



LE NANOTECNOLOGIE IN AIUTO DELL'ORGANIZZAZIONE PER LA DISTRUZIONE DELLE ARMI CHIMICHE, MA ANCHE SOTTO CONTROLLO PER LA TOSSICITÀ

Sono riportati i risultati di alcuni utilizzi delle nanoparticelle in aiuto dell'Organizzazione per la Distruzione delle Armi Chimiche, come la messa a punto di un metodo di estrazione di tracce di armi chimiche da campioni off-site, di sensori per sostanze tossiche ultra sensibili, di nuovi prodotti per la decontaminazione da armi chimiche e di antidoti contro l'avvelenamento da fosgene. Inoltre si è discusso se sia necessario includere le nanoparticelle fra le attuali armi chimiche o biologiche a causa della loro tossicità.



In questa nota vengono esaminati i risultati di alcuni lavori pubblicati recentemente e discussi in una riunione del Comitato Scientifico dell'Organizzazione per la Distruzione delle Armi Chimiche (OPCW), con sede a L'Aia, nel 2017, comitato del quale ho fatto parte per 6 anni fino all'ottobre 2017, in cui si sono esaminati gli aspetti positivi e negativi delle nanoparticelle e del loro aiuto per le attività

dell'OPCW di cui [1]. Questi lavori molto probabilmente sono stati avviati per risolvere i problemi nati dopo l'utilizzo di armi chimiche in Siria. Nella riunione si è discusso della dualità delle nanotecnologie, e in particolare, dell'utilizzo delle nanoparticelle in aiuto dell'OPCW per risolvere diversi problemi chimici connessi con l'uso delle armi chimiche, ma anche di altri aspetti positivi come il loro impiego nel campo della catalisi e della medicina e di aspetti negativi come l'utilizzo come armi chimiche.

In questa nota tratterò solo l'utilizzo delle nanoparticelle nel risolvere i problemi chimici connessi con l'uso di armi chimiche, facendo riferimento solo a recenti pubblicazioni e farò alcune riflessioni sulla possibilità di considerare le nanoparticelle come armi chimiche.

Parlando di nanoparticelle in questa rivista, non si può fare a meno di ricordare che nel 2003, in occasione dei cent'anni della nascita di Giulio Natta, si era scritto un articolo dal titolo "Giulio Natta e

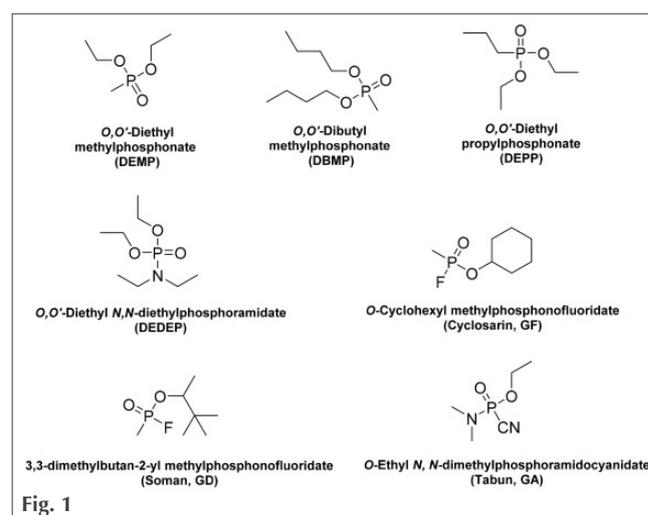


la sintesi di metanolo. Le prime basi scientifiche delle nanotecnologie" [2], facendo riferimento ad un articolo di Natta dal titolo "Relazioni fra l'attività di catalizzatori proposti per la sintesi dell'alcool metanolo e la loro struttura cristallina", pubblicato nel 1930 su questa rivista (allora *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*) [3]. Questo era stato il suo primo articolo di chimica industriale e in quella nota del 2003 avevo scritto "Sorprende la modernità del contenuto, della metodologia di lavoro e del linguaggio utilizzato da Natta nel suo articolo del 1930: vengono sfruttate, per la prima volta, le conoscenze di chimica dello stato solido, per capire il ruolo del metodo di preparazione dei promotori nell'ottenimento di nanocristalli di ZnO con elevate proprietà catalitiche nella sintesi di metanolo. Il lavoro qui riprodotto è uno dei primi pubblicati al mondo, dove si presenta un approccio scientifico alla preparazione di catalizzatori a base di ossidi misti, che potrebbero essere anche materiali magnetici, piezoelettrici, sensori o semiconduttori. Leggendo queste poche pagine si potrà riconoscere che la parola nanotecnologia riportata nel titolo, non è affatto una forzatura". Quindi il lavoro di Natta pubblicato nel 1930 si può considerare uno dei primi lavori al mondo di nanotecnologia. In questo numero dedicato alle nanotecnologie questo articolo non poteva essere dimenticato.

Le nanotecnologie in aiuto dell'OPCW

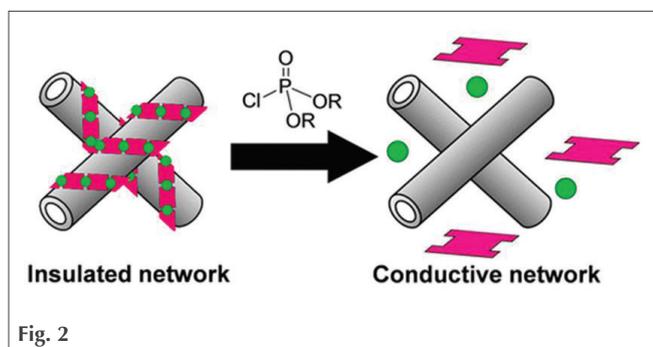
Le armi chimiche contengono sostanze chimiche altamente tossiche che rappresentano un pericolo per la società a causa del possibile uso da parte di terroristi e di attentatori generici, come nel recente caso dei due russi avvelenati in Inghilterra, e di utilizzo in conflitti, come quelli recenti in Siria, dove diverse quantità di armi chimiche erano immagazzinate ed utilizzate. Il ruolo dell'OPCW non è solo quello di controllare la distruzione di tutte le armi chimiche nel mondo e degli impianti di loro produzione, ma è anche quello di seguire gli avanzamenti della scienza nello sviluppo di nuove armi chimiche e di nuovi materiali per la protezione da contaminazione da armi chimiche, di tecniche per l'analisi veloce ed attendibile di tracce di armi chimiche e di antidoti contro avvelenamenti da armi chimiche.

L'analisi di armi chimiche in campioni di tracce di armi chimiche off-site è stata trattata nell'articolo dal titolo: "Analysis of chemical warfare agents in organic liquid samples with magnetic dispersive solid phase extraction and gas chromatography mass spectrometry for verification of the chemical weapons convention" [4]. Gli autori di quest'articolo hanno usato un'estrazione di esteri organici del fosforo, componenti di agenti nervini prelevati off-site presenti in un liquido organico, con solidi magnetici a base di nanoparticelle e poi hanno realizzato una successiva identificazione e quantificazione delle sostanze con gascromatografia e spettrometria di massa. Questo metodo di preparazione e di analisi di campioni di tracce di armi chimiche ha il vantaggio di essere semplice, sensibile e di operare a bassa temperatura, evitando così alterazioni dei campioni. È stato utilizzato per l'identificazione di Sarin e VX, Soman e Tabun, agenti nervini presenti in campioni ricevuti dall'OPCW prelevati off-site. Nanoparticelle a base di Fe_2O_3 legate a resine ottenute da acido metacrilico copolimerizzato con etilenglicole dimetilacrilato sono state utilizzate per l'estrazione di queste tracce di armi chimiche presenti in un liquido organico.



La messa a punto di sensori chimici per analisi di microtracce di armi chimiche sono stati riportati nell'articolo "Ultras detection of toxic chemicals: triggered disassembly of supramolecular nanotube weapons" [5]. In questo lavoro sono stati sviluppati

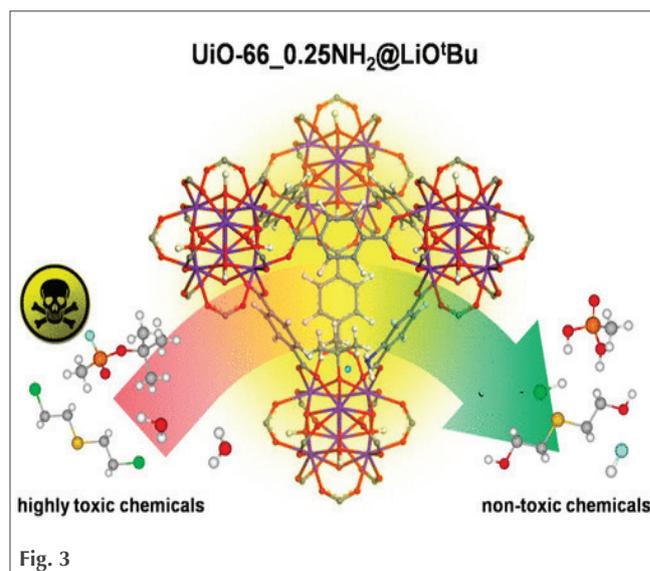
sensori chimici a basso costo e portatili per facilitare l'analisi di sostanze pericolose in piccolissime quantità (come gas tossici, esplosivi, sostanze cancerogene e anche di armi chimiche). La produzione di questi sensori è di grande interesse per la salute delle persone addette a queste analisi, date le piccole quantità di sostanze utilizzate. Come sensori sono stati messi a punto nanotubi di carbonio contenenti Ni o Cu legati a polimeri per individuare sostanze elettrofile come il dietilclorofosfato, un reagente simulante un agente nervino e il cloruro di tionile (SOCl_2) simulante il gas mostarda.



La decontaminazione da armi chimiche è stata riportata nell'articolo *"Ultra-fast degradation of chemical warfare agents using MOF nanofibers Kebabs"* [6]. In questo lavoro sono stati prodotti reticoli metallo-organici introdotti dentro nanotubi di carbonio in modo da produrre una porosità molto elevata per realizzare una veloce degradazione di armi chimiche presenti in filtri o indumenti protettivi. È stato riportato nell'articolo che nanoparticelle di TiO_2 che rivestono nanofibre di poliammidi all'interno di nanotubi di carbonio sono molto attive in questa degradazione. Queste nanofibre funzionalizzate da composti metallorganici hanno esibito un'elevata reattività nel distruggere velocemente armi chimiche e, in particolare, la detossificazione del 50% di una sostanza simulante il Sarin e di un agente nervino come il Soman ha richiesto rispettivamente 7,4 e 2,3 minuti.

La decontaminazione da armi chimiche è stata anche riportata nell'articolo dal titolo *"Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal-organic frameworks by synergetic incorporation of nucleophilic and basic sites"* [7]. In questo articolo sono riportate le proprietà detossificanti

di composti metallorganici dello zirconio presenti in nanoparticelle. I risultati ottenuti hanno mostrato che nanoparticelle di zirconio legate a fibre di carbonio sono capaci di idrolizzare velocemente in soluzione acquosa dei simulanti di agenti nervini come il diisopropilfluorofosfato, dell'agente mostarda 2-cloroetilsolfuro e di reali armi chimiche, come il Soman e la mostarda allo zolfo.



Infine, la messa a punto di un antidoto contro il fosgene, l'arma chimica più utilizzata nella prima guerra mondiale e reagente chimico altamente tossico, ancora utilizzato in diverse parti del mondo per produrre poliuretani e policarbonati ed altri intermedi organici, è stato riportato nell'articolo dal titolo: *"Medical technology: using nanoparticles to treat phosgene exposure"* [8]. Il fosgene è un gas altamente tossico che attacca le vie respiratorie, il naso, la gola e, in particolare, i polmoni: inalazioni di fosgene portano alla morte dopo 48 ore. Le nanoparticelle a base di polimeri biodegradabili e biocompatibili possono essere utilizzate per trattare attacchi ai polmoni da parte del fosgene. Questi polimeri, che contengono gruppi amminici, esterei ed idrossilici, reagiscono con il fosgene formando sostanze non tossiche. I nanopolimeri possono essere iniettati direttamente nel corpo umano ed entrano nella circolazione arteriosa sistemica; sono a base di policaprolattone, acido polilattico, destina e gelatina. Nanoparticelle fino a 150 nm hanno mostrato attività nella circolazione del sangue sen-



za creare effetti dannosi alle cellule dei polmoni e sono stati approvati dalla " U.S. Food and Drug Administration".

Possano essere considerate le nanoparticelle armi chimiche o biologiche?

In questo paragrafo vengono ricordate alcune dichiarazioni riportate in diversi articoli riguardo la decisione di inserire le nanoparticelle nella Convenzione per la distruzione delle armi chimiche a causa della loro tossicità.

Nel 2008, durante il SAB Meeting of the Second Review Conference (28 February 2008), il direttore generale dell'OPCW, Rogelio Pfirter, dichiarò [9] che con le nanotecnologie sono state prodotte diverse applicazioni utili per l'umanità ed anche interventi di difesa contro le armi chimiche e la tossicità acuta delle nanoparticelle non è ancora confermata; nanomateriali sono stati utilizzati per il rilascio intelligente di farmaci, ma potrebbero essere utilizzati per veicolare sostanze tossiche (e quindi produrre armi chimiche). Comunque, aggiunse, le nanotecnologie sono un'area importante da tenere sotto controllo da parte dell'OPCW.

Successivamente, nel 2009, Wallach della "United States Court of International Trade" in un articolo dal titolo "A tiny problem with huge implications - Nanotech agents as enablers or substitutes for banned chemical weapons: is a new treaty needed?" [10] ha riportato che le nanoparticelle a base di note armi chimiche possono avere effetti diversi sui dispositivi di protezione e sulla fisiologia umana. Inoltre queste nanoparticelle potrebbero essere utilizzate come trasportatori di armi chimiche e biologiche ed anche come nanorobot che potrebbero essere utilizzati per entrare nel corpo umano, penetrare nelle cellule e reagire come le ben note armi biologiche. Quindi secondo Wallach non c'era nessun motivo che le nanoparticelle, come potenziali armi, non fossero coperte dalla leggi esistenti sulle armi chimiche.

Infine, in un più recente articolo di Robert Mathews, capo del "Nuclear Biological and Chemical (NBC) Arms Control Unit of the Australian Defence Science and Technology Organisation", dal titolo "Chemical and Biological Weapons" è stato riportato che le nanoparticelle possono asfissiare senza alcuna

azione chimica e possono imitare le azioni dei patogeni e quindi funzionare da armi biologiche.

Tuttavia secondo Mathews, le nanoparticelle, se non hanno effetti chimici, non possono essere considerate armi chimiche e, se non hanno effetti biologici, non possono essere considerate armi biologiche, malgrado possano condurre alla morte. Ad ogni modo, nel caso le nanoparticelle vengano usate per trasportare armi chimiche o biologiche, sicuramente devono entrare a tutti gli effetti nelle due convenzioni attuali sulle armi non convenzionali. Questa posizione è anche quella attuale dell'OPCW, ossia le nanotecnologie non possono essere considerate come responsabili della produzione di armi chimiche per la loro tossicità non proprio chimica, a meno che le nanoparticelle non vengano impiegate come portatori di armi chimiche: in questo caso entrano nella convenzione dell'OPCW.

BIBLIOGRAFIA

- [1] https://www.opcw.org/fileadmin/OPCW/SAB/en/sab2501_e_.pdf
- [2] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2003, **85**(1), 11.
- [3] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata*, 1930, **12**(1), 14.
- [4] V. Singh, A.K. Purohit et al., *Journal of Chromatography A*, 2016, **1448**, 32.
- [5] S. Ishihara, J.M. Azzarelli et al., *J. Am Chem Soc.*, 2016, **138**(26), 8221.
- [6] J. Zhao, D.T. Lee et al., *Angewandte Chemie*, 2016, **55**(42), 13224.
- [7] R. Gil-San-Millan, E. López-Maya et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(28), 23967.
- [8] S. Barua, G. Nichols, *Journal of the Homeland Defense & Security Information Analysis Center*, 2016, **3**(3), 30.
- [9] https://www.opcw.org/fileadmin/OPCW/CSP/RC-2/en/RC-2_DG.1-EN.pdf
- [10] E.J. Wallach, *Fordham International Law Journal*, 2009, **33**(3), 858.
- [11] R.J. Mathews, *Chemical and Biological Weapons*, in *Routledge Handbook of the Law of Armed Conflict*, R Liivoja, T. McCormack (Eds.), Routledge, London, 2016.