

Propriedades de algumas substâncias usadas como armas químicas

	PF (°C)	Volatilidade 20°C mg/m ³	LD ₅₀ mg.min/m ³
Irritantes pulmonares			
Cl ₂	-102	3.000.000	19.000
COCl ₂	-128	6.370.000	3.200
DP	-57	54.300	3.200
PS	-69	170.000	20.000
Gás do Sangue			
CK	-7	2.600.000	11.000
AC	-14	891.000	2.000-5.000
Gás do vômito			
DM	195	<1	30.000
DA	44	7	15.000
DC	30	3	10.000
PD	-16	404	2.600
Gases lacrimogênicos			
CN	55	105	11.000
CS	95	10	25.000
BBC	-	-	4.000
Gases vesicantes			
HD	14	610	1.500
HN-3	-4	100	1.500
HN-2	-60	3,6 ^a	
Lewisita	-18	2.300	1.300
Gases Neurotóxicos			
GA	-50	400	400
GB	-56	12.100	100
GD	-	3.000	70
VX	<-51	10	36

^a Dado a 25°C

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As armas químicas causam uma grande repulsa na opinião pública, embora os dados disponíveis mostrem que sua efetividade é discutível. Na 1ª Guerra Mundial, ocasião em que foram usadas em grande quantidade, responderam por 100.000 mortes entre civis e militares. Naquela ocasião, 8.500.000 soldados perderam a vida, sendo a maior parte vítima das armas físicas de impacto, especialmente da artilharia.

Quando da 2ª Guerra Mundial, os países em conflito e a Alemanha em especial, estavam preparados para utilizar os gases de guerra. Venturosamente, não foram empregados. Os analistas apontam que a Alemanha não empregou as armas químicas por três motivos principais:

- * a baixa efetividade no ataque, o que já havia sido constatado na 1ª Guerra;
- * o receio de retaliação por gases de guerra, pois esta é permitida pelo Protocolo de 1925. Deve-se lembrar que os

aliados também dispunham destas substâncias;

- * o temor da opinião pública mundial, o que sem dúvida, não pode ser menosprezado.

As armas químicas tem um certo caráter "traíçoeiro" pois seu efeito começa após o impacto do projétil e atinge indiscriminadamente tropas protegidas e civis despreparados. Por outro lado, a mutilação e agonia causadas por uma rajada de metralhadora (arma física de impacto) não são menos abjetas. É lamentável que países do 3º Mundo, como o Iraque, invistam na construção de plantas industriais para substâncias letais. É mais lamentável ainda que países desenvolvidos como a Austria, Alemanha, França e até o Egito tenham fornecido insumos para o intento maldito.

Em 1989, estabeleceu-se um Tratado Internacional de Banning das Armas Químicas²⁶. Cabe às associações científicas, tecnológicas e à sociedade em geral propugnar para que ele seja devidamente respeitado.

NOTAS E REFERÊNCIAS.

1. "Chemical Warfare", C. Wachtel - Chemical Pub. Co. Inc., N. York, 1941.
2. "Chemical and Biological Warfare", J.H. Hersh - The Bobs-Merrill Co., N. York, 1968.
3. "Chemical Warfare", E.M. Spiers - University of Illinois Press, Urbana & Chicago, 1986.
4. "Les Armes Chimiques", S. Murphy - *La Recherche*, **16**, 75 (1985).
5. "The historical background of Chemistry", H.M. Leicester. John Wiley & Sons, Inc., Londres, 1956.
6. "Chemical Warfare in the Middle Ages", N.D. Cheronis, *J. Chem. Educ.*, (1937) **14**, 360.
7. "As profecias de Nostradamus", E. Cheetham - Nova Fronteira, R. de Janeiro, 9ª Ed., 1977.
8. A maioria dos textos assinala o ataque de 22 de abril de 1915 como o início da guerra química moderna. Uma cronologia detalhada especificando país atacante e substância letal utilizada é disponível na referência 1, página 142. Antes do começo da 1ª Guerra os franceses possuíam granadas de bromoacetato de etila, para uso como gás lacrimogênio pela polícia. Segundo Haber, este foi a primeira arma química da 1ª Guerra, preparada antecipadamente em tempo de paz¹.
9. "Yellow Rain", L. R. Ember, *Chem. Eng. News*, (1984) **62**, 8.
10. "Yellow Rain - a Palynological Analysis", J. W. Nowicke & M. Meselson, *Nature*, (1984) **309**, 205.
11. Segundo a revista Time (11/2/1991) o Iraque teria causado 25000 mortos por gás de guerra no Irã mas talvez este valor esteja exagerado.
12. Muitos dos chamados "gases de guerra" são substâncias sólidas ou líquidas nas condições ambientes e são aplicados na forma de aerossóis, convenientemente dispersos em um solvente orgânico, frequentemente querosene.
13. Suponhamos um ataque com arma química transportada por um míssil correspondendo a cerca de 200 kg de Tabun. Este material tem uma dose letal de 400 mg.min/m³. Suponhamos que os gases se distribuam de modo uniforme, sem difusão. Nestas condições, se teria 0,4 g (dose letal) ocupando 1 m³. Portanto, para 200 kg o volume letal seria de 5 x 10⁵ m³. Se imaginarmos (idealmente) que o gás se espalha por uma camada de altura de 2 m se teria uma área de 2,5 x 10⁵ m². Se esta área fosse circular, determinaria um raio de 282 m, ou pouco menos que três quarteirões. É claro que a difusão natural e a desuniformidade de distribuição do gás acentuam o caráter hipotético deste cálculo.
14. Um dado importante é a quantidade de material que deverá estar presente na máscara. Supondo-se um carvão ativo com 1m² de área superficial e quantidade de 1 g, se teria 1 x 10²⁰ Å² de área superficial total. Se estivermos trabalhando com um gás de massa molar média de 160 g e 20 Å² de área por molécula, teríamos a possibilidade de adsorver 5 x 10¹⁸ moléculas ou ainda 0,0013 g de gás. Supondo-se que a eficiência de adsorção seja de apenas 60% teríamos 7,8 x 10⁻⁴ g de material adsorvido por metro quadrado. Se aumentarmos a quantidade de carvão ativo para 100 g com 1000 m²/g de área específica, mantendo ainda a eficiência de 60% teríamos a adsorção de 78 g de gás. Este cálculo mostra a validade da regra prática segundo a qual o carvão ativo é capaz de adsorver uma quantidade de material equivalente a sua massa.
15. "Chemicals in war", B.L. Harris; D. Shanty & W.J. Wiseman in "Encyclopaedia of Chemical Technology", K. Othmer - John Wiley & Sons, 3a Ed., N. York (1979).
16. A atropina é utilizada em oftalmologia para dilatação das pupilas. No passado foi usada como estimulante respiratório, sendo abandonado por causar problemas secundários.
17. "Principles of Drug Action", A. Goldstein, L. Aronow & S.M. Kalman. Harper & Row, Pub. Inc., N. York, 1974.
18. Existe uma nomenclatura adotada pelo Exército dos Estados Unidos, que identifica os gases por duas letras maiúsculas. Sempre que possível, esta nomenclatura é mostrada neste texto.
19. "Production and Reactions of β, β - Dichlorodiethyl Sulphide" F.G. Mann & W.J. Pope - *J. Chem. Soc.*, (1922) **121**, 594.
20. "Über Thiodiglykolverbindungen", V. Meyer - *Ber.*, (1886) **19**, 3260.
21. "The Biological Actions and Therapeutic Applications of -chloroethyl amines and sulfides", A. Gilman and F.S. Phillips, *Science*, (1946) **103**, 409.
22. "The Anticancer Drugs", W.B. Pratt and R.W. Ruddon. Oxford University Press Inc., Oxford, 1979.
23. "Nerve Gases", C.G. Wilber in "The Encyclopaedia of Chemistry", C.A. Hampel & G.G. Hawley, Eds, Van Nostrand Reinold Co, 3ª Ed., 1973.
24. "Insecticides", J.E. Casida in "The Encyclopaedia of Chemistry", idem.
25. "Chemicals & Society", H.D. Crone - Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
26. A Revista Time de 4/3/91 mencionou que no dia 11 de fevereiro de 1989, proprietários rurais do Rio Grande do Sul aspergiram inseticida, com o uso de aviões agrícolas, sobre 2000 invasores "sem-terra". Segundo a revista, quatro crianças morreram envenenadas e muitos ficaram gravemente doentes. Essa notícia não foi veiculada pela imprensa nacional. Contudo, representa uma versão "à brasileira" da guerra química, que vem a se juntar a três fatos recentes (junho, agosto e setembro de 1991) na cidade de São Paulo. No primeiro, o gás CS de uma bisnaga para defesa pessoal portada por um estudante de escola primária, foi liberado possivelmente por acidente. No segundo, um estudante secundário utilizou uma bisnaga do mesmo tipo em uma "brincadeira" com os colegas. No terceiro, soldados da Polícia Militar, em treinamento, foram expostos também ao gás CS. Quatro militares ficaram seriamente intoxicados e dois deles morreram após alguns dias.

Publicação financiada pela FAPESP