

CHIMICA & ARMI CHIMICHE

Matteo Guidotti^{a,b}

Massimo C. Ranghieri^b

^aCNR-Istituto di Scienze

e Tecnologie Molecolari, Milano

^b1° Reparto, Corpo Militare E.I.-

S.M.O.M., Centro Ospedaliero Milano

m.guidotti@istm.cnr.it



NANOTECNOLOGIE E ARMI DI DISTRUZIONE DI MASSA: UNA SPERANZA O UNA MINACCIA PER IL FUTURO?

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. Nel campo delle armi non convenzionali (chimiche, biologiche e nucleari), il recente sviluppo esponenziale delle nanoscienze e delle nanotecnologie ha aperto la strada a una serie di strumenti e metodi innovativi in grado di contrastare questo tipo di minacce e di potenziare le capacità difensive di rivelazione, protezione e decontaminazione. In questo scenario, la presente breve rassegna vuole prendere in considerazione alcuni esempi più significativi tratti dalla letteratura scientifica e valutarne le potenziali implicazioni etiche.

“**L**a Scienza non può essere malvagia di per sé, ma l'uso che se ne fa può esserlo”. Il buonsenso riassume in questa frase il dilemma che è legato allo sviluppo scientifico fin dagli albori dell'umanità. Noi tutti sappiamo bene, infatti, che qualsiasi strumento non è né buono né cattivo in quanto tale, ma è il modo di usare questo strumento ne fa la differen-

za. Quando si parla di minacce non convenzionali, legate cioè all'uso (o all'abuso) di agenti chimici, biologici, radiologici o nucleari (le cosiddette *minacce CBRN*), la sensazione che una parte di scienziati abbia lavorato (o stia ancora lavorando) deliberatamente nella direzione sbagliata, può essere molto forte. Ciò può condurre ad un giudizio errato sulla Scienza e sul ruolo che

essa ha nel migliorare lo stile di vita delle persone. I timori nell'opinione pubblica sono anche maggiori nel caso di nuovi campi della ricerca scientifica, come le *nanoscienze* e le *nanotecnologie*. In questi ambiti la mancanza di conoscenza genera cattiva informazione, e conseguentemente, una cattiva informazione genera paura e impreparazione: due elementi che devono essere totalmente assenti in uno scenario in cui si voglia contrastare con efficienza e professionalità l'insorgenza di nuove minacce e rischi.

Nanoscienze e nanotecnologie

Le nanoscienze e le nanotecnologie sono le discipline che studiano il mondo a dimensione nanometrica e hanno avuto uno sviluppo esponenziale negli ultimi decenni, grazie al contributo delle scienze di base come la chimica, la biologia, la fisica e la scienza dei materiali. Il termine *nanosistemi* include infatti tutti gli oggetti chimici la cui dimensione sia compresa tra 1 e 100 nm e che mostrano delle caratteristiche particolari dovute ad effetti quantici e alla presenza di superfici interfacciali molto estese [1]. Gli atomi sulla superficie di una nanoparticella possiedono infatti delle proprietà diverse da quelle degli atomi situati all'interno e in questo modo i sistemi nanodimensionati mostrano caratteristiche chimico-fisiche molto diverse da quelle delle specie chimiche massive. Un esempio classico è quello dell'oro metallico, che è un metallo nobile e non reattivo a livello macroscopico, ma che, quando è in forma nanoparticellare, diventa cataliticamente attivo e può promuovere, ad esempio, l'ossidazione di composti potenzialmente tossici [2]. Le nanoscienze dunque, rappresentando il punto di incontro di varie discipline, dalla fisica quantistica alla chimica supramolecolare, dalla scienza dei materiali, alla biologia molecolare, sono di fatto una realtà affermata, sia a livello della ricerca pura, sia di quella applicata. Per contro, le nanotecnologie sono ancora in una fase iniziale del loro potenziale sviluppo: il loro scopo principale è infatti quello di sfruttare e trovare applicazione ai traguardi delle nanoscienze per la creazione di nuovi materiali, sistemi e strumenti a livello molecolare.

Il duplice impiego delle nanotecnologie in scenari di emergenze non convenzionali

Nel campo delle armi non convenzionali CBRN l'impiego dei nanosistemi, e degli strumenti da essi derivati, può essere accompagnato da un dilemma: il cosiddetto rischio di un "impiego duplice" (*dual use*).

Le nanotecnologie possono essere sfruttate come una risorsa per l'umanità, fornendo non solo mezzi innovativi di difesa e di decontaminazione da agenti CBRN, ma anche sistemi molto potenti per la rivelazione di nuove minacce. Allo stesso tempo, tuttavia, i nanosistemi possono offrire mezzi di distruzione di massa imprevedibili e incontrollabili, attraverso la realizzazione di nuovi e più efficaci agenti aggressivi o agevolando la produzione su larga scala di precursori di sistemi intenzionalmente tossici [3]. Vale la

pena sottolineare, a questo proposito, che le competenze tecniche e scientifiche necessarie allo sviluppo di sistemi nanotecnologici, siano essi "buoni" o "cattivi", sono di fatto le stesse.

Il know-how che porta alla produzione di un nanosistema utilizzato in medicina o nell'industria farmaceutica per lo sviluppo di un farmaco innovativo, può essere facilmente convertito verso la produzione di un nuovissimo agente tossico creato per danneggiare a livello biochimico un determinato organo bersaglio.

Inoltre, tali vie di sintesi potenzialmente nuove possono non essere state prese in considerazione dagli organismi internazionali preposti al controllo della proliferazione degli aggressivi CBRN (in particolare, l'Organizzazione internazionale per la Proibizione della Armi Chimiche, OPCW) [4]. In conseguenza di ciò, gruppi terroristici potrebbero trovare delle "zone franche" non ancora coperte dalla legislazione nazionale o internazionale e potrebbero, al limite, sviluppare nuove sostanze tossiche senza essere, dal punto di vista strettamente formale, fuori legge. Va comunque detto che la messa in pratica delle odierne conoscenze e tecnologie, per finalità sia positive, sia negative, dipende in gran parte dall'ambiente etico, sociale e politico, in cui gli scienziati coinvolti nella ricerca sulle nanotecnologie, si possono trovare ad operare.

Schematicamente si possono configurare quattro scenari diversi: 1) "Proibizione"; 2) "Controllo"; 3) "Difesa"; 4) "Proliferazione".

Il primo scenario è la situazione ideale in cui vige una completa messa al bando delle armi di distruzione di massa (ADM) e non ci sono rischi effettivi di usi illegali di agenti aggressivi.

Nel secondo scenario lo sviluppo di ADM è proibito, ma vi è comunque l'eventualità di produzione e impiego di agenti aggressivi non convenzionali, in siti produttivi clandestini ad opera di gruppi terroristici o di governi delle cosiddette "stati canaglia" (*rogue nations*).

Il terzo scenario contempla il probabile rischio dell'uso di armi non convenzionali a causa di situazioni di forte instabilità internaziona-

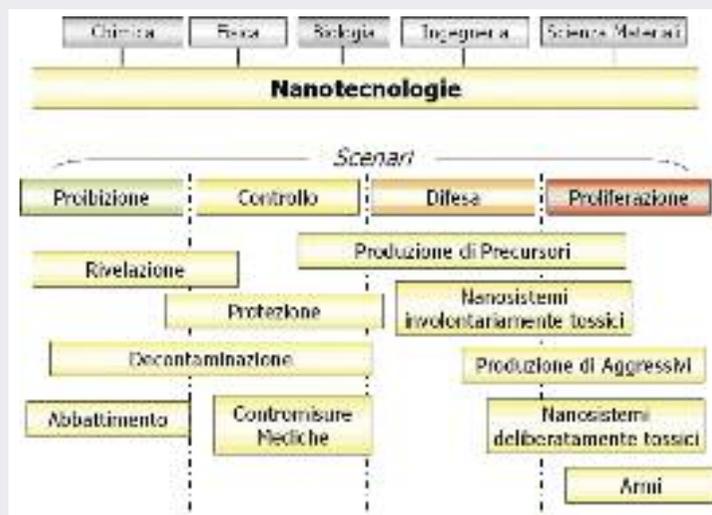


Fig. 1 - Campi di applicazione e rischi di "duplice impiego" delle nanoscienze e delle nanotecnologie all'interno dei quattro scenari

CHIMICA & ARMI CHIMICHE

le o interna; tutti gli sforzi difensivi sono perciò dedicati a contrastare gli effetti di un possibile attacco con tali mezzi. Il quarto scenario infine risulta essere di gran lunga lo scenario peggiore, in quanto lo sviluppo e la produzione di agenti CBRN è una realtà e non ci sono mezzi efficaci di interdizione da parte degli organi internazionali preposti al controllo.

In questo schema semplificato dei quattro scenari - forse semplicistico, ma verosimilmente efficace in una discussione sintetica - è anche possibile incasellare il ruolo giocato dalle nanoscienze e dalle nanotecnologie (Fig. 1). Gli esempi qui di seguito riportati dimostrano poi come le competenze necessarie per lo sviluppo di nanosistemi, possano essere facilmente indirizzate verso lo sviluppo di strumenti utili (sistemi di protezione, agenti decontaminanti, ecc.) oppure nocivi (nuovi aggressivi, nuovi metodi di preparazione clandestina, ecc.). La scelta etica del ricercatore coinvolto in prima persona, è, a questo punto, il solo fattore determinante.

Nanosistemi a favore dell'Umanità Protezione

La tecnologia di protezione individuale maggiormente utilizzata oggi contro gli agenti CBR(N)*, è basata sulle proprietà di adsorbimento del carbone attivo. Essa è impiegata nei dispositivi di protezione individuale (DPI) come le maschere anti-gas o le tute anti-NBC. I composti tossici sono rimossi dalla corrente di aria prima di entrare in diretto contatto con le vie aeree o con l'epidermide e sono legati irreversibilmente sullo strato filtrante di carbone: tuttavia tali sostanze, non sono né distrutte, né abbattute. Un'alternativa promettente potrebbe dunque essere l'uso di stra-

ti filtranti reattivi basati su ossidi metallici nanodimensionati, dove l'aggressivo verrebbe non solo adsorbito in modo tenace, ma anche degradato in sottoprodotti non tossici (Fig. 2).

Alcuni ossidi nanostrutturati (ad esempio, nanofibre di ZnO-TiO₂ o sistemi a base di ossidi funzionalizzati con ciclodestrina) hanno dimostrato la loro alta efficienza come sistemi di degradazione di aggressivi nervini o di agenti vescicanti azotati (tipo *azoprite*): sono infatti attivi in pochi minuti, in condizioni ambiente, generando solo prodotti secondari non tossici. Questi nanosistemi possono essere inseriti in alcuni tipi di materiale tessile per la produzione di indumenti protettivi che non si saturano, dal momento che la degradazione dell'aggressivo avviene direttamente e contemporaneamente al suo adsorbimento. Non si ha inoltre necessità di trattamenti speciali di smaltimento o bonifica, in quanto gli indumenti non contengono più l'aggressivo nella sua forma attiva [5]. In altro modo, i nanosistemi con azione detossificante, possono trovare applicazione nella formulazione di creme dermiche protettive, da applicarsi direttamente sulla cute [6]. Le nanoparticelle di TiO₂ pirogenico (con diametro di ca. 30 nm) riescono a decomporre efficacemente, in presenza di luce solare, vapori di aggressivi nervini (agenti G, principalmente) con un'azione fotocatalitica, grazie all'azione ossidante dell'ossigeno atmosferico. Nella formulazione della crema, tale azione catalitica può inoltre essere sinergicamente combinata all'effetto barriera dei polimeri perfluorurati, in modo da ottenere una crema schermante e decontaminante allo stesso tempo. Alcuni materiali nanostrutturati composti inorganici/organici possono essere utilizzati per immobilizzare enzimi attivi nell'idrolisi dei legami P-O, P-S, P-CN and P-F e tro-

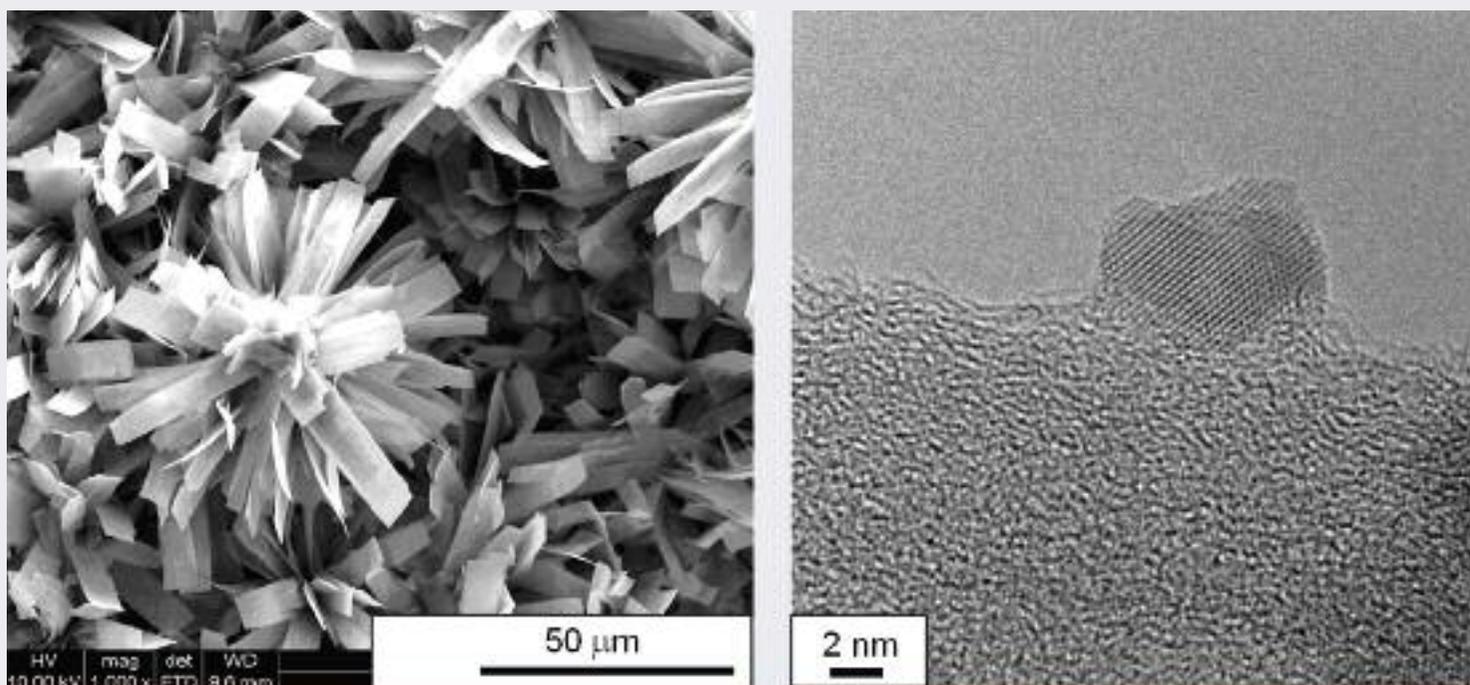


Fig. 2 - Micrografie SEM (a sinistra) e TEM (a destra) di nanosistemi di ZnO attive nell'adsorbimento e abbattimento di sostanze nocive (da C. Bisio, Università del Piemonte Orientale, Alessandria)

* Le armi nucleari (N) dovrebbero essere, in realtà escluse da queste casistiche.

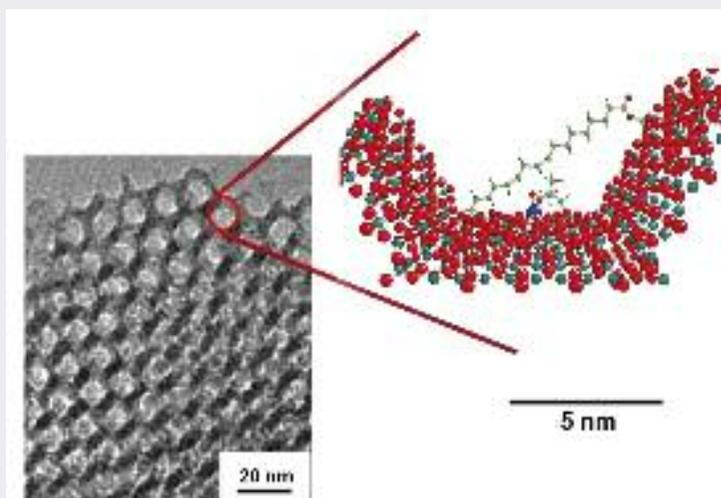


Fig. 3 - Micrografia TEM di una silice mesoporosa contenente vanadio (V-SBA-15) per la degradazione di composti organici nocivi

vano perciò impiego nella degradazione degli esteri organofosforici degli agenti nervini [7]. Questi compositi (tipicamente schiume basate su matrici siliconiche) sono efficaci già a temperatura ambiente e sono, spesso, biocompatibili e adatti alla produzione di indumenti protettivi personali.

Rivelazione

Le moderne tecniche di rivelazione CBR(N) si basano su un'ampia varietà di principi: dai semplici test colorimetrici per via umida, a complesse tecniche spettrofotometriche per la rivelazione a distanza. Le nanotecnologie possono anche qui fornire alcune valide innovazioni di base.

Le "polveri intelligenti" (*smart dusts*), ad esempio, sono sistemi di silicio poroso nanostrutturato, in forma di polvere, che fungono da rilevatori a distanza di agenti nervini [8]. Il fosforo, che conferisce le proprietà tossiche ai nervini, reagisce in modo specifico con la superficie del silicio nanodimensionato e ne induce un cambiamento nelle sue caratteristiche ottiche. Tale variazione può essere rivelata spettroscopicamente anche ad una distanza che, con i prototipi attuali, arriva a 25 metri.

Analogamente, la continua miniaturizzazione dei dispositivi per l'analisi chimica e per la diagnostica porta allo sviluppo di microreattori (e presto di nanoreattori) per la rivelazione di ADM. Grazie all'innovativa tecnologia di "laboratorio su chip" (*lab-on-a-chip*), dove non solo i componenti elettronici sono miniaturizzati, ma anche le parti di reattoristica in cui avvengono le reazioni (bio)chimiche, alcuni strumenti sono in grado di dare risposte veloci e affidabili sulla presenza nell'ambiente di metabolici tossici, agenti patogeni o tossine (come la ricina). Un ulteriore vantaggio è dato dal fatto che la miniaturizzazione riduce il rischio nel maneggiare relativamente grandi quantità di campioni pericolosi, per fini analitici, con la seguente riduzione del pericolo di diffusione della contaminazione.

Decontaminazione

La decontaminazione dagli agenti CBR(N) è principalmente basata sulla rimozione fisica, la dissoluzione o la distruzione chimica del contaminante. Poiché però è necessario utilizzare grandi quantità di acqua, di solventi organici e/o reagenti aggressivi (idrossidi alcalini, ipocloriti, perossidi, ecc.) nelle operazioni di decontaminazione, questi metodi hanno un notevole impatto economico e ambientale. Le più recenti tecniche basate su nanosistemi, possono viceversa offrire materiali catalitici, con gruppi funzionali acidi, basici od ossidoriduttivi (redox attivi), che facilitino la decomposizione degli agenti tossici anche a temperatura ambiente, e possono rappresentare una valida alternativa alle metodiche convenzionali di abbattimento per degradazione termica o incenerimento degli aggressivi CBR(N). Questi nanomateriali, sono spesso degli ossidi inorganici (MgO, metalli di transizione in SiO₂ mesoporosa, ecc.) con una elevata area superficiale (ca. 1.000 m²g⁻¹), oltre ad una notevole capacità di adsorbimento, e sono per questo particolarmente idonei per la cattura di vapori tossici e delle specie volatili (Fig. 3). Oltre a ciò, essi possiedono, a livello nanoscopico, superfici e siti difettivi in modo da essere estremamente più reattivi nella degradazione degli aggressivi, rispetto ai loro analoghi massivi.

Nanosistemi contro l'Umanità

L'altro lato della medaglia dello studio dei nanomateriali può condurre invece allo sviluppo di nuove classi di prodotti tossici, partendo da precursori non tossici. Infatti composti comuni e spesso non tossici (o scarsamente nocivi) come silice, allumina, carbonio o metalli, quando sono in forma di nanomateriali (nanoparticelle, nanotubi o nanofibre), possono essere facilmente assorbiti dal corpo, per via inalatoria, cutanea o digestiva e possono interagire direttamente con organi vitali dell'organismo. In svariati casi, tali nuovi nanosistemi non vengono considerati, dal punto di vista normativo, agenti tossici, proprio perché sono chimicamente identici al loro analogo non nanostrutturato. Tuttavia le loro caratteristiche superficiali o morfologiche possono influenzare pesantemente le proprietà tossicologiche, dal momento che le loro dimensioni si avvicinano a quelle di molti costituenti biologici, come enzimi, acidi nucleici o anticorpi, e possono quindi agire spontaneamente da biopromotori o bioinibitori di processi metabolici, inducendo così effetti o positivi o tossici, nell'organismo ospitante.

Un esempio significativo di ciò è la controversia sulla tossicità dei nanotubi di carbonio (CNT). Fino a pochi anni fa le legislazioni europea e statunitense consideravano i CNT come una "variante" sintetica della grafite. Questa valutazione è stata fatta sul principio secondo cui le proprietà tossicologiche di una sostanza dipendono solamente dalla sua composizione chimica. In seguito, un nuovo approccio nella valutazione dell'"identità chimica" di una molecola, secondo cui non soltanto la formula chimica, ma anche la disposizione spaziale, la configurazione cristallografica e la forma allotropi-

CHIMICA & ARMI CHIMICHE



ca giocano un ruolo determinante nella definizione delle caratteristiche tossicologiche di un composto, ha fornito il presupposto all'idea che i materiali nanodimensionati debbano essere considerati dei prodotti chimici "nuovi" rispetto all'analogo da cui sono ottenuti. Grazie a tutto questo, il TSCA dell'EPA statunitense e la normativa REACH europea, ora concordano nel considerare i CNT come qualcosa sostanzialmente diverso dalla grafite o dal nerofumo [9] e c'è una consapevolezza generale, che i CNT, a causa della loro alta biocompatibilità e capacità di bio-penetrazione, possano essere usati, in linea di principio, sia come componente per nuovi farmaci, sia come inaspettati principi attivi tossici.

Analogamente, l'avanzamento tecnologico nella miniaturizzazione dei reattori chimici, come descritto precedentemente, può agevolare la produzione clandestina di sostanze tossiche, pericolose, e/o esplosive in grandi quantità. Grazie alle piccole dimensioni, infatti, alcuni composti pericolosi sono fabbricati in relativamente piccole

quantità, ma con una produzione costante a ciclo continuo (dai 10 ai 100 kg al giorno). Queste tecnologie sono già utilizzate, per esempio, in Cina nella sintesi di nitroglicerina per scopi pacifici, in microreattori caratterizzati da componenti idraulici a livello micrometrico (da 10 a 500 μm) e con una produttività giornaliera di circa 15 kg [10]. Va tuttavia detto che gli intrinseci vantaggi di questi microsistemi, cioè la manipolazione di limitate quantità di prodotti pericolosi e l'attento controllo di reazioni altamente esotermiche, possono essere, secondo un altro punto di vista, fonte di preoccupazione ed essere applicati alla fabbricazione illegale e clandestina di ADM.

Conclusioni

Se è vero che è necessario un approccio multidisciplinare per lo studio delle nanoscienze e delle nanotecnologie, è altrettanto vero che un approccio multidisciplinare è indispensabile per avere uno stretto controllo sull'uso illegale di nanosistemi. Gli esperti che operano in vari campi, non solo accademici, ma anche del mondo industriale, devono lavorare in sinergia per seguire costantemente lo stato dell'arte, per indicare quali tecnologie critiche possano avere un uso "duplice", per controllare e limitare la diffusione di nanosistemi potenzialmente tossici che possano essere precursori di ADM, e per collaborare con le organizzazioni di controllo di armi CBRN, in modo da pianificare le contromisure adatte per questo genere di nuovi pericoli. Inoltre, le implicazioni etiche legate all'uso legale o illegale delle nanotecnologie, dimostrano come l'educazione giochi un ruolo vitale nella diffusione dei principi tesi al bando delle armi chimiche, e per portare i giovani ricercatori a propendere verso il "lato buono" della ricerca scientifica.

Bibliografia

- [1] G.M. Whitesides, *Small*, 2005, **1**, 175; R. Psaro, M. Guidotti *et al.*, *Nanosystems*, in *Inorganic and Bio-inorganic Chemistry*, Vol. II, I. Bertini (Ed.) *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Oxford (UK), EOLSS Publishers Co. Ltd., 2008, 256.
- [2] C. Della Pina, E. Falletta *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2077.
- [3] J.C. Glenn, *Techn. Forecasting Social Change*, 2006, **73**, 128.
- [4] Organization for Prohibition of Chemical Weapons, con sede a L'Aia (Paesi Bassi) www.opcw.org
- [5] M. Boopathi, B. Singh *et al.*, *Open Textile J.*, 2008, **1**, 1.
- [6] S. Hobson, E.H. Braue Jr. *et al.*, *US Patent 6403653*; 2002; to US Army and Nanoscale Materials Inc.
- [7] Z. Prokop, F. Oplustil *et al.*, *Biotech. J.*, 2006, **1**, 1370.
- [8] T.A. Schmedake, F. Cunin *et al.*, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1270.
- [9] US Environmental Protection Agency. TSCA Inventory Status of Nanoscale Substances - General Approach, January 23, 2008, www.epa.gov/oppt/nano/nmsp-inventorypaper2008.pdf; Commission Regulation (EC) NO 987/2008 of 8 October 2008. Amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annexes IV and V. *Official Journal of the European Union*, 2008, **L268**, 14.
- [10] A.H. Thayer, *Chem. Eng. News*, 2005, May 30, **83**(22), 43.

ABSTRACT

Nanotechnologies and Mass Destruction Weapons: Hope or Threat for the Future?

Throughout the history of humankind, any new scientific discovery has shown the risk of a 'dual' use, for peaceful purposes or for warfare. In the field of non-conventional weapons, the recent exponential development of nanoscience and nanotechnology can provide efficient tools for counteracting these threats, improving the detection, protection and decontamination capabilities. Nevertheless, these disciplines may offer uncontrolled means of mass destruction, leading to the synthesis of novel intentionally toxic systems. In such scenario, some relevant examples of nanosystems applied to the defence from non-conventional warfare agents will be presented and commented here.