



PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO
DO AGENTE NEUROTÓXICO SOMAN UTILIZANDO δ -
FeOOH PURA E MODIFICADA COM NIÓBIO**

**LAVRAS - MG
2023**

PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO AGENTE
NEUROTÓXICO SOMAN UTILIZANDO δ -FeOOH PURA E MODIFICADA COM
NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dra. Viviane da Silva Vaiss
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Campos, Paulo Tadashi Bannai.

Avaliação teórica da adsorção e degradação do agente
neurotóxico Soman utilizando δ -FeOOH pura e modificada com
nióbio / Paulo Tadashi Bannai Campos. - 2023.

75 p.

Orientador(a): Teodorico de Castro Ramalho.

Coorientador(a): Viviane da Silva Vaiss.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. δ -FeOOH. 2. Nióbio. 3. Soman. I. Ramalho, Teodorico de
Castro. II. Vaiss, Viviane da Silva. III. Título.

PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO AGENTE
NEUROTÓXICO SOMAN UTILIZANDO δ -FeOOH PURA E MODIFICADA COM
NIÓBIO**

**THEORETICAL EVALUATION OF ADSORPTION AND DEGRADATION OF THE
NEUROTOXIC AGENT SOMAN USING PURE AND NIOBIUM-MODIFIED δ -
FeOOH**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de junho de 2023

Dr. Daniel Henriques Soares Leal - UNIFEI
Dra. Florence Pereira Novais Antunes – UFJF
Dr. Igor Saulo Santo de Oliveira – UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dra. Viviane da Silva Vaiss
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Reginaldo e Célia, por todo apoio em minhas decisões, estarem sempre dispostos a me ajudar e serem meus exemplos de vida.

A minha amada companheira Isabela, por estar presente durante toda esta trajetória, seja nos momentos bons ou ruins, sempre me apoiando e dividindo experiências. Amo você.

Ao meu irmão Leonardo, sua esposa e filha, Tati e Miranda, pela visão de mundo, apoio e motivação.

Aos companheiros de casa Giulia, Fernando e Bruno, por toda amizade, vivências e por terem me aturado neste momento que não foi nada fácil. Torço muito pelo sucesso de vocês, independente do rumo que optarem por seguir.

Aos meus sogros, Ivonete e Toninho, por me apoiarem e me acolherem sempre com muito carinho.

Aos meus gatinhos queridos, Shakespirito e Pipinha, e também ao Floquinho, Maria, Brisa e Kiara por tornarem a vida mais leve e divertida.

Ao restaurante Ceres e todos seus funcionários por toda experiência, amizade, por me acolherem nos momentos de dificuldade e por toda comida deliciosa.

Aos irmãos da República Tipo1bar por toda união, apoio, risadas, estresses e experiências.

Aos queridos amigos de Bragança e de Lavras, cada um de vocês tiveram um papel essencial nessa jornada.

Aos companheiros do laboratório Era do Gelo, por toda troca de vivências e conhecimento, apoio e colaboração.

Ao Prof. Dr. Teodorico, Dra. Viviane e Dra. Mariana por toda amizade, orientação, aprendizado, ajuda e compreensão. Admiro muito vocês.

Ao departamento de química (DQI), ao Programa de Pós Graduação em Agroquímica (PPGAQ) e a Universidade Federal de Lavras (UFLA) pela oportunidade de crescimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

RESUMO

A adsorção e degradação da molécula de Soman (Pinacolil metilfosfonofluoridato, $C_7H_{16}FO_2P$) foi investigada utilizando as superfícies (001) de δ -FeOOH pura e modificada com nióbio aplicando cálculos computacionais baseados na teoria do funcional de densidade (DFT). Nós verificamos que a molécula de Soman adsorve nas superfícies pura e dopada por meio, principalmente, da interação entre o átomo de oxigênio fosforil (P=O) e grupos hidroxila da superfície. A degradação da molécula de Soman sobre as superfícies (001) de δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH foram avaliadas por meio das análises da energia eletrônica da reação e cinética. Através do estudo do caminho de reação, foi encontrado apenas um estado de transição para ambas as superfícies, o que corresponde a um estiramento máximo do grupo F-P=O da molécula de Soman e a quebra de ligação do grupo hidroxila ligado ao Fe/Nb. A energia de ativação encontrada foi de 16,58 e 8,8 kcal/mol para superfície pura e dopada, respectivamente. Os produtos obtidos foram identificados e caracterizados teoricamente. Ambas as superfícies, δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001), demonstraram grande potencial na adsorção e degradação do agente neurotóxico Soman, contudo a presença de Nb pode favorecer o processo.

Palavras-chave: δ -FeOOH. Nióbio. Agentes de Guerra Química. Soman. DFT.

ABSTRACT

The adsorption and degradation of the Soman molecule (Pinacolyl methylphosphonofluoridate, $C_7H_{16}FO_2P$) was investigated using the pure and Nb-doped δ -FeOOH (001) surfaces with density functional theory (DFT) calculations. We verified the Soman molecule adsorbs on pure and doped surface due to interaction, mainly, between phosphoryl oxygen (P=O) and hydroxyl groups from surface. The degradation of the Soman molecule on the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces was evaluated by analysis of electronic energy and kinetics. By the theoretical calculations of the reaction path, was identified only one transition state for both surfaces, corresponding to a maximum stretch of F-P=O group from Soman molecule and the bond breaking of the hydroxyl group bonded to Fe/Nb. The activation energy found is 16.58 and 8.80 kcal/mol to pure and doped surface, respectively. The products were identified and characterized theoretically. Both δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces show great potential to adsorb and degrade the Soman neurotoxic agent, however the presence of Nb can favor the process.

Keywords: δ -FeOOH. Niobium. Chemical Warfare Agents. Soman. DFT.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	8
1.	INTRODUÇÃO	8
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	Contexto histórico e utilizações	9
2.1.1	Agentes de guerra química	12
2.1.2	Agentes neurotóxicos	13
2.1.3	Soman	15
2.2	Catálise heterogênea	18
2.3	Óxidos e oxihidróxidos de ferro	18
2.3.1	Ferroxita (δ-FeOOH)	20
2.3.2	Propriedades e aplicações	21
2.4	Catalisadores a base de δ-FeOOH modificadas com nióbio	22
2.5	Fundamentação teórica	23
2.5.1	Teoria do funcional de densidade e a equação de Kohn-Sham	24
2.5.2	Termo de troca e correlação	26
2.5.3	Correção de Hubbard	28
2.5.4	Interações de dispersão	29
2.6	Química computacional aplicada ao estado sólido	29
2.6.1	Rede recíproca e Zona de Brillouin	31
2.6.2	Teorema de Bloch	32
2.7	Aproximação do pseudopotencial e PAW	33
2.8	Caminho de reação e método NEB	34
2.9	Análise de cargas de Bader	36
	REFERÊNCIAS	38
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO	45
	The High Potential of the Pure and Nb-Doped δ-FeOOH (001) Surface in the Adsorption and Degradation of a Neurotoxic Agent...	46
	Supplementary Material	67
	ANEXOS – Formação complementar	73

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

As armas químicas começaram a ganhar destaque militar com o início da Primeira Guerra Mundial. Em 1915, a Alemanha utilizou gás cloro para atacar tropas aliadas na Bélgica, resultando em 15000 vítimas, sendo 5000 fatais (SILVA *et al.*, 2012). Contudo, foi durante a Segunda Guerra Mundial que surgiu uma nova classe de compostos, os extremamente tóxicos e letais Agentes de Nervos (NA). Eles não foram utilizados durante a guerra, mas foram desenvolvidas e produzidas diferentes variantes, sendo as mais famosas os agentes Tabun, Sarin, Soman e VX (HOLSTEGE; KIRK; SIDELL, 1997).

Os Agentes de Nervos são compostos baseados em organofosforados que atuam inibindo a enzima acetilcolinesterase, levando as vítimas a terem contrações involuntárias, paradas respiratórias e cardíacas, e por fim, o óbito (MOTA *et al.*, 2012). Devido ao baixo custo e fácil manufatura, os NA, infelizmente, tem chamado atenção para o uso em ataques terroristas (CASTRO, 2001).

No século XX, por exemplo, há registros da utilização desses agentes na guerra entre Irã e Iraque (ALVIM *et al.*, 2014), ataques terroristas no Japão em 1994 (MORITA *et al.* 1995) e 1995 (OKUMURA *et al.*, 1996). Apesar de as armas químicas serem proibidas desde 1997, com a criação da Organização para Proibição de Armas Químicas, mediante acordo envolvendo mais de 170 países (VAISS, 2011), ainda mais recentemente tem-se o uso confirmado de NA durante o período entre 2013 e 2017 na guerra civil da Síria (ALJAZEERA, 2021), no assassinato do meio irmão de Kim Jong-un em 2017 (AFP, 2017), e também, na tentativa de assassinato do ex-oficial da inteligência russa Sergei Skripal, e de sua filha Yulia em 2018 (CHENG, 2018).

Sendo assim, medidas protetivas são necessárias. A máscara de gás e os abrigos especiais constituem a primeira linha de defesa contra Agentes de Nervos, sendo que esses dispositivos necessitam de filtros eficientes, capazes de filtrar e degradar esses compostos. Vale ressaltar que, majoritariamente, os filtros são constituídos de óxidos metálicos (CONSTANZI; MACHADO; MITCHELL, 2018).

Dentre a aplicação de óxidos metálicos para a degradação de NA, carecem pesquisas a respeito da utilização de óxidos e oxihidróxidos de ferro. Devido à abundância, facilidade de síntese, propriedades físicas, químicas, elétricas, magnéticas e morfológicas, os materiais baseados em ferro já são aplicados em diversas outras áreas (ZHAO *et al.*, 2009).

Contudo, dentre os óxidos e oxihidróxidos disponíveis, a ferroxita (δ -FeOOH), apesar de seu grande potencial na área de catálise (LACERDA, 2020), ainda não possui muitos estudos em comparação aos outros minerais.

A ferroxita é o único oxihidróxido de ferro a apresentar comportamento ferromagnético, e, segundo Cornell e Schwertmann (2004), os grupos -OOH e OO^- podem estar em abundância na superfície do material, o que confere à ferroxita caráter anfótero.

Além disso, a δ -FeOOH conta com a presença de grupos hidroxilas na sua superfície, permitindo a utilização desse material como catalisador heterogêneo, aplicado como adsorvente seletivo e para conversão de compostos orgânicos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004), tais como os agentes neurotóxicos.

Uma das formas de potencializar as características da δ -FeOOH é a dopagem com outros metais. São encontrados em literatura a modificação com diferentes metais (NISHIDA et al., 2018). Dentre os metais, destaca-se o nióbio, pois pode melhorar significativamente o desempenho do material (REZENDE et al., 2012), bem como sua estabilidade (SILVA et al., 2011).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a adsorção e degradação do Agente Neurotóxico Soman utilizando a superfície de δ -FeOOH (001) pura e modificada com nióbio, por meio de cálculos computacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contexto histórico e utilizações

Durante a Primeira Guerra Mundial (I GM) as armas químicas começaram a ganhar relevância, pois em 1915 a Alemanha atacou tropas aliadas na Bélgica utilizando gás cloro, resultando em 15000 vítimas, sendo 5000 fatais (SILVA *et al.*, 2012). A partir de então, o período foi marcado pelo desenvolvimento de técnicas ofensivas e defensivas de ambos os lados, o que levou ao uso militar de novos compostos, como o fosgênio, o difosgênio, o cianeto de hidrogênio, o cloreto de cianogênio e o gás mostarda (SILVA, 2012).

Já no período da Segunda Guerra Mundial há somente um relato de uso de agentes químicos, sendo o ocorrido um incidente não planejado. Em 1943, o porto de Bari, na Itália, sofreu um bombardeio alemão, atingindo o navio norte americano SS John Harvey, que estava ancorado contendo uma carga de munições com o agente mostarda, gerando vapores tóxicos. Entre as tripulações do navio atingido e dos demais ancorados, foram registradas 617 vítimas (SIDELL; TAKAFUJI; FRANZ, 1997).

Apesar de não serem utilizados de forma expressiva, o período foi marcado pelo forte desenvolvimento de novos agentes. Surge, então, a classe dos agentes neurotóxicos, também conhecidos como “agentes de nervos” (do inglês Nerve Agents – NA), que foram desenvolvidos e estocados pela Alemanha (HOLSTEGE; KIRK; SIDELL, 1997).

Entretanto, o primeiro uso de NA foi registrado somente em 1988 quando o Iraque utilizou o agente neurotóxico Sarin contra os Curdos, na guerra entre Irã e Iraque (ALVIM *et al.*, 2014). Em 1994, a seita Aum Shinrikyo realizou um ataque terrorista em Matsumoto, no Japão, utilizando Sarin contra civis, levando à intoxicação de mais de 200 pessoas e 7 óbitos (MORITA *et al.*, 1995). A mesma seita realizou outro ataque no metrô de Tóquio, em 1995, o que provocou 5000 vítimas, sendo 12 fatais imediatamente e diversas outras ao longo dos anos (OKUMURA *et al.*, 1996).

Na tabela 1, é possível ver um resumo dos principais fatos históricos sobre o uso de armas químicas durante o século XX.

Tabela 1 - Fatos históricos da utilização de armas químicas durante o século XX.

Data	Fato histórico
1915-1918	Uso de armas químicas durante I GM
1935	Itália usa gás mostarda na Líbia e na Etiópia
1936	O químico alemão Schrader sintetiza o agente neurotóxico tabun
1937	Schrader e colaboradores sintetizam o agente neurotóxico sarin
1939	Japão utiliza gás mostarda contra a China
1940-1945	Alemanha emprega variante do cianeto de hidrogênio, Zyklon B, em câmaras de gás
1942	Alemanha dá início a produção industrial de NA's
1944	Químico alemão Richard Kuhn sintetiza o agente neurotóxico soman
1950's	Agente neurotóxico VX é sintetizado na Inglaterra por Ranajit Ghosh
1984-1986	Confirmado o uso de NA's por parte do Iraque no ataque contra o Irã
1988	Confirmado o uso de armas químicas por parte do Iraque na repressão contra o povo curdo
1994	Ataque terrorista em Matsumoto, Japão, pela seita Aum Shinrikyo utilizando Sarin
1994/5	Tentativas de assassinato utilizando VX em Osaka, Japão, por membros da seita Aum Shinrikyo
1995	Ataque terrorista no metro de Tóquio pela seita Aum Shinrikyo, utilizando sarin

Fonte: Adaptado de (DELFINO; RIBEIRO; FIGUEROA-VILLAR, 2009).

Além dos fatos apresentados, em 1996, o governo dos Estados Unidos reconheceu que suas tropas poderiam ter sido contaminadas com Sarin durante a guerra do Golfo, em 1991 (HOLSTEGE; KIRK; SIDELL, 1997).

Visto o baixo custo e a fácil manufatura, as armas químicas passaram do âmbito estritamente militar para o interesse de organizações terroristas (CASTRO, 2001). Com isso, se faz necessário o estudo sobre armas químicas, bem como formas de defesa e minimização de seus impactos e efeitos sobre a população.

2.1.1 Agentes de guerra química

Os agentes de guerra química (do inglês *Chemical Warfare Agents*, CWA), de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), são substâncias empregadas com finalidades danosas, pois causam efeitos tóxicos aos seres humanos, animais e/ou plantas (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1970).

Aliado às armas biológicas e nucleares, as armas químicas são vistas como uma das formas mais letais de atividade bélica, apesar de serem proibidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) (SILVA *et al.*, 2012).

Os agentes de guerra química podem ser classificados de acordo com sua ação fisiológica e persistência no ambiente, sendo geralmente subdivididos em cinco classes (DELFINO; RIBEIRO; FIGUEROA-VILLAR, 2009):

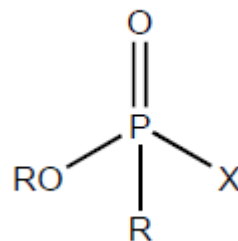
- (i) **Agentes Vesicantes** – Compostos que em contato com a pele e/ou mucosas geram desde irritação e bolhas cutâneas até fortes queimaduras. A substância mais conhecida desse grupo é o gás mostarda ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{NR}$).
- (ii) **Agentes de ação pulmonar** – São compostos que atacam o trato respiratório, causando asfixia. São exemplos dessa classe o gás cloro (Cl_2) e o fosgênio (COCl_2).
- (iii) **Cianetos** – Substâncias que liberam íons cianeto no organismo, conseqüentemente, inibem o citocromo *c oxidase*, levando a hipóxia. Exemplos de cianetos são o cloreto de cianogênio e o cianeto de hidrogênio.
- (iv) **Agentes incapacitantes** – São aqueles que produzem efeitos físicos ou mentais, impedindo as vítimas de realizar suas tarefas. Exemplos dessa classe são os gases lacrimogêneos (bromoacetona, cloroacetofenona, etc), gases que provocam vômitos (CCl_3NO_2) e compostos psicoativos com efeitos anticolinérgicos (3-quinuclidinil benzilato).
- (v) **Agentes neurotóxicos** – conhecidos também como agente de nervos (NAs), atuam colapsando o sistema nervoso central (SNC) por meio da inibição da enzima acetilcolinesterase. Os compostos dessa classe são baseados em organofosforados, sendo seus principais representantes o Tabun, o Sarin, o Soman e o VX.

Dentre os diferentes tipos de agentes de guerra química, destaca-se os agentes neurotóxicos, também conhecidos como CWA organofosforados. Essa maior relevância se dá devido ao alto grau de toxicidade.

2.1.2 Agentes neurotóxicos

Agentes neurotóxicos são compostos organofosforados (OP) extremamente tóxicos. Todo OP que atua como agente neurotóxico segue uma estrutura padrão: sendo um átomo de fósforo quiral ligado a um átomo de oxigênio, a um grupo abandonador “X”, um grupo R e um grupo OR (ALVIM *et al.*, 2014) o que pode ser visto na figura 1.

Figura 1 - Estrutura genérica de um NA.



Fonte: do autor.

O primeiro NA foi sintetizado em 1936 por Gerhard Schrader na empresa química alemã IG Farben. O composto sintetizado, conhecido como Tabun ou GA (figura 2), foi fruto de uma pesquisa para o desenvolvimento de pesticidas mais potentes. No entanto, o efeito toxicológico logo ficou evidente, Schrader após uma exposição acidental em pequena quantidade, vivenciou sintomas graves como falta de ar e miose (TUCKER, 2007).

Com isso, a empresa IG Farben reportou o descobrimento do Tabun para o ministério de guerra alemão, levando ao início do programa de armas químicas, que tinha como objetivo o desenvolvimento de novos agentes neurotóxicos. (TUCKER, 2007).

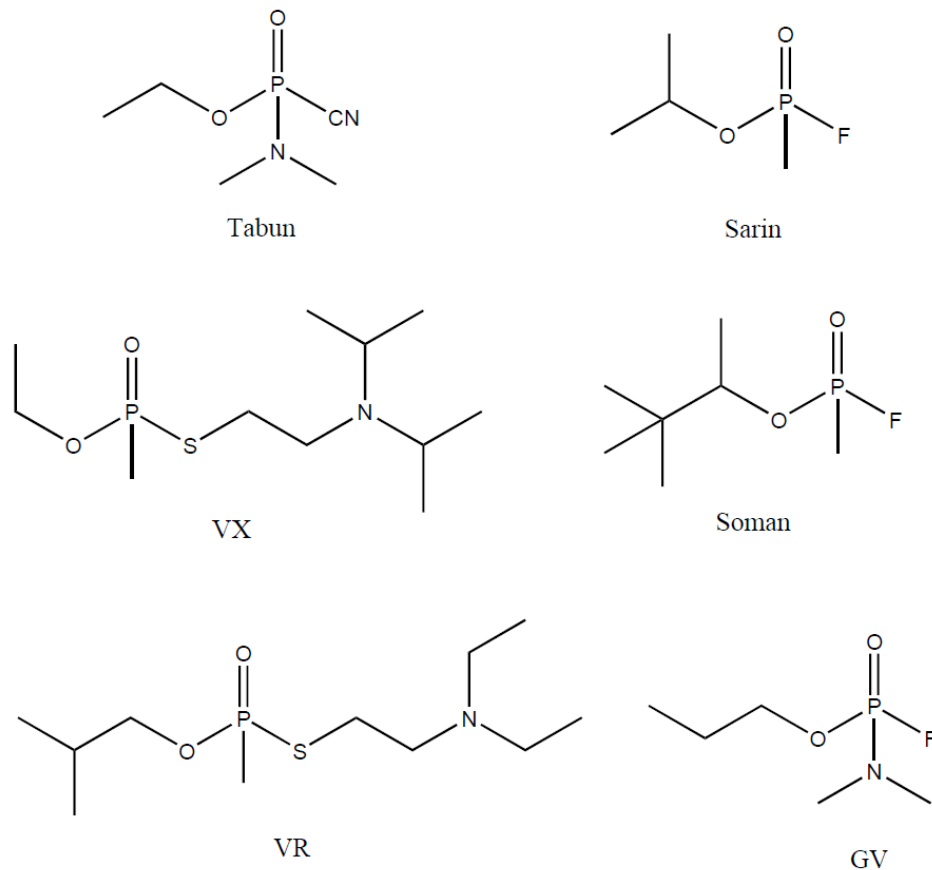
Então, no ano de 1938, o programa desenvolveu o agente Sarin (figura 2), conhecido também por GB, sintetizado também por Schrader. Mais tarde, em 1944, Richard Kuhn em conjunto com Konrad Henkel sintetizou e testou o Soman (figura 2), GD, um agente neurotóxico muito mais potente que o Sarin, quando em contato com a pele (LUKEY; ROMANO Jr.; SALEM, 2007). Vale ressaltar que os agentes neurotóxicos sintetizados na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, ficaram conhecidos como agentes “G”.

Após a II GM, outros agentes neurotóxicos foram sintetizados durante o período de Guerra Fria, tanto no bloco ocidental como na União Soviética. Esses novos agentes foram batizados como agentes “V”, em homenagem à vitória da guerra das forças aliadas. O primeiro desses agentes, conhecido como VX (figura 2), foi sintetizado em 1952 no Reino Unido pelo químico Ranajit Ghosh. O VX é significativamente mais potente do que o Sarin e o Soman,

então, ele foi repassado para os Estados Unidos e para o Canadá para um desenvolvimento adicional (CONSTANZI; MACHADO; MITCHELL, 2018).

Posteriormente, a União Soviética começou o desenvolvimento de compostos similares aos agentes V, por exemplo, o VR (figura 2), que é conhecido como o VX russo. Enquanto isso, os Estados Unidos desenvolveram uma nova geração de compostos, os agentes de volatilidade intermediária (IVA), sendo o GV (figura 2) um exemplo dessa geração (PITSCHMANN, 2014).

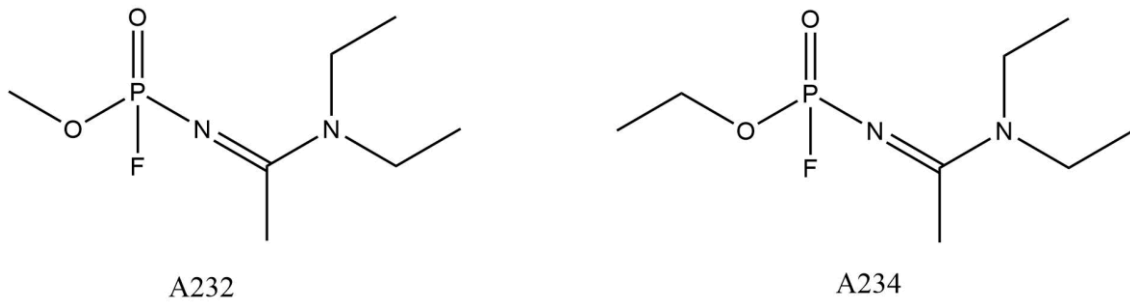
Figura 2 - Estrutura dos principais agentes de nervos.



Fonte: adaptado de (CONSTANZI; MACHADO; MITCHELL, 2018).

No final da Guerra Fria, surgiu uma nova classe de NA, conhecidos como agentes Novichok, desenvolvidos pela União Soviética. Essa descoberta só ocorreu devido à exposição de informações do desertor soviético Vil Mirzayanov. O cientista russo revelou também algumas estruturas químicas dos compostos desenvolvidos, algumas delas são o A232 e A234, conhecidos também por Novichok 5 e Novichok 7, respectivamente (VÁSÁRHELVI; FÖLDI, 2007). As estruturas destes compostos podem ser vistas na figura 3.

Figura 3 - Estrutura dos agentes Novichok.



Fonte: adaptado de (CONSTANZI; MACHADO; MITCHELL, 2018).

Além das utilizações de armas químicas discutidas na seção 2.1, existem confirmações de uso recente de agentes neurotóxicos. Entre os anos de 2013 e 2017, o Sarin foi utilizado em uma série de ataques químicos na guerra civil da Síria (ALJAZEERA, 2021). Em fevereiro de 2017, o VX foi utilizado para assassinar Kim Jong-nam, meio irmão de Kim Jong-un, no aeroporto de Kuala Lumpur (AFP, 2017). Ainda mais, em 2018, os agentes Novichok foram utilizados na tentativa de assassinato do ex-oficial da inteligência russa Sergei Skripal, e de sua filha Yulia (CHENG, 2018).

2.1.3 Soman

O Soman, GD, foi o terceiro agente neurotóxico a ser produzido, sendo sintetizado em 1944 pelos cientistas Richard Kuhn e Konrad Henkel na Alemanha. Sua produção não ocorreu em larga escala, já que sua descoberta se deu próximo ao final da guerra (SILVA *et al.*, 2012).

Em temperatura ambiente, o GD é um líquido volátil, e apenas alguns miligramas são suficientes para ser letal. Mais detalhes podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2 - Doses letais dos principais agentes neurotóxicos.

Agente Neurotóxico	LC ₅₀ * por inalação (mg.min ⁻¹ .m ⁻³)	LD ₅₀ ** por contato com a pele (mg.kg ⁻¹)
Tabun	400	1000
Sarin	100	1700
Soman	50	350
VX	10	6 a 10

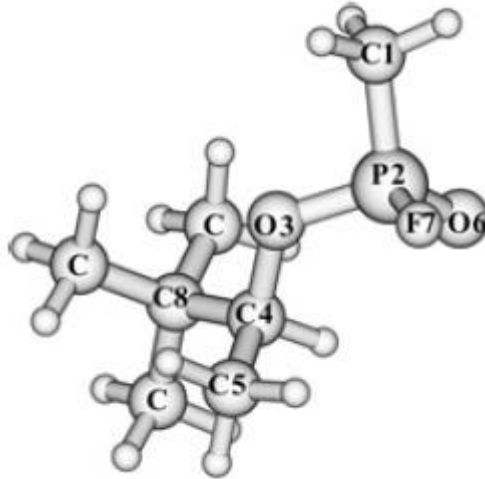
Legenda: * LC₅₀ (Lethal Concentrations 50%) é a concentração de agente neurotóxico letal para 50% dos seres vivos expostos via inalação.

** LD₅₀, (Lethal Dosis 50%) quantidade de agente neurotóxico letal para 50% dos seres vivos expostos por via cutânea.

Fonte: Adaptado de (ALVIM *et al.*, 2014).

Kackzmarek *et al.* (2004) determinou, por meio de simulações computacionais, a conformação mais estável da molécula de Soman, o qual pode ser visto na figura 4.

Figura 4 - Estrutura do confôrmero mais estável de Soman.



Fonte: (KACZMAREK *et al.*, 2004).

Devido aos grupos ligados ao átomo de fósforo, o GD apresenta características diferentes de seus pares. A tabela 3 mostra diferentes propriedades físico-químicas dos agentes neurotóxicos sintetizados durante a Segunda Guerra Mundial.

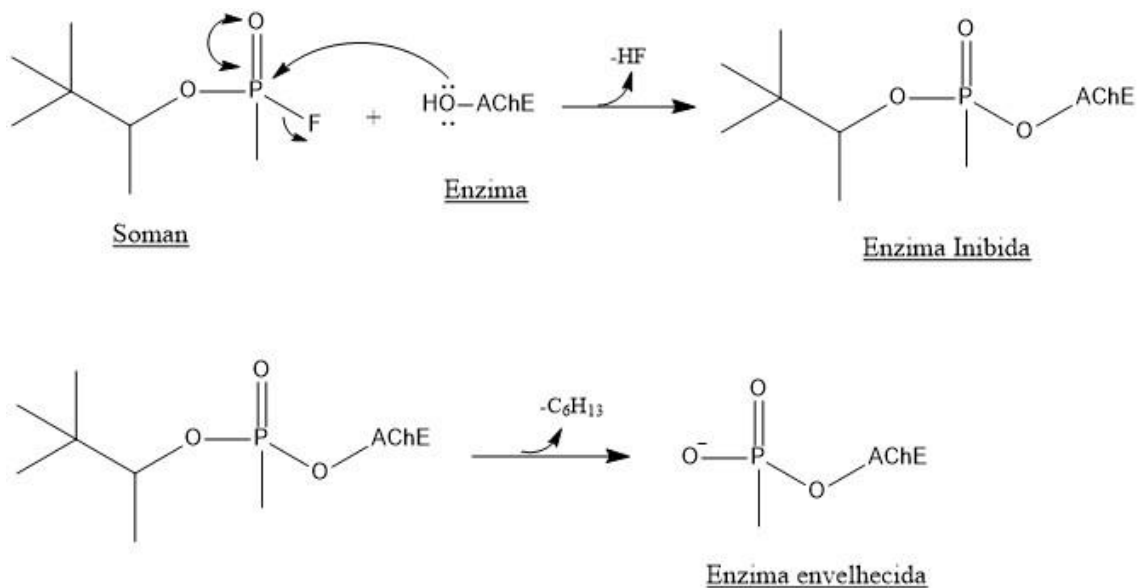
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas de agentes neurotóxicos.

Propriedade	Tabun	Sarin	Soman	VX
Massa Molecular	162,1	140,1	182,2	267,4
Densidade a 25°C (g/cm ³)	1,073	1,089	1,022	1,008
Temperatura de Ebulição (°C)	247	147	167	300
Temperatura de Fusão (°C)	-50	-56	-42	< -39
Pressão de vapor a 25°C (mm Hg)	0,07	2,9	0,3	0,0007
Volatilidade a 25°C (mg/m ³)	610	22 000	3 900	10
Solubilidade em água a 25°C (%)	10	∞	2	3

Fonte: adaptado de (CONSTANZI; MACHADO; MITCHELL, 2018).

O GD, bem como os outros NA, atua na inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), que por sua vez tem um papel crucial na propagação de impulsos nervosos, atuando na hidrólise do neurotransmissor acetilcolina (ACh) (MOTA *et al.*, 2012). A inibição de AChE leva ao aumento de concentração de ACh nas junções neuromusculares, resultando em contrações musculares involuntárias, conseqüentemente, causando paradas cardíacas e respiratórias, o que pode levar a morte em poucos minutos (Balali-Mood; Abdollahi, 2014). Um esquema do mecanismo de inibição de AChE pode ser visto a seguir na figura 5:

Figura 5 - Mecanismo de inibição da AChE pelo agente neurotóxico Soman.



Fonte: Adaptado de (RAMALHO, 2016; CASTRO, 2017).

Devido ao grande potencial letal dos agentes de nervos, pesquisas para defesa contra esses compostos são necessários. A primeira e mais importante linha de defesa contra agentes químicos incluem a proteção individual e coletiva. Para a proteção individual, tem-se máscaras de gás e roupas de proteção, e, para proteção coletiva equipamentos para veículos e abrigos fixos ou móveis (TSYSHEVSKY *et al.*, 2021).

Os abrigos e as máscaras de gás devem conter filtros eficientes para conter vapores e partículas tóxicas. Frequentemente são utilizados óxidos metálicos nos filtros para a degradação de toxinas (TSYSHEVSKY *et al.*, 2021).

Apesar dos estudos reportados em literatura para remediação de agentes neurotóxicos, ainda há muito o que ser estudado.

2.2 Catálise heterogênea

Devido à alta toxicidade e a proibição mundial de produção e armazenamento, poucos são os trabalhos experimentais envolvendo agentes neurotóxicos encontrados em literatura (LIU *et al.*, 2023b; LI *et al.*, 2021a). De modo geral, são encontrados trabalhos envolvendo simulações computacionais e/ou trabalhos experimentais com agentes simulantes (JEON *et al.*, 2020; EMELIANOVA *et al.*, 2023)

Vaiss e colaboradores (2011) estudaram a degradação do agente Sarin utilizando a brucita (hidróxido de magnésio), por meio de simulações computacionais baseadas na teoria do funcional de densidade (DFT). Em seus resultados, foi verificado um grande potencial no uso do mineral para degradação do agente, visto que os cálculos mostraram um favorecimento termodinâmico para a reação proposta.

Neste mesmo contexto, Claudot *et al.* (2021), utilizando cálculos computacionais, estudaram a adsorção de Sarin e agentes simulantes sobre a superfície de grafeno puro e modificado com metais. Em seus resultados, verificou-se que os sistemas contendo cromo, molibdênio e vanádio possuem alta afinidade com os compostos estudados.

Ainda mais, Tsyshevsky *et al.* (2021) estudaram a degradação dos agentes de nervos, por meio de simulações computacionais, sobre a superfície do rutilo e anatásio, que são diferentes fases do dióxido de titânio. Em seus estudos, concluiu-se que ambas as fases adsorvem prontamente NA, entretanto, a conversão do agente em um composto não tóxico seria complicada dadas as elevadas energias de ativação para as reações.

Vários são os trabalhos descritos em literatura, porém, faltam estudos envolvendo materiais baseados em ferro para tal finalidade. Os óxidos e oxihidróxidos de ferro são de ampla disponibilidade natural, e também, possuem diversas propriedades interessantes para o emprego como catalisadores.

2.3 Óxidos e oxihidróxidos de ferro

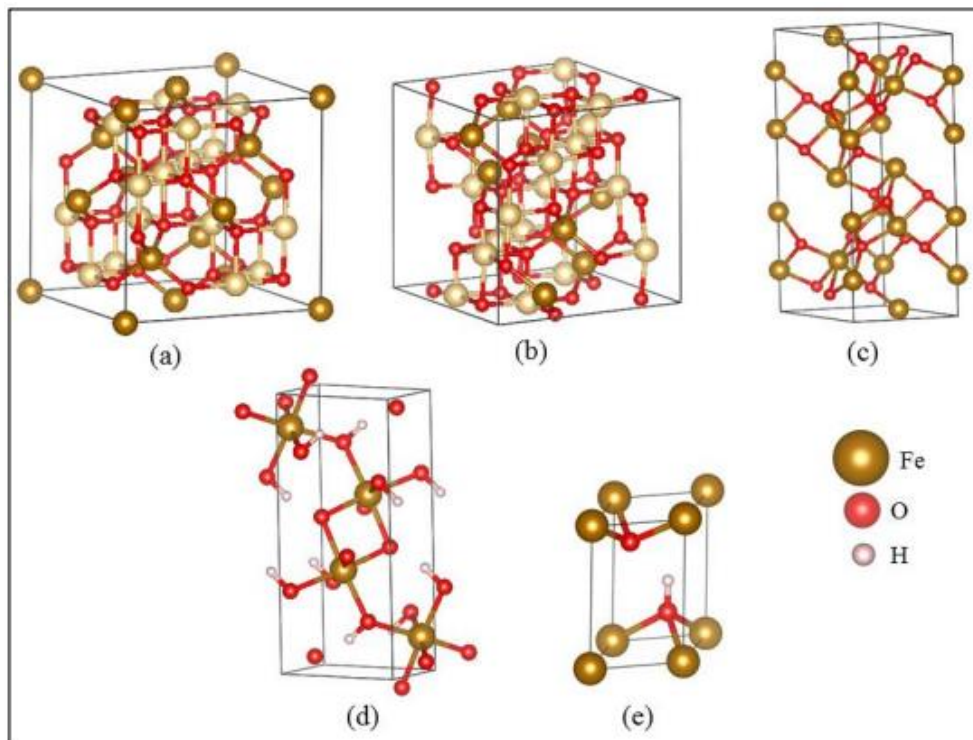
Os óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural presentes em grandes quantidades na crosta terrestre. Devido as suas propriedades magnéticas, elétricas, morfológicas, físicas e químicas, além da facilidade de síntese em laboratório, os óxidos de ferro podem ser aplicados em diferentes áreas (ZHAO *et al.*, 2009).

O íon ferro pode assumir diferentes estados de oxidação, sendo os mais comuns o íon férrico (Fe^{3+}) e o íon ferroso (Fe^{2+}) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004). Com isso, há uma diversidade de compostos dentro desta classe, os óxidos de ferro mais comuns incluem a

hematita (α -Fe₂O₃), a magnetita (Fe₃O₄), a maghemita (γ -Fe₂O₃), e entre os oxihidróxidos tem-se a goethita (α -FeOOH) e a ferroxita (δ -FeOOH). As estruturas dos principais óxidos e oxihidróxidos de ferro podem ser vistas na figura 6.

A unidade básica estrutural de óxidos de íon férrico é um octaedro, em que cada átomo de ferro está rodeado por 6 átomos de oxigênio ou por uma combinação de O e OH. Então, as fases diferem-se pela organização dos átomos no grupo Fe(O,OH)₆ que pode ocorrer em um arranjo hexagonal compacto (hcp), como a goethita e a hematita, ou cúbico compacto (ccp), como a magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004).

Figura 6 - Estrutura dos principais óxidos e oxihidróxidos de ferro.



Legenda: Estrutura da (a) magnetita (Fe₃O₄), (b) maghemita (Fe₂O₃), (c) hematita (α -Fe₂O₃), (d) goethita (α -FeOOH), e (e) ferroxita (δ -FeOOH). As bolas e os traços representam átomos e ligações, respectivamente.

Fonte: adaptado de (PIRES *et al.*, 2017).

Os óxidos e oxihidróxidos de ferro possuem diversas aplicações relatadas na literatura, como a degradação de poluentes orgânicos em águas residuais. Esse processo se dá por meio da geração de radicais hidroxila, que são capazes de promover a degradação dos contaminantes em substâncias menos tóxicas, e até mesmo a mineralização (degradação completa). São os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que incluem as reações do tipo Fenton (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012) e a Fotocatálise (PANG *et al.*, 2016).

Outra aplicação importante é a produção de hidrogênio como combustível limpo, que ocorre da reforma catalítica de hidrocarbonetos e álcoois (DOLGYKH *et al.*, 2015). Além das aplicações citadas, tem-se também o uso para a síntese e transformação de diversos compostos orgânicos por meio de oxidação, desidrogenação, isomerização e outros processos químicos (ZHOU; HE & HUANG, 2013). Sendo um exemplo importante a síntese de Fischer-Tropsch, este é um método catalítico utilizado para a produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese (LIU *et al.*, 2015a).

Em consequência ao baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade e comportamento químico redox do elemento ferro, seus óxidos são atraentes opções para aplicação em processos catalíticos heterogêneos (AREDES; KLEIN; PAWLIK, 2012). Dentre os óxidos de ferro disponíveis, a ferroxita (δ -FeOOH) apresenta propriedades interessantes para aplicações tecnológicas e catalíticas, porém ainda não recebe tanta a atenção como outros óxidos (TAVARES *et al.*, 2020).

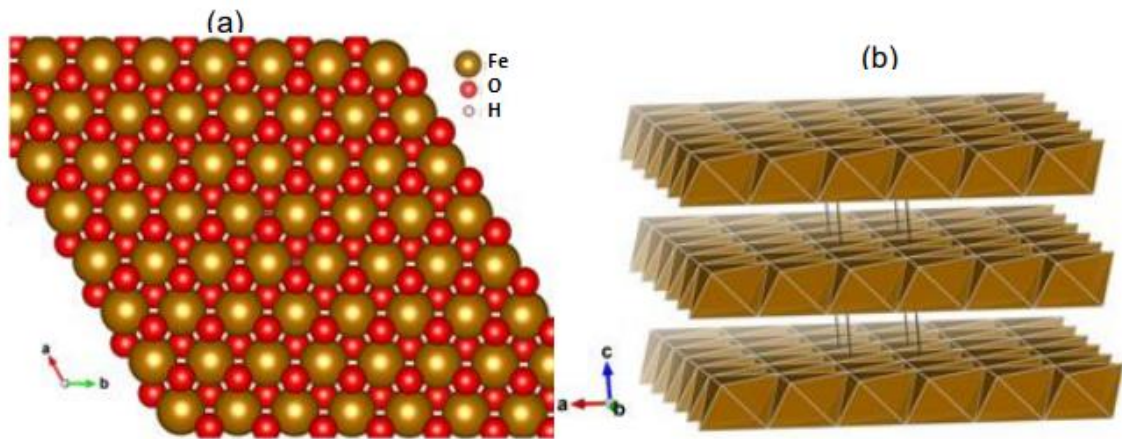
2.3.1 Ferroxita (δ -FeOOH)

A δ '-FeOOH é um mineral classificado como oxihidróxido de ferro raro, possui propriedades termodinâmicas e magnéticas interessantes, mas ainda pouco exploradas. O mineral se caracteriza por um grão fino, avermelhado e de baixa cristalinidade, entretanto, amostras mais cristalinas podem ser sintetizadas em laboratório. Sua forma sintética, δ -FeOOH, também é nomeada de ferroxita por muitos autores (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004).

Devido à baixa cristalinidade, sua caracterização estrutural é de difícil elaboração. A estrutura descrita em literatura é semelhante à da hematita, sendo baseada em uma rede hexagonal compacta (PATRAT *et al.*, 1983), como mostra a figura 7. Os padrões de DRX (Difratometria de Raios X) apresentam 4 picos de Bragg característicos, tanto para δ '-FeOOH quanto para δ -FeOOH, sendo os valores em torno de 2,55; 2,23; 1,70 e 1,47 Å (CARLSON; SCHWERTMANN, 1980).

Drits e colaboradores (1993) propuseram um modelo cristalino para a δ -FeOOH, com coordenadas atômicas definidas. Uma célula menor é descrita como trigonal (com grupo espacial P3ml, $a = 0,295$ nm e $c = 0,456$ nm) e sua rede é constituída por camadas hexagonais aniônicas, em que os átomos de ferro ocupam metade dos interstícios octaédricos. Sestu *et al.* (2015), por meio de análises de DRX obteve resultados muito próximos ao proposto por Drits (1993), apresentando padrões de difração quase coincidentes, validando o modelo proposto.

Figura 7 - Estrutura cristalina da ferroxita.



Legenda: Estrutura cristalina da Ferroxita representada como (a) rede hexagonal compacta (hcp) e (b) camadas formadas por octaedros com bordas compartilhadas.

Fonte: (Lacerda, 2020).

2.3.2 Propriedades e aplicações

A ferroxita é o único oxihidróxido de ferro a apresentar comportamento ferromagnético. Koch *et al.* (1995) verificaram que a presença de dois sítios octaédricos ocupados de forma desigual na estrutura, induz a magnetização espontânea a temperatura ambiente. Conseqüentemente, a δ -FeOOH é um potencial material para a construção de dispositivos spintrônicos, estes são utilizados, principalmente, no aprimoramento de tecnologias computacionais (LACERDA, 2020).

Devido as suas propriedades magnéticas, este material também pode ser aplicado em áreas medicinais (LI *et al.*, 2020b; WU *et al.*, 2020). Além disso, Correa *et al.* (2015) estudaram, de forma experimental e computacional, as propriedades de compósitos híbridos de Polimetilmetacrilato (PMMA) e δ -FeOOH visando aplicações biomédicas futuras.

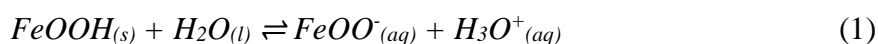
Majzalan *et al.* (2008) estudaram as propriedades termodinâmicas da ferroxita. Neste estudo, as entalpias de formação foram medidas por calorimetria em solução ácida, e a entropia da fase δ foi relatada pela primeira vez em literatura. A Energia padrão de Gibbs calculada foi igual a $478,1 \pm 2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

A δ -FeOOH tem sido aplicada na remoção de poluentes orgânicos em água (TAVARES *et al.*, 2018), e estudada como catalisador para oxidação de corantes modelos, azul de metileno e índigo-carmim, via reações do tipo fenton (PINTO *et al.*, 2012).

Ainda mais, Pereira *et al.* (2011) utilizaram a ferroxita como fotocatalisador na produção de hidrogênio a partir da água. A δ -FeOOH possui um intervalo de banda pequeno o

suficiente para absorver luz visível e grande o bastante para promover a quebra da molécula de água (PEREIRA *et al.*, 2011).

Além das características já apresentadas, os oxihidróxidos de ferro existem em equilíbrio com sua base conjugada, como mostra a equação 1. Segundo Cornell e Schwertmann (2004), os grupos -OOH e OO^- podem estar em abundância na superfície do material, o que confere à ferroxita propriedades bifuncionais, ou seja, propriedades ácidas e básicas.



A área superficial da ferroxita sintética varia de 20 - 300 m^2g^{-1} , dependendo do tamanho dos cristais sintetizados. Além disso, exibe porosidade interpartículas, e conta com a presença de grupos hidroxilas na sua superfície, permitindo a utilização desse material como catalisador heterogêneo, aplicado como adsorvente seletivo e para conversão de compostos orgânicos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004), tais como os agentes neurotóxicos.

Os estudos sobre as propriedades e atividade de catalisadores podem ser impulsionados quando aliados aos resultados da química computacional, possibilitando uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas e viabilizando o estudo de suas interações com armas químicas de forma segura e acurada.

2.4 Catalisadores a base de δ -FeOOH modificadas com nióbio

Com o avanço dos métodos de síntese, foi possível a produção de δ -FeOOH dopadas com diferentes metais de transição, por exemplo, Cu, Mn, Zn, Ni e Nb (NISHIDA *et al.*, 2018). Dentre os metais citados, vale destacar o nióbio, visto que aproximadamente 98% dos depósitos em operação são pertencentes ao Brasil, seguidos por Canadá e Austrália, sendo que a maior jazida em operação está localizada na cidade de Araxá, Minas Gerais (CHAVES, 2019; YANG, WANG, GU, 2023).

A dopagem de compostos a base de ferro modificados com nióbio pode melhorar significativamente o desempenho do material (REZENDE *et al.*, 2012), bem como sua estabilidade (SILVA *et al.*, 2011). Oliveira e colaboradores (2009) demonstraram, por meio de estudos computacionais e experimentais da fase α dos óxidos de ferro, que o nióbio aumenta a atividade catalítica e a estabilidade de catalisadores a base de óxidos de ferro.

Campos e colaboradores (2023) estudaram a reação de desidratação de xilose em furfural utilizando a δ -FeOOH modificada com nióbio. Como resultado obtiveram uma melhora na conversão de xilose igual a 290% em relação a utilização de δ -FeOOH puro.

Lima *et al.* (2020) estudaram a oxidação catalítica da anilina, utilizando δ -FeOOH puro e modificada com nióbio na presença de H_2O_2 , tendo como produto alvo o azobenzeno. O catalisador dopado além de aumentar a taxa de conversão da anilina, também aumentou a seletividade para o produto alvo.

Os estudos sobre as propriedades e atividade de materiais sólidos podem ser impulsionados quando aliados aos resultados da química computacional, possibilitando uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas e viabilizando o estudo de suas interações com armas químicas de forma segura e acurada.

2.5 Fundamentação teórica

Aliado à química teórica, a química computacional incorpora os resultados teóricos em programas computacionais, permitindo o cálculo de estruturas e propriedades de moléculas e sólidos. Com o avanço tecnológico, tornou-se uma ferramenta eficiente na busca de resultados mais precisos e confiáveis quanto à simulação de uma variedade de parâmetros químicos e correlatos (RIBEIRO; GRECA, 2003).

Atualmente, os cálculos computacionais permitem prever, de forma acurada, diversos processos químicos detalhadamente, bem como simular análises antes só realizadas de forma experimental.

A química computacional fundamenta-se em determinar a energia de sistemas químicos, tornando possível definir uma infinidade de propriedades de grande importância na química e outras áreas do conhecimento. Como, calcular com precisão a geometria, determinar estados de transição, intermediários e, enfim, descrever todo o caminho de uma reação, com elevado grau de precisão (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008).

Segundo Pires (2016), a grande vantagem da química computacional, frente à química experimental, é a não utilização de reagentes. Sendo assim, a química computacional é uma forma de ciência verde, uma vez que evita a geração de resíduos.

Podem ser definidos dois grupos para a simulação de sistemas químicos: o método clássico (mecânica clássica), em que nenhuma inclusão explícita de funções de onda é feita como mecânica molecular, e os métodos quânticos que buscam resolver a equação de Schrödinger (equação 2), direta ou indiretamente, por exemplo a Teoria do Funcional de

Densidade (DFT), o método Hartree-Fock, e os métodos semiempíricos, tais como AM1 (Austin Model1), PM3 (ParametricMethod 3), PM6 (ParametricMethod 6) e RM1 (Recife Model 1), entre outros (XAVIER, 2009). Para o presente trabalho, utilizou-se de métodos quânticos.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{r}') = E\Psi(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2)$$

Na equação 2, Ψ é a função de onda, E é a energia total, as coordenadas eletrônicas e nucleares são representadas por \vec{r} e \vec{r}' , respectivamente. \hat{H} é o Hamiltoniano, é um operador que equivale à soma de todas as contribuições energéticas do sistema (equação 3):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (3)$$

em que \hat{T}_e representa a energia cinética dos elétrons e \hat{T}_N dos núcleos, os potenciais \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{Ne} e \hat{V}_{NN} se referem a interação entre elétrons-elétrons, núcleos-elétrons e núcleos-núcleos, respectivamente.

A solução analítica da equação de Schrödinger só pode ser obtida para átomos simples, como o hidrogênio, para sistemas mais complexos aproximações são necessárias. Uma das principais aproximações ocorreu em 1927, quando Born Oppenheimer se baseou no fato de que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, conseqüentemente a velocidade de movimento dos elétrons é maior. Então, o termo de energia cinética dos núcleos passa a ser desconsiderado (PAYNE *et al.*, 1992). O Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte forma (equação 4):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (4)$$

Contudo, o problema eletrônico continua sem solução analítica para a maioria dos sistemas. Com isso, diferentes métodos, como explicitado anteriormente nesta seção, foram desenvolvidos para contornar tais problemas.

2.5.1 Teoria do funcional de densidade e a equação de Kohn-Sham

Baseado nas ideias de Thomas e Fermi (1927), o químico norte-americano Walter Kohn, juntamente com seu aluno Pierre Hohenberg, publicou em 1964 um trabalho no qual

apresentou uma reformulação na mecânica quântica, baseada não em funções de onda, mas na densidade eletrônica (HOHENBERG, 1964).

A densidade eletrônica, representada por $\rho(\vec{r})$, mede a probabilidade de encontrarmos um elétron em qualquer ponto de coordenadas do sistema. Essa teoria recebeu o nome de Teoria do Funcional da Densidade (DFT, sigla em inglês para *Density Functional Theory*).

Na atualidade, a DFT tem se provado uma ótima alternativa frente aos métodos tradicionais de cálculo baseados nas equações de Hartree-Fock (HF). Isso se dá devido ao menor custo computacional, pois a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais x , y e z (BERGNER *et al.*, 2009).

A Teoria do Funcional da Densidade se baseia em dois teoremas (HOHENBERG, 1964), cujos enunciados são:

Teorema 1: *Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $\hat{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$, a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.*

Então, conhecendo-se a densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica. Ou seja, conhecendo a densidade eletrônica, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: *A energia no estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$, e atinge valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.*

O segundo teorema indica que, embora existam infinitas possibilidades de densidades eletrônicas, apenas a do estado fundamental pode minimizar a energia do sistema. Com isso, torna-se possível utilizar o princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Dessa forma, para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional:

$$\frac{dE(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})} = 0 \quad (5)$$

A expressão da energia em função da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r \quad (6)$$

em que: v_{ext} é o potencial externo de um sistema no estado fundamental, $\rho(\vec{r})$ e $T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ é um funcional universal, por se aplicar a qualquer sistema eletrônico. Entretanto, devido a complexidade dos efeitos de muitos corpos, o tratamento e o formato do funcional universal continuam desconhecidos.

Kohn e Sham (1965), com a finalidade de obter a energia pelo método DFT, propuseram que o funcional de densidade pode ser escrito de acordo com a equação 7:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ne}(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (7)$$

O termo V_{ne} representa a energia potencial de atração entre núcleo-elétron, e pode ser descrito pela equação 8:

$$V_{ne}(\rho(\vec{r})) = \sum_j^{\text{núcleo}} \int \frac{Z_j}{|r - r_k|} \rho(\vec{r}) dr \quad (8)$$

V_{ee} corresponde a energia potencial de repulsão entre elétron-elétron, representado pela equação 9:

$$V_{ee}(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (9)$$

O termo T_e equivale a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes. Por fim, o termo E_{xc} considera a interação elétron-elétron não clássica, por meio do funcional de troca e correlação (XC) (JACOB; NEUGEBAUER, 2014). Não é conhecida uma solução exata para o termo de troca e correlação, sendo necessário considerar aproximações para se obter uma boa descrição dos estados eletrônicos.

2.5.2 Termo de troca e correlação

A aproximação mais simples para o termo de troca e correlação, E_{xc} , é a aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), proposta por Kohn e Sham

(1965). A LDA é baseada no modelo de gás homogêneo de elétrons, um sistema idealizado em que os núcleos dos átomos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante.

Nesta aproximação, para a construção do sistema eletrônico, assume-se que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} seja igual àquela de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (VIANNA; FAZZIO & CANUTO, 2004).

O uso da LDA tem obtido êxito em prever propriedades de sistemas em que a densidade é homogênea, tais como os átomos de valência dos sólidos, predizendo corretamente tendências físicas de diferentes sistemas. No entanto, quando a densidade é fortemente localizada, a aproximação tende a não ser suficiente para uma boa descrição do sistema.

Uma alternativa para contornar esta situação é expressar E_{xc} não apenas em função da densidade de partículas, mas também o gradiente desta, $\nabla\rho(\vec{r})$. Essa nova aproximação ficou conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW; LANGRETH & SAHNI, 1977), que matematicamente é expressa pela equação 10, de forma genérica:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d^3r \quad (10)$$

Diversos são os métodos GGA existentes, e, eles se diferenciam na escolha da função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$. Os métodos mais populares são o PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), PW91 (PERDEW; WANG, 1992) e BLYP, que é uma combinação entre o funcional de troca Becke (BECKE, 1988) e do funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LEE; YANG; PARR, 1988).

A Aproximação do Gradiente Generalizado do tipo PBE foi proposta em 1996 como uma derivação de uma GGA simples, em que todos os parâmetros são constantes fundamentais da física, exceto os da densidade local de spin (PERDEW, 1996). O nome PBE vem da união das iniciais dos cientistas que a propuseram (Perdew, Burke e Ernzerhof).

O termo de troca e correlação utilizando GGA-PBE, é calculado pela equação 11:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int f(\epsilon_X^{unif}(\rho(\vec{r}))) F_{xc}(r_s, \zeta, s)d^3r \quad (11)$$

Em que o termo $\epsilon_X^{unif}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula em um gás homogêneo de elétrons e $F_{xc}(r_s, \zeta, s)$ é o fator que descreve a não linearidade do sistema, sendo r_s o raio local, ζ a polarização relativa de spin e s um gradiente adimensional.

2.5.3 Correção de Hubbard

Um dos desafios do método DFT é descrever sistemas que contenham elétrons fortemente correlacionados. São exemplos dessa classe de materiais sólidos com orbitais d e f parcialmente preenchidos, como óxidos de alguns metais de transição. Tanto a aproximação LDA quanto a GGA, falham em descrever este tipo de material, subestimando, por exemplo, os valores de band gap (MORAES, 2020).

Devido ao comportamento excepcional dos materiais com elétrons fortemente correlacionados, as aproximações dos funcionais de troca e correlação eletrônica não conseguem cancelar, com exatidão, as energias de auto interação dos termos de repulsão elétron-elétron do sistema (MOSEY; LIAO; CARTER, 2008).

Para melhorar a precisão da DFT em descrever tais sistemas, Anisimov *et al.* (1991) desenvolveram e formularam a aproximação DFT+U. Esta metodologia usa um potencial do tipo Hartree-Fock para descrever interações entre elétrons localizados no mesmo centro atômico, denominadas interações *on-site*, e usa a DFT para as outras interações do sistema (MOSEY; LIAO; CARTER, 2008).

Matematicamente, a DFT+U pode ser escrita como uma correção aditiva ao funcional de energia DFT na forma de um Hamiltoniano de Hubbard, o que pode ser visto na equação 12:

$$E_{DFT+U}[\rho(\vec{r})] = E_{DFT}[\rho(\vec{r})] + E_{Hubb}[n] - E_{dc}[n] \quad (12)$$

em que $E_{Hubb}[n]$ contém o termo de Hubbard (equação 13):

$$E_{Hubb}[n] = \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (13)$$

sendo U o parâmetro de Hubbard e n_i e n_j as ocupações dos orbitais.

O termo $E_{dc}[n]$ da equação 12 desconta as interações que são contabilizadas tanto em E_{DFT} quanto em E_{Hubb} .

Existem diferentes formas de se realizar um cálculo de DFT+U, uma delas é tratar o valor do parâmetro de Hubbard U como um valor empírico, que é ajustado para reproduzir dados experimentais (BENGONE *et al.*, 2000; NIE *et al.*, 2023).

Na literatura, encontram-se trabalhos teóricos utilizando-se valores de U que vão de 2 a 6 eV para átomos de Fe em cristais semicondutores (FAIVRE; FRANKEL, 2016). Contudo este valor pode variar em função das propriedades estruturais e eletrônicas de cada óxido de ferro.

2.5.4 Interações de dispersão

Em diversos sistemas químicos, as forças de van der Waals (vdW) são de extrema importância (LACERDA *et al.*, 2021). Essas forças são descritas como a soma de todas as forças de atração e repulsão, não pertencentes às ligações covalentes entre moléculas (entre partes da mesma molécula) ou forças devido a interações eletrostáticas de íons (MARTINS, 2014). Todavia, as forças de van der Waals não são bem descritas pelos funcionais da DFT.

A descrição quântica das interações de vdW vem de flutuações de densidade de carga entre as partes não ligantes, sendo este, um efeito não abrangido pelos funcionais locais e semi-locais: LDA e GGA, respectivamente (LACERDA, 2020).

Então, uma forma de se resolver este problema é adicionar uma correção de energia a energia total do cálculo da DFT (GRIMME *et al.*, 2010), como mostra a equação 14:

$$E = E_{DFT} + E_{vdW} \quad (14)$$

2.6 Química computacional aplicada ao estado sólido

Devido à natureza infinita, do ponto de vista molecular, o estudo de materiais sólidos é um desafio para a química teórica, visto que infinitas funções de onda devem ser calculadas. De forma geral, a estrutura de um material sólido pode ser dividida em dois grupos, os amorfos e os cristalinos, sendo este último passível de ser estudado por meios computacionais (LACERDA, 2020; BAZARGAN; SCHWEIGERT; GUNLYCKE, 2022).

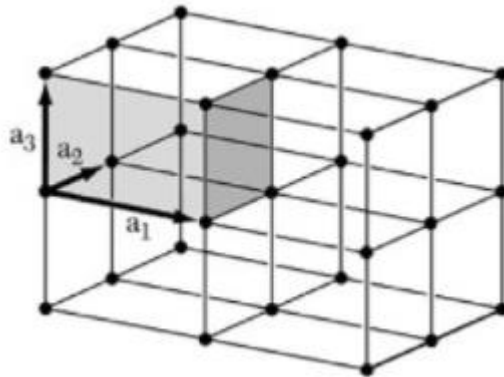
Um sólido cristalino é formado por átomos ou grupo de átomos que ocupam um retículo espacial, chamado de Rede de Bravais (KITTEL, 2004). Se a estrutura do sólido em estudo consiste em um conjunto infinito de pontos discretos formados pela translação de uma célula unitária, tem-se um sólido periódico. Isto permite a classificação do material em função dos vetores de base e dos ângulos entre eles, conhecidos como parâmetros de rede.

Espacialmente, o conjunto infinito de pontos discretos é descrito pelo vetor \vec{R} , que pode ser determinado pela equação 15:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (15)$$

em que n_i são números inteiros e \vec{a}_i são vetores da rede. Cada vetor da rede, \vec{R} , está associado a uma operação de simetria de translação que leva um ponto a outro ponto geometricamente equivalente, o que pode ser observado na figura 8.

Figura 8 - Representação de uma célula unitária por meio dos vetores de rede no espaço.



Fonte: (KITTEL, 2004).

Existem finitas maneiras de um sólido periódico ocupar o espaço com pontos, de forma que cada ponto é indistinguível, são as chamadas 14 Redes de Bravais. Um comparativo entre as Redes de Bravais podem ser observadas na tabela 4.

Tabela 4 – Sistemas cristalinos e células unitárias.

Arestas	Ângulos	Sistema Cristalino	Célula Unitária
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico	Triclínica
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico	Monoclínica simples Monoclínica de base centrada
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrômico	Ortorrômica simples Ortorrômica de face centrada Ortorrômica de corpo centrado Ortorrômica de base centrada
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal	Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 60^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal/trigonal	Hexagonal/trigonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrica	Romboédrica
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico	Cúbico simples Cúbico de face centrada Cúbico de corpo centrado

Fonte: Adaptado de (ASHCROFT; MERMIN, 1976)

Com a cristalinidade do sistema definida, o cristal foi tornado “finito” por meio da célula unitária. Aliado a este conceito, surge também a ideia de rede recíproca e Zona de Brillouin, importantes não somente para a química computacional, mas também para o estudo analítico de estruturas periódicas utilizando técnicas de difração de raios X (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

2.6.1 Rede recíproca e Zona de Brillouin

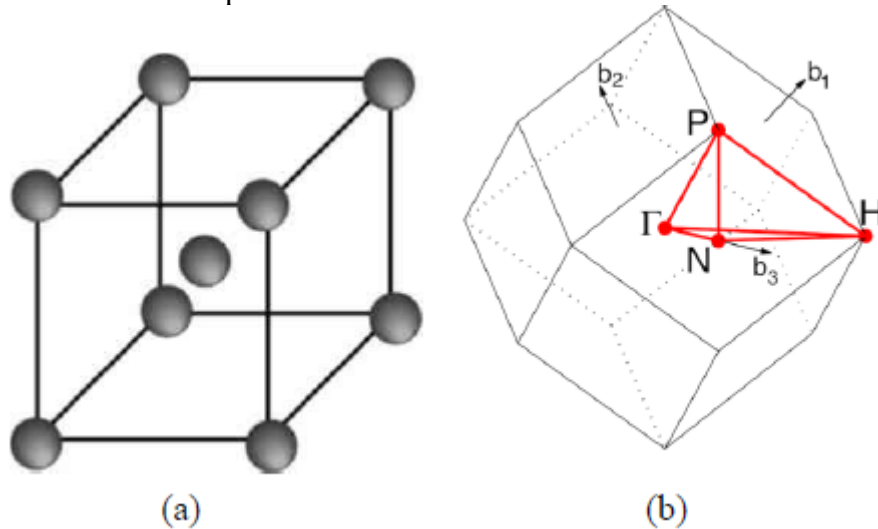
Considerando uma função do tipo onda plana em três dimensões, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, para um vetor de onda k genérico, esta função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais. Contudo, para um conjunto discreto de vetores $\vec{k} = \vec{G}$, isto ocorrerá e estes vetores de onda \vec{G} definem a rede recíproca. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda \vec{G} tais que as correspondentes ondas planas $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ têm a mesma periodicidade da rede de Bravais.

Como condição tem-se que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 1$, ou seja, $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi m$, em que m é um número inteiro.

Cada rede de Bravais tem sua rede recíproca correspondente. Enquanto que a rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço real (dimensão de [L]), a rede recíproca é formada por um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda (dimensão de [1/L]). Consequentemente qualquer função com periodicidade da rede de Bravais pode ser estudada em uma porção finita e reduzida do espaço (MARTINS, 2014)

Cada rede recíproca é definida com relação a uma particular rede de Bravais e, análogo à célula unitária, para o espaço recíproco tem-se a Primeira Zona de Brillouin (ZB). Na figura 9, é possível ver um exemplo de célula unitária e seu correspondente na rede recíproca.

Figura 9 - Representação da célula unitária cúbica de corpo centrado e a Primeira Zona de Brillouin correspondente.



Legenda: (a) célula unitária cúbica de corpo centrado e (b) ZB para a rede cúbica de corpo centrado.
Fonte: Adaptado de (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

2.6.2 Teorema de Bloch

O teorema de Bloch afirma que (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

Teorema: *Para um sólido periódico as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede.*

Dessa forma, pode-se escrever a função de onda como uma função de Bloch, matematicamente temos a representação na equação 16:

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (16)$$

Em que $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ é uma onda plana e $u_{nk}(\vec{r})$ uma função com a mesma periodicidade da Rede de Bravais (TORRES *et al.*, 2003). Assim cada orbital cristalino pode ser descrito de modo que esteja associado a um vetor de onda \vec{k} e um índice n, que representa o número de estados.

Além disso, a função que contém a mesma periodicidade de rede pode ser expandida utilizando um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Dessa forma é possível reescrever a equação 17 como uma soma de ondas planas:

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_G c_{n,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (17)$$

Assim, o Teorema de Bloch troca o problema de calcular infinitas funções de ondas eletrônicas por um número infinito de pontos \vec{k} . Isso ocorre, pois um número infinito de elétrons em um sólido conta com um número infinito de pontos \vec{k} , mas apenas um número finito de estados eletrônicos é ocupado para cada ponto \vec{k} . (MARTINS, 2014).

Contudo, as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são muito parecidas. Isso possibilita uma representação com número finito de pontos \vec{k} , denominada amostragem, para calcular o potencial eletrônico, e, portanto, a energia do sólido cristalino (LACERDA, 2020).

Os coeficientes $c_{n,k+G}$ podem ser truncados para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como energia de corte. Todavia, as bases de ondas planas podem não descrever muito bem estados muito localizados, pois as mesmas não privilegiam regiões do espaço (MARTINS, 2014). Então, é necessário considerar mais algumas aproximações.

2.7 Aproximação do pseudopotencial e PAW

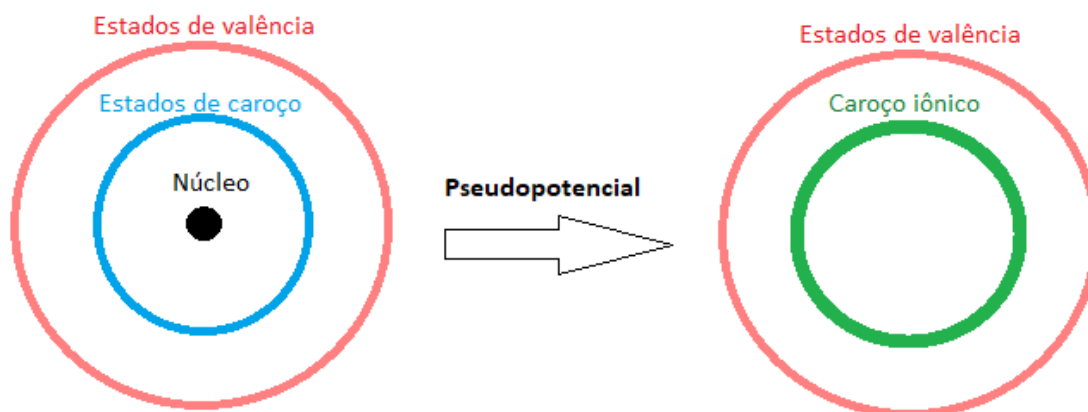
Para se expandir os elétrons de caroço são necessários um grande número de funções de base do tipo onda plana, visto que elas não privilegiam regiões do espaço e conseqüentemente não descrevem muito bem estados muito localizados. Este problema pode ser contornado utilizando-se a aproximação do pseudopotencial.

A aproximação se baseia no fato de que os elétrons de caroço, os mais internos, estão fortemente atraídos pelo núcleo e não participam na formação de ligações químicas, logo, as funções de onda que representam os elétrons de caroço praticamente não se alteram. Contudo, os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas. (MARTINS, 2014). Dessa forma, os elétrons de caroço, de maneira aproximada, podem ser mantidos congelados.

Para a aproximação do pseudopotencial, um átomo é substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons de valência e um caroço iônico. O caroço iônico contém o núcleo e os

elétrons de caroço, como mostra a figura 10. Dessa forma, é esperado que o congelamento dos estados de caroço não cause interferências significativas nas propriedades obtidas dos materiais em estudo. (COSTA, 2011).

Figura 10 - Representação da aproximação do pseudopotencial.



Legenda: Representação das subdivisões do átomo, em que a região do núcleo mais os elétrons de caroço é substituída por um caroço iônico.

Fonte: Adaptado de (COSTA, 2011).

O pseudopotencial simplifica o cálculo de estruturas eletrônicas, pois reduz o número de elétrons a serem tratados explicitamente, sendo computados somente os elétrons de valência (COSTA, 2011). Entretanto esse método é falho na descrição de grandezas que precisam de informações de regiões próximas ao núcleo dos átomos.

Para contornar este problema, Blöchl (BLÖCHL, 1994) propôs o método PAW (do inglês, *Projector Augmented Waves*), unindo o método dos pseudopotenciais e o método LAPW (do inglês, *Linear Augmented Plane Waves*).

O método PAW tem como finalidade reconstruir os orbitais de todos os elétrons a partir de pseudo-orbitais fornecidos pelos pseudopotenciais, por meio de uma transformação linear (MARTINS, 2014). Dessa forma, as funções de onda dos pseudopotenciais podem ser expandidas em funções de base convenientes, como as ondas planas, e todas as propriedades físicas do sistema podem ser obtidas depois que as funções de onda de todos os elétrons forem reconstruídas (LACERDA, 2020).

2.8 Caminho de reação e método NEB

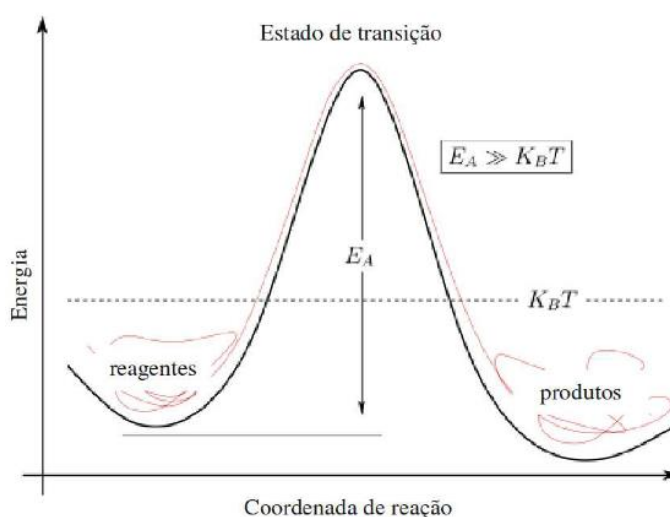
Em uma reação química, os átomos são rearranjados seguindo uma trajetória na superfície de energia potencial, no sentido do reagente ao produto. Se durante essa trajetória a

configuração dos átomos for mais energética do que o reagente ou o produto, o processo é dito ser ativado, isso é, precisa superar uma barreira energética.

A trajetória que fornece a menor energia é denominada caminho de menor energia (MEP, do inglês *Minimum Energy Path*) (VAISS, 2011). O conhecimento do ponto de maior energia potencial desta trajetória, entre reagentes e produtos, nos permite obter o estado de transição (ET), que é igual à energia de ativação (E_a) para a formação dos produtos a partir do reagente.

O caminho de menor energia (MEP) é encontrado pela construção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (produto e reagente), passando de um mínimo para outro e superando o ponto de sela (HENKELMAN, 2000) como mostra a figura 11.

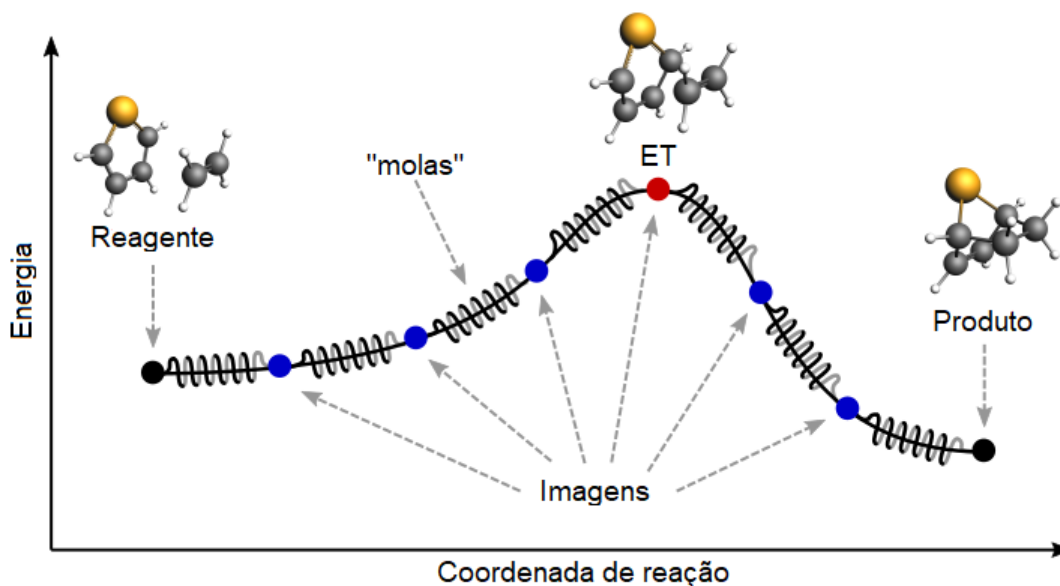
Figura 11 – Esquema do caminho de uma reação química



Diversos são os métodos desenvolvidos para calcular o MEP e os ETs em reações que envolvem sólidos. Nesse sentido, podemos citar o método NEB (*Nudge Elastic Band*), o qual tem sido utilizado em conjunto com cálculos de estrutura eletrônica, em especial os baseados na DFT com ondas planas e pseudopotenciais (ALVIM, 2014)

No método NEB uma sequência de imagens é criada e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante k , de modo a formar uma representação discreta do caminho de reação, a partir da configuração do reagente (R) até a configuração do produto (P). A representação do MEP criada pelas imagens e as molas “imita” uma fita elástica, uma representação pode ser vista na figura 12.

Figura 12 – Representação do método NEB



Fonte: Adaptado de scm.com

Inicialmente uma aproximação grosseira do caminho de reação é feita, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_N - R_0) \quad (18)$$

Dessa maneira, entre R e P é formado um caminho com N+1 pontos, geralmente criado com a variação de 3 à 20 imagens. Estas imagens podem ser denominadas por $R_0, R_1, R_2, \dots, R_N$, em que R_i define as coordenadas da imagem i , $R_0 = R$ e $R_N = P$. Posteriormente, um algoritmo de otimização é então aplicado para relaxar as imagens a fim de que a fita elástica possa convergir para o MEP. O resultado do cálculo NEB não gera apenas a energia do estado de transição e as barreiras energéticas, mas, também, todo o caminho de reação.

2.9 Análise de cargas de Bader

A análise das cargas de Bader é uma técnica útil para fazer a análise de carga dos materiais. Para Bader (BADER, 1990), um átomo é definido puramente pela densidade de carga eletrônica, e para isso utiliza as chamadas superfícies de fluxo zero para dividir átomos. Uma superfície de fluxo zero é uma superfície 2D em que a densidade de carga mínima é perpendicular à superfície. Em sistemas moleculares, de modo característico, a densidade de

carga atinge um mínimo entre os átomos e este é um lugar natural para átomos separados uns dos outros (MARTINS, 2014).

A análise de Bader permite definir a dureza dos átomos, que podem ser utilizados para quantificar o custo de remoção de carga de um átomo (MANCERA, 2022). Pode ser usado também para determinar momentos de multipolos de átomos ou moléculas interagentes. (MARTINS, 2014).

REFERÊNCIAS

- AFP. **Meio irmão de Kim Jong-un tinha substância mortal no rosto e na roupa**. G1, 2017. Disponível em: <https://g1.globo.com/mundo/noticia/meio-irmao-de-kim-jong-un-tinha-substancia-mortal-no-rosto-e-na-roupa.ghtml> - Acesso em 25/08/2021.
- ALJAZEERA. **17 instances of chemical weapons used in Syria**: Watchdog. 2021. Disponível em: <https://www.aljazeera.com/news/2021/6/4/opcw-suspects-17-instances-of-chemical-weapons-use-in-syria> - Acesso em 25/08/2021.
- ALVIM, R. S. et al. A química teórica a serviço da defesa química: degradação de agentes neurotóxicos em superfícies de óxido e hidróxido de magnésio. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 3, p. 687-723, 2014.
- AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 29/30, p. 208-213, 2012.
- ASHCROFT, N., W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Cengage do Brasil, 1976. 870p.
- BALALI-MOOD, M.; ABDOLLAHI, M. **Basic and clinical toxicology of organophosphorus compounds**. London: Springer International Publishing, 2014. 257p.
- BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford University, 1990.
- BAZARGAN, G.; SCHWEIGERT, I. V.; GUNLYCKE, D. Adsorption of organophosphate nerve agent VX on the (101) surface of anatase titanium dioxide. **Surface Science**, v. 716, 2022.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, set. 1988.
- BENGONE, O. et al. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO. **Physical Review B**, v. 62, n. 24, p. 16392-16401, Dec 2000.
- BERGNER, C. et al. VNb9O25-delta-Synthesis, electrical conducting behaviour and density functional theory (DFT) calculation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 8, p. 2053-2060, 2009.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.
- CAMPOS, P. T. B. et al. Xylose dehydration to furfural using niobium doped δ -FeOOH as catalyst. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 88, n. 4, p. 395-408. 2023.
- CARLSON, L.; SCHWERTMANN, U. Natural Occurrence of Feroxyhite (Delta'-FeOOH). **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 4, p. 272-280, 1980.

CASTRO, A. A. de et al. Organophosphorus degrading enzymes: Molecular basis and perspectives for enzymatic bioremediation of agrochemicals. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 5, p. 471-482, 2017.

CASTRO, A. T. Terrorismo Químico e Biológico: a Ameaça do Século XXI. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 79, 2001.

CHAVES, L. R. O polêmico nióbio. **Revista Fapesp**, ed. 277, Mar. 2019.

CHEN, P. Z. et al. Ultrathin nanosheets of ferroxhyte: a new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior. **Chemical Science**, v. 5, n. 6, p. 2251-2255, 2014.

CHENG, M. **UK says ex-spy poisoned with Sovietdeveloped nerve agent**, Associated Press, 2018. Disponível em: <https://apnews.com/article/health-science-says-theresa-may-international-news-chemical-weapons-1a4c95b0e6af4d70b054c8030e177b47> - Acesso em 25/08/2021.

CLAUDOT, J.; SOUBEYRAND-LENOIR, E.; MAURIN, G. Computational exploration of Sarin and simulants adsorption on a series of transition metal embedded graphene. **Applied Surface Science**, v. 538, p. 148047, 2021.

CONSTANZI, S.; MACHADO, J; MITCHELL, M. Nerve Agents: What They Are, How They Work, How to Counter Them. **ACS Chemical Neuroscience**, v. 9, p. 873-885, 2018.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2.ed, Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH, 2004.

CORREA, S. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of the Poly(methylmethacrylate)/delta-FeOOH Hybrid Material: An Experimental and Theoretical Study. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2462135, 2016.

COSTA, D. G. **Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental**. Ed. UFJF, 2011. Tese de Doutorado.

DELFINO, R. T.; RIBEIRO, T. S.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 3, p. 407-428, 2009.

DOLGYKH, L. Y. et al. Steam Reforming of Ethanol over Manganese and Iron Oxides for Hydrogen Production. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 6-8, p. 715-721, 2015.

DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; MANCEAU, A. Structure of ferroxhyte as determined by simulation of x-ray diffraction curves. **Clay Minerals**, v. 28, n. 2, p. 209-222, 1993.

EMELIANOVA, A. et al. Closer Look at Adsorption of Sarin and Simulants on Metal-Organic Frameworks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, p. 18559-18567, 2023.

FAIVRE, D.; FRANKEL, R. B. Iron Oxide: From Nature to Applications. **Thermodynamics of Iron Oxides and Oxihydroxides in Different Environments**. 1 ed. Wiley-VHC Verlag GmbH, p. 632, 2016.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136; n. 3B; p. 864–871, 1964.

HOLSTEGE, C. P.; KIRK, M.; SIDELL, F. R. Chemical warfare. **Critical Care Clinics**, v. 13, n. 14, p. 923-942, 1997.

JACOB, C. R.; NEUGEBAUER, J. Subsystem density-functional theory. **Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science**, v. 4, n. 4, p. 325-362, 2014.

JEON, S. et al. Kinetics of Dimethyl Methylphosphonate Adsorption and Decomposition on Zirconium Hydroxide Using Variable Temperature In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 14662–14671, 2020.

KACZMAREK, A. et al. Sarin and Soman: Structure and Properties. **Structural Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 517-525. 2004.

KHAN, I. et al. Two-Dimensional Magnetic Semiconductor in Feroxyhyte. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 40, p. 35368–35375, 2017.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 8ª Edição, Editora John Wiley, 2004, 704p.

KOCH, C.B. et al. Magnetic properties of feroxyhyte (δ -FeOOH). **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 22, n. 333–341 (1995).

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; **Physical Review**. v. 140, n. 4A, p. 1133-1139, 1965.

LACERDA, L. C. T. et al. Bulk and surface theoretical investigation of Nb-doped δ -FeOOH as a promising bifunctional catalyst. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 9, p. 249, 2021.

LACERDA, L. C. T. **Investigação teórica do bulk e da superfície da δ -FeOOH dopada com Nb como potencial catalisador bifuncional**. Lavras: Ed. UFLA, 2020. Tese de Doutorado.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

LI, T. et al. Understanding Dimethyl Methylphosphonate Adsorption and Decomposition on Mesoporous CeO₂. **Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 45, p. 54597–54609, 2021a.

LI, X. et al. A high sensitivity background eliminated fluorescence sensing platform for hyaluronidase activity detection based on Si QDs/HA-delta-FeOOH nanoassembly. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 150, 111928, 2020b.

LIMA, A. L. D. et al. Selective oxidation of aniline into azoxybenzene catalyzed by Nb-peroxo@iron oxides at room temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 8710-8717, 2020.

LIU, R. J. et al. Factors influencing the Fischer-Tropsch synthesis performance of iron-based catalyst: Iron oxide dispersion, distribution and reducibility. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 25-32, 2015a.

LIU, X. et al. Highly sensitive detection of sarin simulant by a functional SiNW array. **Chemical Papers**, 2023b.

LUKEY, B. J.; ROMANO Jr., J. A.; SALEM, H. **Chemical warfare agents: chemistry, pharmacology, toxicology, and therapeutics**. CRC Press, 2nd ed. 2007. 752p.

MAIZLAN, J.; KOCH, C. B.; NAVROTSKY, A. Thermodynamic properties of feroxyhyte (δ' -FeOOH). **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 5, 526–530, 2008.

MANCERA, R. R. C. et al. Zn-doping and oxygen vacancy effects on the reactivity and properties of monoclinic and tetragonal ZrO₂: a DFT study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 28, 2022.

MARTINS, M. J. F. **Simulação de filmes ultrafinos do líquido iônico [C4C1Im]⁺[BF4]⁻ suportado em gama-alumina usando cálculos ab initio**. Ed. UFJF, 2014. Tese de Doutorado.

MORAES, P. I. R. **Hidróxidos duplos lamelares com potencial aplicação no agronegócio por cálculos ab initio**. Ed. UFJF, 2020. Tese de Doutorado.

MORITA, H. et al. Sarin poisoning in Matsumoto, Japan. **The Lancet**, v. 346, n. 8970, p. 290-293, 1995.

MOSEY, N. J.; LIAO, P.; CARTER, E. A. Rotationally invariant ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 1, 014103, Jul 2008.

MOTA, W. M. et al. Avaliação da inibição da acetilcolinesterase por extratos de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.14, n.4, p. 624-628, 2012.

NIE, S. et al. DFT+U calculations on U₃O₈ (100) surface: thermodynamic stability and polarity compensation. **Surface Science**, v. 732, 2023.

NISHIDA, N. et al. Manganese-doped feroxyhyte nano-urchins produced by chemical methods. **Hyperfine Interactions**, v. 239, 33, Jul 2018.

OKUMURA, T. et al. Report on 640 victims of the Tokyo subway Sarin attack. **Annals of Emergency Medicine**, v. 28, n. 2, p. 129-135, 1996.

- OLIVEIRA, L. C. A. et al. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, n. 1-2, p. 17-21, 2009.
- ORDENTLICH, A. et al. Exploring the active center of human acetylcholinesterase with stereoisomers of an organophosphorus inhibitor with two chiral centers. **Biochemistry**, v. 38, n. 10, p. 3055–3066, 1999.
- PANG, Y. L. et al. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 9-34, 2016.
- PATRAT, G. et al. Local-Structure of Delta-FeOOH. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 39, n. APR, p. 165-170, 1983.
- PAYNE, M.C. et al. Iterative minimization techniques for abinitio total-energy calculations – molecular-dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045-1097, 1992.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalize gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n.18, p. 3865-3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; LANGRETH, D. C.; SAHNI, V. Corrections to the Local Density Approximation: Gradient Expansion versus Wave-Vector Analysis for the Metallic Surface Problem. **Physical Review Letters**, v. 38, p. 1030, 1977.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, p. 13244, 1992.
- PEREIRA, M. C. et al. Nanostructured delta-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10280-10282, 2011.
- PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285-302, 2012.
- PINTO, I. S. X. et al. Nanostructured delta-FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 119, p. 175-182, 2012.
- PIRES, M. D. et al. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu²⁺ in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 80830-80839, 2016.
- PIRES, M. D. S. et al. Iron Oxides Applied to Catalysis. In: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. 1 ed. Springer International Publishing. p 409-425, 2017.
- PITSCHMANN, V. Overall view of chemical and biochemical weapons. **Toxins**, v. 6, n. 6, p. 1761-1784, 2014.

- RAMALHO, T. C. et al. Computational Enzymology and Organophosphorus Degrading Enzymes: Promising Approaches Toward Remediation Technologies of Warfare Agents and Pesticides. **Current Medicinal Chemistry**, v. 23, p. 1041-1061, 2016.
- REZENDE, C. C. et al. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 209-213, Sep 2012.
- RIBEIRO, A. A.; GRECA, I. M. Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 542-549, 2003.
- SESTU, M. et al. Novel interpretation of the mean structure of feroxyhyte. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 225, p. 256–260, 2015.
- SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299-312, 2010.
- SCHUSTER, P.; WOLSCHANN, P. Computational chemistry. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 139, n. 4, p. III-IV, 2008.
- SILVA, A. C. et al. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 237-244, 2011.
- SILVA, G. R. et al. Defesa química: histórico, classificação dos agentes de guerra e ação dos neurotóxicos. **Química Nova**, v. 35, n. 10 p. 2083-2091, 2012.
- SIDELL, F. R.; TAKAFUJI, E. T.; FRANZ, D. R.; Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare. **Textbook of Military Medicine**; Office of Surgeon General: Washington, 1997.
- TAVARES, T. S. et al. Soybean peroxidase immobilized on delta-FeOOH as new magnetically recyclable biocatalyst for removal of ferulic acid. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 1, p. 97-106, 2018.
- TAVARES, T. S. et al. Δ -FeOOH as Support for Immobilization Peroxidase: Optimization via a Chemometric Approach. **Molecules**, v. 25, n. 2, p. 259, 2020.
- TORRES, M. et al. Quasiperiodic Bloch-like states in a surface-wave experiment. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 11, p. 4, 2003.
- TSYSHEVSKY, R. et al. Degradation of Fatal Toxic Nerve Agents on Dry TiO₂. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, p. 696-705, 2021.
- TUCKER, J. B. **War of nerves: chemical warfare from World War I to Al-Qaeda**. Anchor, 2007. 496p.
- VAISS, V. S. et al. Sarin Degradation Using Brucite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 24937–24944, 2011.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.

VÁSÁRHELVI, G.; FÖLDI, L. History of Russia's chemical weapons. **Academic and Applied Research in Military Science**, v. 6, n. 1, p. 135-146, 2007.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de moléculas e sólidos**, 1ª Ed., Livraria da Física, 2004, São Paulo. 330p.

World Health Organization. **Health aspects of chemical and biological weapons**. Suíça, 1970. Disponível em:
<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/39444/24039.pdf;jsessionid=AC7061585DCD78B9251F85AE960F21AC?sequence=1> - Acesso em: 19/nov/2021.

WU, T. et al. A highly sensitive and selective fluorescence biosensor for hepatitis C virus DNA detection based on delta-FeOOH and exonuclease III-assisted signal amplification. **Talanta**, v. 209, 120550, 2020.

XAVIER, M. J. **Estudo sistemático com complexos de inclusão a base de ciclodextrinas no controle de interferentes químico-ambientais: uma metodologia teórica**. Aracajú: Ed. UFS, p. 89, 2009.

YANG, T.; WANG, N.; GU, H.; The adsorption behavior of niobium (V) on kaolin clay and kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 235, 2023.

ZHAO, D. L. et al. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe₃O₄ nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1-2, p. 215-218, 2009.

ZHOU, L.; HE, B. Z.; HUANG, J. C. One-Step Synthesis of Robust Amine- and Vinyl-Capped Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Polymer Grafting, Dye Adsorption, and Catalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 17, p. 8678-8685, 2013.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

The High Potential of the Pure and Nb-Doped δ -FeOOH (001) Surface in the
Adsorption and Degradation of a Neurotoxic Agent

(Artigo submetido ao periódico *Surface Science*)

The High Potential of the Pure and Nb-Doped δ -FeOOH (001) Surface in the Adsorption and Degradation of a Neurotoxic Agent

Paulo T. B. Campos,^a Viviane S. Vaiss,^{b*} Teodorico C. Ramalho^{a, c†}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 37203-202, Brazil.

^b Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campos de Valonginho s/n, Centro, Niterói, 24020-14, Rio de Janeiro, Brazil.

^c Center for Basic and Applied Research, Faculty of Informatics and Management, University of Hradec Kralove, Rokitanskeho 62, 50003, Czech Republic.

*, † Corresponding authors. Email: * vaissviviane@gmail.com and † teo@ufla.br

ABSTRACT

The adsorption and degradation of the Soman molecule (Pinacolyl methylphosphonofluoridate, $C_7H_{16}FO_2P$) was investigated using the pure and Nb-doped δ -FeOOH (001) surfaces with density functional theory (DFT) calculations. We verified the Soman molecule adsorb on pure and doped surface through interaction preferably via interaction between phosphoryl oxygen (P=O) and hydroxyl groups from surface. The degradation of the Soman molecule on the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces was evaluated by the study of the reaction path, were found one transition state for both surfaces, corresponding to a maximum stretch of F-P=O group from Soman molecule and the bond breaking of hydroxyl group bonded to Fe/Nb. The activation energy found is 16.58 and 8.80 kcal/mol to pure and doped surface, respectively. The obtained products consisted of a negatively charged pinacolyl methylphosphonate molecule and HF molecule adsorbed on the positively charged surface. Both δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces show great potential to adsorb and degrade the Soman neurotoxic agent, however the presence of Nb further favors the process.

Keywords

δ -FeOOH; Niobium; Chemical warfare agents; Soman; DFT

1. Introduction

Organophosphate nerve agents (NAs) are extremely toxic compounds and are a class of chemical warfare agents (CWAs) [1]. NAs act by inhibiting the acetylcholinesterase enzyme (AChE), which catalyzes the hydrolysis of the acetylcholine neurotransmitter (ACh) [1]. The inhibition of AChE results in an accumulation of neurotransmitter in the neuromuscular junction, disrupting the central nervous system and causing death [2].

The most well-known NAs were synthesized during the 20th century and are Tabun, Sarin, Soman, and VX, respectively in order of discovery and synthesis [3]. The Soman (GD) neurotoxic agent was synthesized in 1944 and is more potent than its predecessors, Tabun and Sarin [3]. At room temperature, GD is a volatile liquid, and a few micrograms of the compound suffice to be lethal [2].

Because of the high toxicity and ease of production process of NAs, there is a need for materials that can remove and/or degrade these compounds, whether it is to destroy the existing stock, detect and respond to chemical attacks, or for environmental remediation [1–4]. Metallic materials such as metal oxides and hydroxides [5–14], Metal-Organic Frameworks (MOFs) [15,16], and carbon-based materials [17] are being proposed for this purpose.

The process of removing NAs is generally associated with adsorption via oxygen (P=O) [18]. In metallic oxide and hydroxide materials, the interaction will occur with Lewis acid sites on the surfaces. Subsequently, it is possible to degrade the organophosphate by nucleophilic attack on the phosphorus atom [9,18], generating a non-toxic product in the desorption process. In the case of the Soman neurotoxic agent, the forming product is pinacolyl methylphosphonate [14], which is much less toxic and classified as an irritant agent.

Regarding the degradation of NAs using metal oxides, there is a lack of research on the use of iron oxides and oxyhydroxides. Because of their abundance, ease of synthesis, physicochemical, electric, magnetic, and morphological properties, iron-based materials are applied in several areas [19,20].

However, despite its enormous potential in material science [21], ferrihydrite (δ -FeOOH) has not been extensively studied among the oxides and oxyhydroxides. δ -FeOOH possesses bifunctional and ferromagnetic properties, interparticle porosity, and -OH groups on the surface, which enable it to act as a selective adsorbent and for the conversion of organic compounds [19,22]. Recently, synthetic δ -FeOOH has been studied and applied for various purposes, including the removal of organic pollutants from water [23–25], the oxidation of

methylene blue and indigo carmine in Fenton-type reactions [26], and as a photocatalyst for water splitting [27,28].

In order to improve the properties of δ -FeOOH, and then potentialize your applications, the substituting iron for other metals can be a good alternative [29]. Regarding the doping with niobium, Silva and collaborators shown evidence that the presence of Nb stabilizes the iron oxides structure [30]. Also, in Fenton-like reactions, the presence of Nb in δ -FeOOH improve the rates of conversion and selective in oxidation reaction of aniline to azoxybenzene [31]. Furthermore, the Nb-doped hematite increase the selectivity and rate conversion in dehydration reaction of isopropanol, because of the higher surface acidity when compared to pure hematite [32].

In this work, we investigated using periodic boundary conditions at the DFT level the removal of the Soman neurotoxic agent through physical or chemical adsorption processes and degradation on the (001) surface of pure δ -FeOOH and niobium-doped δ -FeOOH.

2. Methodology

To evaluate the adsorption of the Soman molecule on pure and Nb-doped δ -FeOOH (001) surfaces, spin-polarized DFT calculations were performed with periodic boundary conditions using the Quantum Espresso (QE) package [33]. The effect of the exchange-correlation (XC) potential was included with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation [34], and the Projector Augmented-Wave (PAW) method [35] was used to describe the interaction of valence electrons with nuclei and core electrons.

The structure of bulk δ -FeOOH was constructed based on the model described by Drits and colleagues [36]. The trigonal unit cell has a P3ml spatial group, with lattice parameters of $a = b = 2.947 \text{ \AA}$ and $c = 4.56 \text{ \AA}$. The atomic coordinates for this model were reported by Sestu *et al.* [37].

To improve the accuracy in the description of the material, the Hubbard U [38] correction was essential to account for the strongly correlated Fe 3d electrons. The Hubbard parameter for the iron atom was determined through empirical change by varying U from 4.0 to 5.2 eV and comparing with the experimental lattice parameters of the δ -FeOOH unit cell, as reported by Lacerda [21]. The results indicated that this range was ideal for describing the material. The DFT+U results outperformed the DFT calculations without the Hubbard correction for all tested U values. The value of $U = 5.2 \text{ eV}$ was chosen due to minor errors in

ab lattice parameters, as the surface model was built by replicating the unit cell in the ab directions. The optimized structure yielded lattice parameters of $a = b = 2.947 \text{ \AA}$ and $c = 4.549 \text{ \AA}$. The agreement between the experimental and calculated values was highly satisfactory.

Lacerda [21] conducted a study on the stability of δ -FeOOH surfaces in different cleavage planes. The stability order found for the studied δ -FeOOH surfaces was: $(100) < (010) < (001)$. The most stable surface, (001) , exposes atoms with the same coordination as those in the bulk. For this reason, the (001) surface was chosen for this study.

The (001) surface model for ferrosityte was built from the optimized unit cell, which was replicated five times on the a-axis and four times on the b-axis. On the c-axis a 20 \AA vacuum region was inserted to simulate a 2D structure, totalizing 80 atoms, of which 20 are iron atoms. Previous research indicates that vacuum between 15 to 20 \AA are sufficient to simulate δ -FeOOH surfaces [39]. The calculated lattice parameters for the surface model were $a = 15,47 \text{ \AA}$; $b = 12,38 \text{ \AA}$ and $c = 24,29 \text{ \AA}$. The optimized pure δ -FeOOH surface is represented in Figure 1a.

The Nb-doped δ -FeOOH surface was constructed by substituting one Fe atom with a Nb atom from the pure surface. The resulting surface was optimized under the same conditions as the pure surface. The optimized Nb-doped δ -FeOOH surface is displayed in Figure 1b. As can be seen in Figure 1b, introducing a Nb atom induces small structural variations, which is a favorable indication of doping effectiveness [21].

Monkhorst-Pack [40] meshes of $6 \times 6 \times 4$ were used for the bulk, while Γ k-point samplings in the first Brillouin zone were used for the surface. The Kohn-Sham one-electron states were expanded in a plane wave basis set until a kinetic cutoff energy of 50 Ry (680 eV) and 60 Ry (816 eV) for the bulk and surface, respectively.

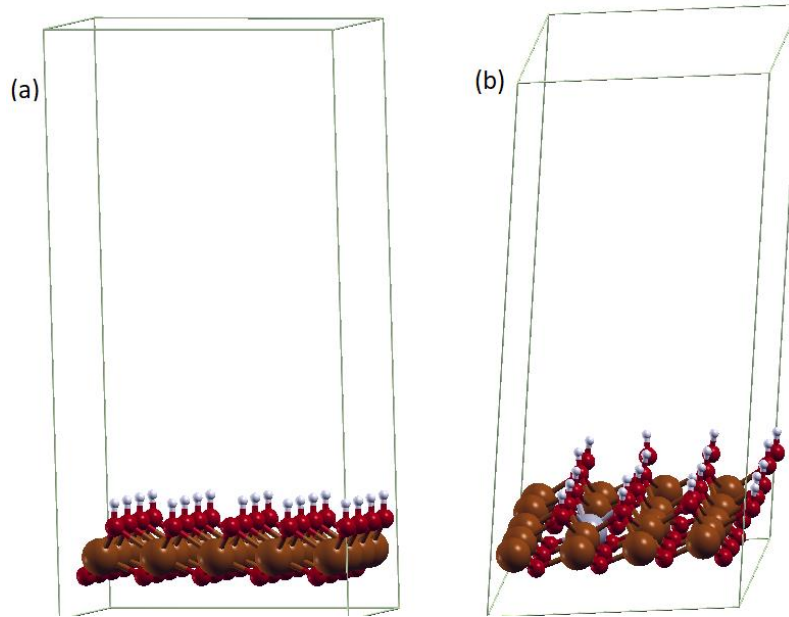


Figure 1 – (001) surface models: (a) δ -FeOOH and (b) Nb- δ -FeOOH. Fe atoms are represented in brown, oxygen in red, hydrogen in white and niobium in light grey.

All of the structures were allowed to relax until all residual force components were less than 10^{-3} Ry/Bohr, and the total energy difference was less than 10^{-6} Ry. The free molecules were optimized using a cubic supercell with a length of 15 Å. All of the figures depicting the structures were generated using the XCRYSDEN graphical package [41,42].

Density functionals based on generalized gradient approximations, such as PBE, cannot accurately describe van der Waals interactions, which are important for accurately modeling adsorption processes. Therefore, in this work, these interactions were included using the DFT-D3 scheme [43].

The adsorption energy (E_{ads}) of GD on the δ -FeOOH or Nb- δ -FeOOH surface was calculated for each optimized structure using the equation (1).

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{GD}/\delta\text{-FeOOH})} - E_{(\delta\text{-FeOOH})} - E_{\text{GD}} \quad (1)$$

in which E_{ads} corresponds to the calculated adsorption energy, $E_{\text{GD}/\delta\text{-FeOOH}}$ refers to the total energy of the Soman molecule adsorbed on pure or doped δ -FeOOH surface, $E_{\delta\text{-FeOOH}}$ represents the total energy of pure or doped δ -FeOOH surface and E_{GD} denotes the total energy of Soman.

In addition, we investigated the possibility of degradation of the Soman molecule by the chemisorption of the compound on the surfaces. For this were applied the Nudged Elastic Band

(NEB) method [44]. This is an efficient way to find the reaction path, the transition state between a reactant and product and to estimate the energy barrier.

The NEB method creates a set of images by performing a linear interpolation between the initial and final systems. These images are connected to their neighbors by a virtual spring representing the reaction path, and the reaction path is found by performing a simultaneous optimization of all the images [14]. In this work, 6 images were used to find the reaction path.

3. Results and discussion

3.1. Free Soman molecule

Before investigating the adsorption of the Soman molecule on the δ -FeOOH (001) surface, the isolated Soman molecule was optimized using the same method to evaluate the accuracy of the properties of the free molecule. The optimized structure of the GD molecule with its highlighted potential adsorption sites can be seen in Figure 2.

Kaczmarek *et al.* [45] studied the stability of three different conformers of the Soman molecule, based on previous reports, using the MP2 method with 6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets. The difference in Gibbs free energy between the lowest-energy conformer and the highest-energy conformer is equal to 5.5 kcal/mol, and between the two lowest-energy conformers is 0.2 kcal/mol. In this work, we validated the Soman molecule structure by comparing selected bond lengths and angles with the lowest-energy conformer obtained by Kaczmarek. The results can be seen in Table 1a.

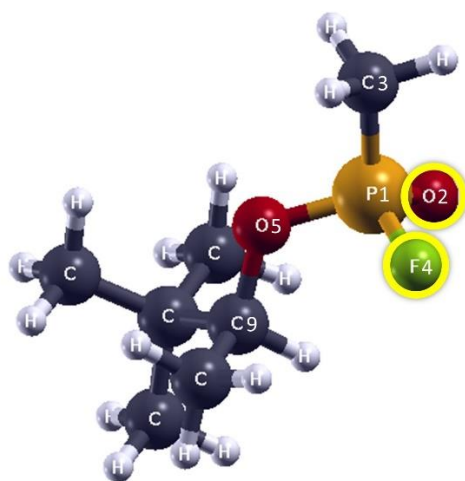


Figure 2 – Optimized Soman molecule structure.

Table 1 - Comparison between Bond Lengths and Angles Calculated for the Soman Molecule in this work and theoretical data from the literature. The denomination used for the atoms is the one described in Figure 2.

Structure Parameters	Kaczmareck et	Calculated (a) DFT-D3	Calculated (b) DFT-D3
	al. (2004) MP2 - 6,311++G basis		
<u>Bond Length (Å)</u>			
P1-O5	1.597	1.598	1.599
P1=O2	1.475	1.475	1.475
P1-F4	1.601	1.604	1.587
O5-C9	1.462	1.481	1.473
<u>Angles (°)</u>			
P1-O5-C9	120.7	119.4	119.4
O5-P1-O2	116.9	117.9	117.4
O5-P1-F4	102.8	102.78	97.7

The results are in good agreement with the MP2/6-311++G(d,p) method. The maximum deviation of bond length is 0.019 Å, regarding the O5-C9 bond, and regarding angles, the maximum difference is 1.3°, referring to the P1-O5-C9 angle (Figure 2).

3.2. Physisorption process of the GD molecule on the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces

Models of adsorbed GD/ δ -FeOOH and GD/Nb- δ -FeOOH systems were prepared to reflect the adsorption on surfaces via phosphoryl oxygen atom (O=P), the fluorine atom, and the combination of these two atoms.

The preferred mode of adsorption of the Soman molecule on the δ -FeOOH (001) surface is through the phosphoryl oxygen atom (P=O), where the calculated adsorption energy was -6.6 kcal/mol. However, adsorption via the fluorine, as well as through a combination of both atoms, is also possible, with calculated adsorption energies of -3.8 and -6.0 kcal/mol, respectively. As seen in Figure 3a, the Soman molecule adsorbs on the δ -FeOOH (001) surface through the interaction between the oxygen atom (P=O) of the molecule and the hydrogen atoms of the hydroxyl groups on the surface. It is possible to observe two hydrogen bonds of Fe-O-H \cdots O=P, with lengths equal to 1.96 Å and 2.36 Å. Additionally, the distance between Fe-O-H \cdots F-P is 3.02 Å.

About the adsorption process of the Soman molecule on the Nb- δ -FeOOH (001) surface, the preferred mode is also via phosphoryl oxygen atom, but in this case, the calculated adsorption energy is much more favorable, equal -43.5 kcal/mol. Furthermore, the physisorption of the Soman molecule on the doped surface is also possible by the other two modes. The calculated adsorption energies were -35.5 kcal/mol and -31.8 kcal/mol, via the fluorine atom and through the combination of both atoms, respectively.

Looking at Figure 3b, it is possible to notice that the interactions between GD and the doped surface follow the same direction as with the pure surface. The hydrogen bond lengths of Nb-O-H \cdots O=P are 1.89 Å and 2.02 Å, and the distance of Nb-O-H \cdots F-P is 2.49 Å.

A comparison between the adsorption process using the pure and doped surfaces can be seen in Table 2 and Figure 3.

Table 2 – Calculated adsorption energies for the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces.

Route	Adsorption energy (kcal/mol)	
	δ -FeOOH	Nb- δ -FeOOH
Via O	-6.60	-43.54
Via F	-3.82	-35.50
Via O+F	-5.98	-31.84

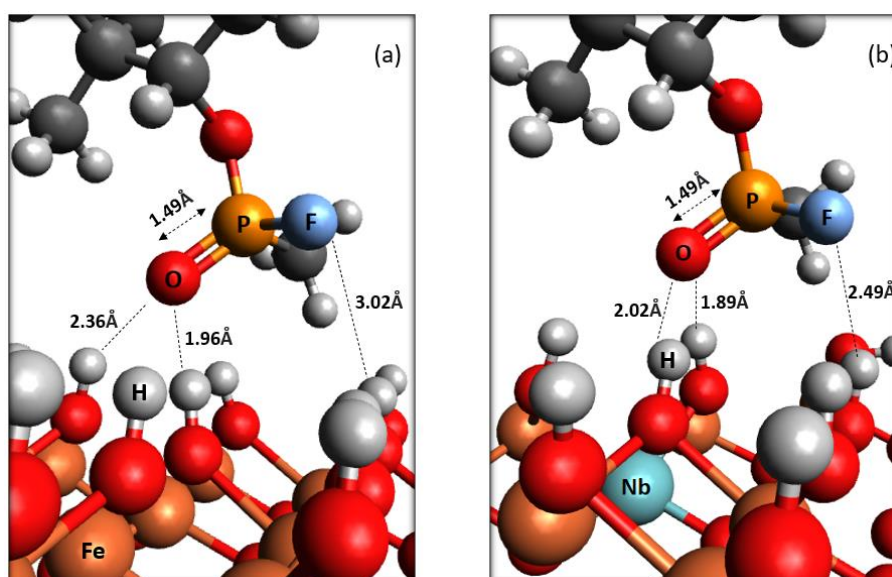


Figure 3 – Lowest energy adsorption geometries identified for the Soman molecule adsorbed on the (a) δ -FeOOH and (b) Nb- δ -FeOOH (001) surfaces.

3.3. Degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the δ -FeOOH/Nb- δ -FeOOH (001) surfaces

To investigate the dissociation process of the Soman molecule on the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH (001) surfaces, a mechanism based on the inhibition of the acetylcholinesterase enzyme through the interaction of the molecule with the oxygen atom of the hydroxyl group of the enzyme [46] was proposed.

The reactants considered in the mechanism was the optimized structure of the Soman molecule adsorbed on the δ -FeOOH/Nb- δ -FeOOH (001) surface via the oxygen atom, and the product was the Soman molecule located close to the the δ -FeOOH/Nb- δ -FeOOH (001) surfaces forming a bond, as can seen in Figure 4a.

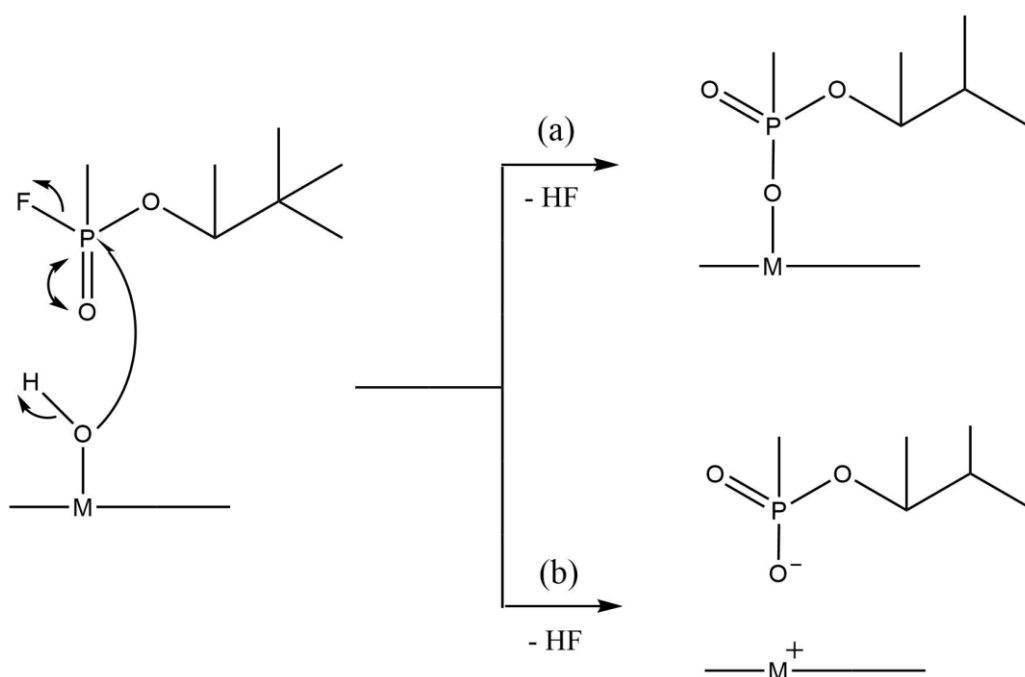


Figure 4 – Simplified reaction mechanism between GD and surface (a) Final product with a higher covalent character for the chemical bond and (b) Final product with a higher ionic character. M indicates Fe or Nb atom.

However, in order to avoid overlap between the $-\text{CH}_3$ groups and the $-\text{OH}$ group on the surfaces, the Soman molecule was rotated and reoptimized. The new geometry parameters of the Soman molecule can be seen in Table 1b. There are no significant differences between the two calculated structures, and the electronic energy only differs by 0.5 kcal/mol.

Although the initial proposal for the product was a covalent bond between GD and the δ -FeOOH/Nb- δ -FeOOH (001) surface, the final product, in both cases, converges to the formation of a negatively charged pinacolyl methylphosphonate molecule and the positively charged surface. This is illustrated in Figure 4b.

Analyzing the reaction pathway for the degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the δ -FeOOH (001) surface shown in Figure 5, it can be observed the presence of a saddle point, corresponding to the transition state (TS) with the maximum potential energy along the reaction pathway [14]. The full reaction pathway can be seen in the supplementary material. The activation energy was calculated as the difference between the saddle point and the reactant, and it has a value of 16.58 kcal/mol, while the relative energy of the product is close to -33.96 kcal/mol. Table 3 presents some structural parameters, and they are also depicted in Figure 6.

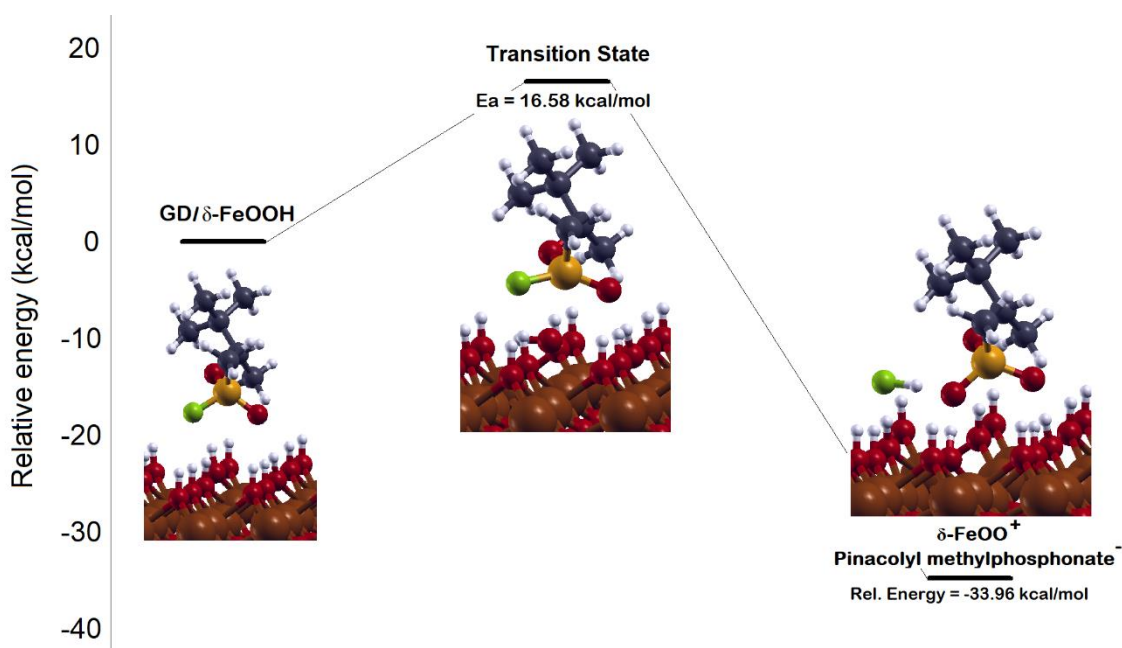


Figure 5 - Reaction pathway and relative energy profile for the degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the δ -FeOOH (001) surface. The relative energy corresponds to the energy difference between the image step and the reactant

Looking at the P-F bond, initially the length is 1.59 Å. The distance grows in the TS and reaches 3.45 Å in the final state, which corresponds to bond breaking. At the same time, the distance between F and the surface H decreases from 2.16 Å to 1.08 Å, and the bond distance of $O_{\text{surface}}\text{-H}$ changes from 0.97 Å to 1.3 Å, indicating the formation of an HF molecule.

Additionally, the Fe-O_{1surface} bond grows from 2.21 Å to 3.68 Å and the distance of P-O_{1surface} decreases from 3.84 Å to 1.54 Å, evidencing the leaving of the hydroxyl group from the surface and the bond formation of P-O_{1surface}.

The TS found corresponds to a maximum stretch of the F-P=O group, from 112.92° to 139.05°, which makes possible the interaction between the P and O_{1surface} atoms, while weakening the Fe-O_{1surface} bond.

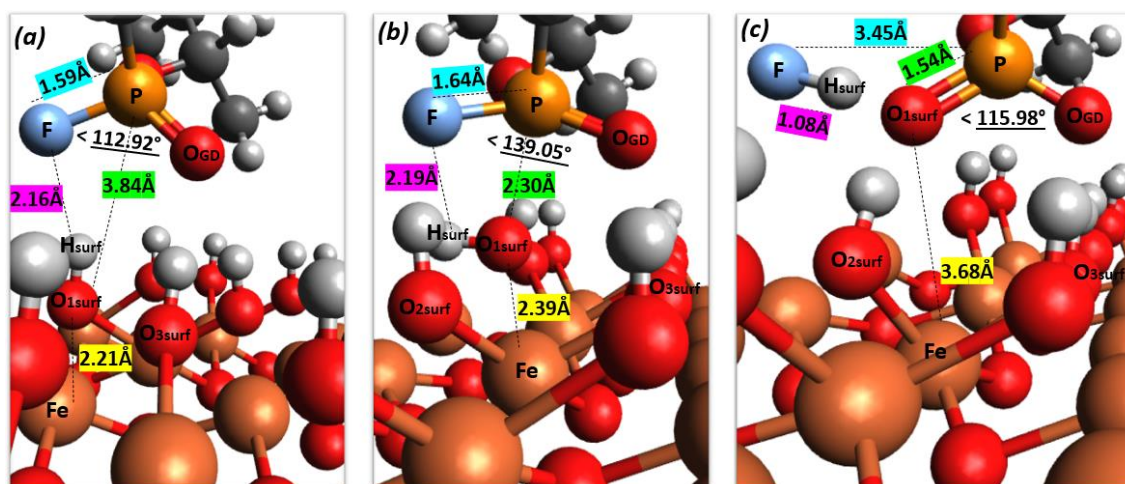


Figure 6 – Calculated geometry parameters associated to in degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the δ -FeOOH (001) surface (a) Reagent, (b) Transition State and (c) Product.

The reaction pathway for the degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the Nb- δ -FeOOH (001) surface, illustrated in Figure 7, also presents only one saddle point. The activation energy and the relative energy for the products were calculated in the same way as for the δ -FeOOH (001) surface, resulting in values of 8.80 kcal/mol and -29.51 kcal/mol, respectively.

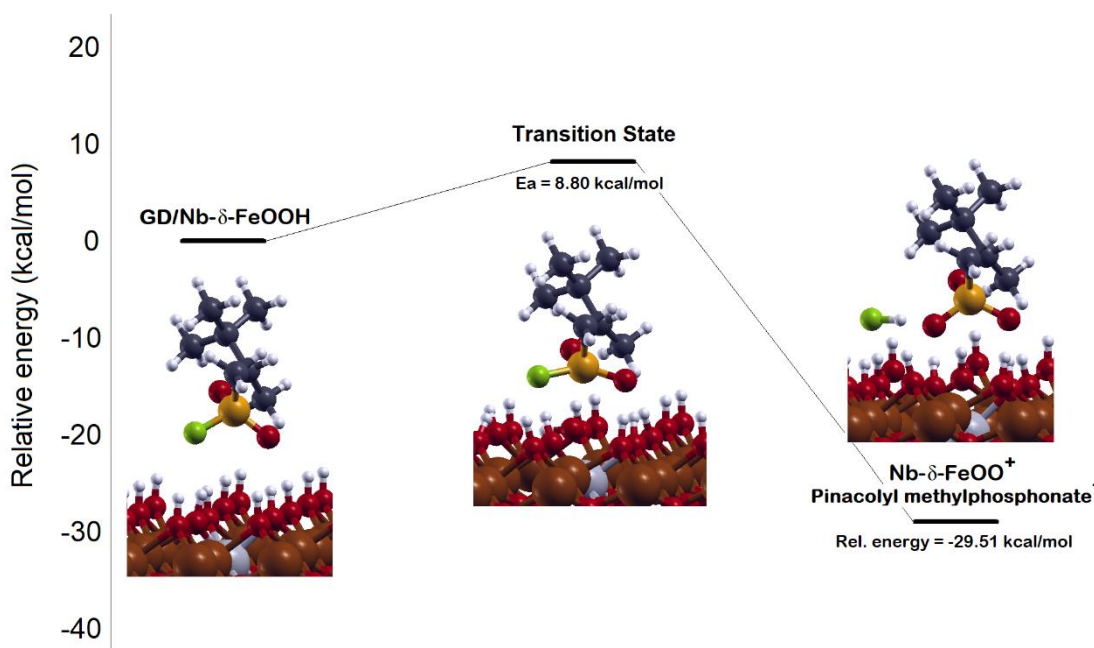


Figure 7 - Reaction pathway and relative energy profile for the degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the Nb- δ -FeOOH (001) surface. The relative energy corresponds to the energy difference between the image step and the reactant.

Analyzing the structural parameters, the dissociation reaction of the Soman molecule on the Nb- δ -FeOOH (001) surface follows the same trend as when compared to pure δ -FeOOH, as can be seen in Table 3 and Figure 8. The length of the P-F bond grows from 1.59 Å to 3.51 Å, showing bond breaking. Also, the formation of the HF molecule is evidenced, with the distance between F and H_{surface} decreasing from 2.19 Å to 1.07 Å, and the bond distance of O-H from the surface changing from 0.97 Å to 1.31 Å.

In addition to the formation of the HF molecule, the distance between Nb and O_{1surface} increases from 2.26 Å to 3.95 Å, and the distance of P-O_{1surface} decreases from 3.97 Å to 1.54 Å, showing the formation of negatively charged pinacolyl methylphosphonate molecule and the positively charged surface.

The saddle point found in the reaction pathway corresponds to a maximum stretch in the F-P=O angle, reaching 142.48°, making it possible for the interaction between the P and O_{1surface}, while weakening the bond between Nb and O_{1surface}.

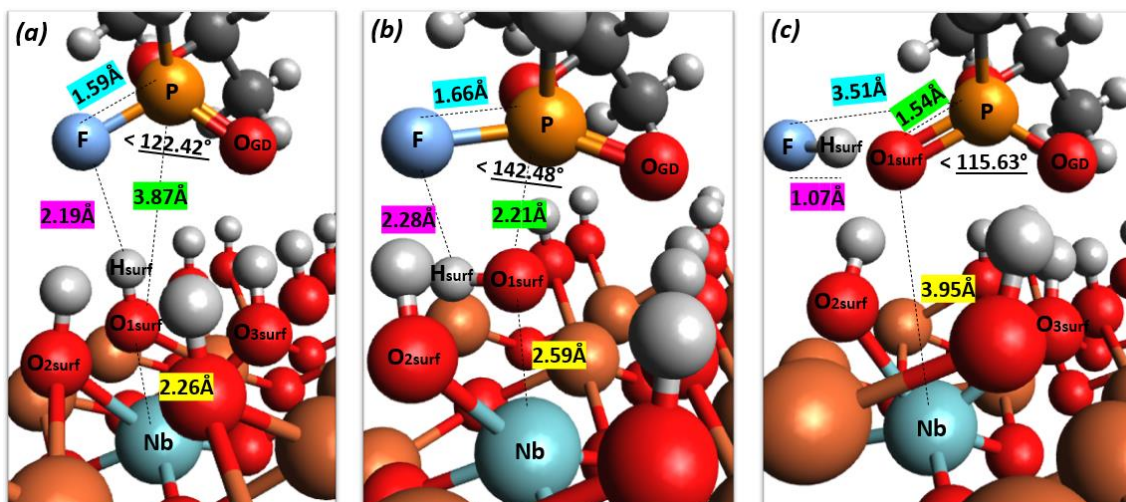


Figure 8 - Calculated geometry parameters associated to degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction on the Nb- δ -FeOOH (001) surface. (a) Reagent, (b) Transition State and (c) Product

Table 3 - Geometry parameters associated with the dissociation of the Soman Molecule on the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH surfaces. TS corresponds to the transition state of the reaction. The denomination used for the atoms is the one described in Figure 6 and 8. All values of distance are in Å.

δ -FeOOH / Soman				Nb- δ -FeOOH / Soman			
Structural parameter	Reagent	TS	Product	Structural parameter	Reagent	TS	Product
d (P-F)	1.59	1.64	3.45	d (P-F)	1.59	1.66	3.51
d (P=O _{GD})	1.48	1.51	1.51	d (P=O _{GD})	1.48	1.52	1.52
d (F-H _{surf})	2.16	2.19	1.08	d (F-H _{surf})	2.19	2.28	1.07
d (O _{1surf} -H _{surf})	0.97	0.97	1.3	d (O _{surf} -H _{surf})	0.97	0.98	1.31
d (P-O _{1surf})	3.84	2.3	1.54	d (P-O _{1surf})	3.87	2.21	1.54
d (Fe-O _{1surf})	2.21	2.39	3.68	d (Nb-O _{1surf})	2.26	2.59	3.95
d (Fe-O _{2surf})	2.2	2.1	2.16	d (Nb-O _{2surf})	2.2	2.19	2.13
d (Fe-O _{3surf})	2.22	2.12	2.12	d (Nb-O _{3surf})	2.18	2.12	2.11
< (F-P=O) _{GD}	112.92°	139.05°	-	< (F-P=O) _{GD}	122.42°	142.48°	-
< (O-P=O) _{product}	-	-	115.98°	< (O-P=O) _{product}	-	-	115.63°

The conversion of Soman to pinacolyl methylphosphonate using the δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH surfaces is possible. For both cases, the product is more stable than the reactant. In addition, the structure of the product on the pure surface is -4.4 kcal/mol more stable than on the doped surface. However, although the final system presents a better relative electronic energy value using the δ -FeOOH surface, it is important to notice that the calculated activation energy is almost double the value obtained using Nb- δ -FeOOH surface.

In order to better understand the dopant effect, the electronic charges in pure and doped surfaces were analyzed using the Bader method developed by Henkelman *et al.* [47]. The results of the Bader charge analysis, with the distance of ligands in relation to the metal (Fe/Nb), can be seen in Figure 9. It is important to note that in both δ -FeOOH and Nb- δ -FeOOH, the metal is coordinated in an octahedral geometry.

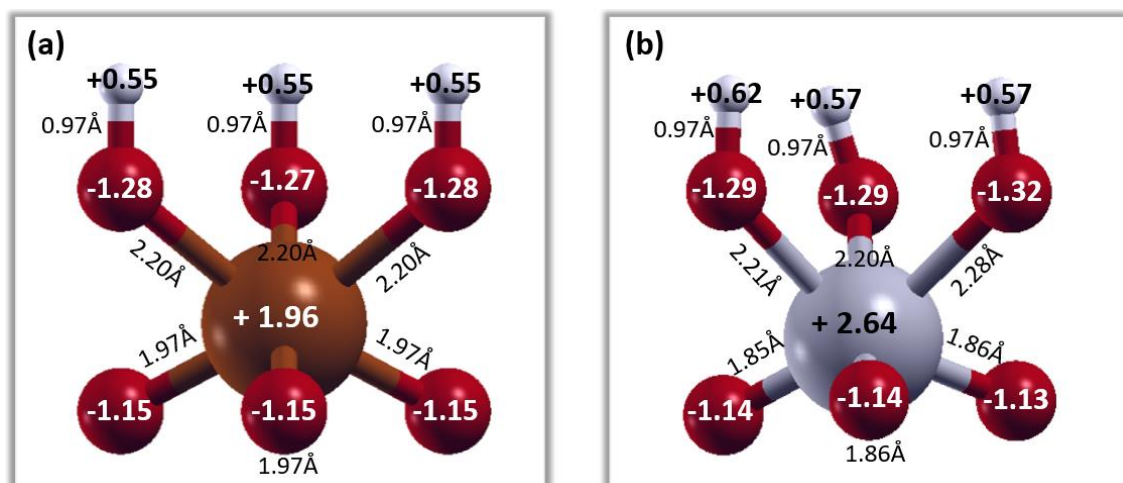


Figure 9 – Selected Bader charge (e^-) of a) δ -FeOOH and b) Nb- δ -FeOOH. The brown, red white and light gray spheres correspond to Fe, O, H and Nb atoms, respectively.

Looking at the region of interest, the calculated charge for the Fe atom in the undoped surface is +1.96, while for the Nb atom in the Nb- δ -FeOOH surface, it is +2.64. This result shows that the Nb atom has a greater tendency than the Fe atom to accept electrons. This indicates that the Nb atom has a greater Lewis acidity than the Fe atom, that is, the insertion of the dopand on the surface creates a stronger Lewis acid site on the surface.

Moreover, the oxygen atoms of the hydroxyl groups are more negative on the doped surface than on the pure surface, indicating a greater tendency for these atoms to donate electrons on the doped surface than on the pure surface, i.e., the insertion of the dopant increases the basicity of these atoms, thus increasing the reactivity of these sites.

This difference in electron-accepting tendency between the Nb atom and the Fe atom can explain the lowering of the activation energy for the dissociation reaction of the Soman molecule using the doped surface compared to the pure surface. Since the proposed mechanism involves the nucleophilic attack of an oxygen atom from the hydroxyl group to the phosphorus atom of the molecule, the higher basicity of the oxygen atoms on the doped surface facilitates the interaction and the reaction, reducing the energy required to reach the transition state and, consequently, the activation energy. This makes the reaction faster and more efficient on the doped surface.

Additionally, the hydrogen charge is higher in Nb- δ -FeOOH, indicating greater acidity of these atoms. The higher acidity of H atoms can explain the more favorable interaction between GD and the doped surface in physical adsorption, in agreement with the obtained distances. The distances of OH-GD are closer using Nb- δ -FeOOH surface, indicating a stronger interaction for Nb- δ -FeOOH surface than for δ -FeOOH surface.

These results are consistent with findings from other studies in the literature that have examined the effect of modifying δ -FeOOH with niobium for organic compound conversion. Campos *et al.* [48] studied the dehydration reaction of xylose to furfural and, Lima *et al.* [31] studied the oxidation reaction of aniline into azoxybenzene. For both cases, incorporating niobium as dopant in δ -FeOOH increases the results when compared with δ -FeOOH pure results.

4. Conclusion

We have investigated the effect of niobium doping on the δ -FeOOH surface, applied to the adsorption and degradation of the Soman molecule, by evaluating both the physical and chemical adsorption processes (dissociation of the molecule) using DFT electronic structure calculations. In this study, we calculated the adsorption energies, reaction pathways for the degradation process of the Soman molecule via the dissociation reaction, and the activation energies of the reactions.

The physical adsorption of the Soman molecule on pure and doped δ -FeOOH (001) surfaces was analyzed through interaction via the fluorine and the phosphonyl oxygen (P=O) atoms, as well as the combination of these two modes. Physisorption was possible for both surfaces, with a preference for the interaction with phosphonyl oxygen atom. However, the adsorption is much stronger on the Nb- δ -FeOOH surface. The calculated adsorption energy was -43.54 kcal/mol for Nb- δ -FeOOH, compared to -6.60 kcal/mol for δ -FeOOH.

In the dissociation process of the Soman molecule, a transition state corresponding to the maximum stretching of Soman, involving the F-P=O group and the departure of the hydroxyl group from the surface, was found. The modification of the surface with Nb atom also favors the dissociation reaction of the molecule, as evidenced by the activation energy of 16.58 kcal/mol and 8.80 kcal/mol for the pure and doped surfaces, respectively.

The products found in the dissociation reaction of the Soman molecule on the δ -FeOOH/Nb- δ -FeOOH (001) surface were one negatively charged pinacolyl methylphosphonate molecule and one HF molecule adsorbed on the positively charged surface. Both the pure (001) surface of δ -FeOOH and the surface doped with niobium showed great potential for the adsorption and degradation of the neurotoxic agent Soman. Similar results are likely to be achieved for organophosphorus compounds with a structure similar to that of Soman.

Our current findings will increase our understanding towards the degradation process of neurotoxic agents may provide new insights what molecular features are impacting the adsorption and degradation processes. This would further help in developing new materials to optimize the process of removing NAs.

ACKNOWLEDGMENT

We thank the Brazilian agencies Fundação de Amparo ao Ensino e Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) (Grant PPM-00831-15) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Grants 307837/2014-9 and 10230/2022-5) for the financial support. This work was also supported by University of Hradec Kralove (Faculty of Science, VT2019-2021).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] S. Costanzi, J.H. Machado, M. Mitchell, Nerve Agents: What They Are, How They Work, How to Counter Them, *ACS Chem Neurosci.* 9 (2018) 873–885. <https://doi.org/10.1021/acchemneuro.8b00148>.
- [2] R.S. Alvim, V.S. Vaiss, A.A. Leitão, I. Borges, Theoretical chemistry at the service of the chemical defense: Degradation of nerve agents in magnesium oxide and hydroxide surface, *Revista Virtual de Química.* 6 (2014) 687–723. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140043>.
- [3] B. Lukey, J. Romano Jr, H. Salem, *Chemical Warfare Agents: Chemistry, Pharmacology, Toxicology and Therapeutics*, Second edition, CRC Press, Boca Raton, 2007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420046625>.

- [4] R.T. Delfino, T.S. Ribeiro, J.D. Figueroa-Villar, Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 407-428. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300003>.
- [5] J.A. Moss, S.H. Szczepankiewicz, E. Park, M.R. Hoffmann, Adsorption and photodegradation of dimethyl methylphosphonate vapor at TiO₂ surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19779–19785. <https://doi.org/10.1021/jp052057j>.
- [6] V.M. Bermudez, Energy-level alignment in the adsorption of phosphonyl reagents on γ -Al₂O₃, *Surf Sci.* 602 (2008) 1938–1947. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.03.036>.
- [7] I. V. Schweigert, D. Gunlycke, Hydrolysis of Dimethyl Methylphosphonate by the Cyclic Tetramer of Zirconium Hydroxide, *J. Phys. Chem. A.* 121 (2017) 7690–7696. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b06403>.
- [8] Y.C. Quintero, R. Nagarajan, Molecular and dissociative adsorption of DMMP, Sarin and Soman on dry and wet TiO₂(110) using density functional theory, *Surf Sci.* 675 (2018) 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.04.002>.
- [9] N.Q. Le, C.E. Ekuma, B.I. Dunlap, D. Gunlycke, First-Principles Calculations of Sarin Adsorption on Anatase Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 2832–2839. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11509>.
- [10] J. Henych, Š. Stehlík, K. Mazanec, J. Tolasz, J. Čermák, B. Rezek, A. Mattsson, L. Österlund, Reactive adsorption and photodegradation of soman and dimethyl methylphosphonate on TiO₂/nanodiamond composites, *Appl Catal B.* 259 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118097>.
- [11] S. Mukhopadhyay, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Vapor-phase decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP), a sarin surrogate, in presence of metal oxides, *Defence Technology.* 17 (2021) 1095–1114. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.08.010>.
- [12] S. Jeon, I. V. Schweigert, P.E. Pehrsson, R.B. Balow, Kinetics of Dimethyl Methylphosphonate Adsorption and Decomposition on Zirconium Hydroxide Using Variable Temperature in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy, *ACS Appl Mater Interfaces.* 12 (2020) 14662–14671. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21846>.
- [13] G.W. Wagner, P.W. Bartram, O. Koper, K.J. Klabunde, Reactions of VX, GD, and HD with nanosize MgO, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 3225–3228. <https://doi.org/10.1021/jp984689u>.
- [14] V.S. Vaiss, I. Borges, A.A. Leitão, Sarin degradation using brucite, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 24937–24944. <https://doi.org/10.1021/jp208598c>.
- [15] C. Vieira Soares, G. Maurin, A.A. Leitaõ, Computational Exploration of the Catalytic Degradation of Sarin and Its Simulants by a Titanium Metal-Organic Framework, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 19077–19086. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05838>.
- [16] C.V. Soares, A.A. Leitão, G. Maurin, Computational evaluation of the chemical warfare agents capture performances of robust MOFs, *Microporous Mesoporous Mater.* 280 (2019) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.046>.
- [17] J. Claudot, E. Soubeyrand-Lenoir, G. Maurin, Computational exploration of Sarin and simulants adsorption on a series of transition metal embedded graphene, *Appl Surf Sci.* 538 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148047>.
- [18] G. Bazargan, I. V. Schweigert, D. Gunlycke, Adsorption of organophosphate nerve agent VX on the (101) surface of anatase titanium dioxide, *Surf Sci.* 716 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121957>.
- [19] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004. <https://doi.org/10.1002/3527602097>.

- [20] D.L. Zhao, X.W. Zeng, Q.S. Xia, J.T. Tang, Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe₃O₄ nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia, *J Alloys Compd.* 469 (2009) 215–218. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.083>.
- [21] L.C.T. Lacerda, M.S. Pires, I.S.S. Oliveira, T.C. Telles, A.A. de Castro, S. Corrêa, V.S. Vaiss, T.C. Ramalho, Bulk and surface theoretical investigation of Nb-doped δ -FeOOH as a promising bifunctional catalyst, *J Mol Model.* 27 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04864-4>.
- [22] C.B. Koch, C.A. Oxborrow, S. Morup, M.B. Madsen, A.J. Quinn, J.M.D. Coey, Magnetic Properties of Ferroxhyte (δ -FeOOH), *Phys. Chem. Miner.* 22 (1995) 333-341. <https://doi.org/10.1007/BF00202774>.
- [23] X. Li, T. Wu, Y. Fu, X. Ding, Z. Li, G. Zhu, J. Fan, A high sensitivity background eliminated fluorescence sensing platform for hyaluronidase activity detection based on Si QDs/HA- δ -FeOOH nanoassembly, *Biosens Bioelectron.* 150 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111928>.
- [24] T. Wu, X. Li, Y. Fu, X. Ding, Z. Li, G. Zhu, J. Fan, A highly sensitive and selective fluorescence biosensor for hepatitis C virus DNA detection based on δ -FeOOH and exonuclease III-assisted signal amplification, *Talanta.* 209 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120550>.
- [25] S. Corrêa, L.C.T. Lacerda, M.D.S. Pires, M.V.J. Rocha, F.G.E. Nogueira, A.C. Da Silva, M.C. Pereira, A.D.B. De Brito, E.F.F. Da Cunha, T.C. Ramalho, Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of the Poly(methylmethacrylate)/ δ -FeOOH Hybrid Material: An Experimental and Theoretical Study, *J Nanomater.* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/2462135>.
- [26] T.S. Tavares, J.A. Torres, M.C. Silva, F.G.E. Nogueira, A.C. da Silva, T.C. Ramalho, Soybean peroxidase immobilized on Δ -FeOOH as new magnetically recyclable biocatalyst for removal of ferulic acid, *Bioprocess Biosyst Eng.* 41 (2018) 97–106. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1848-1>.
- [27] I.S.X. Pinto, P.H.V.V. Pacheco, J.V. Coelho, E. Lorençon, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, P.P. de Souza, K.W.H. Krambrock, L.C.A. Oliveira, M.C. Pereira, Nanostructured δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water, *Appl Catal B.* 119–120 (2012) 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.026>.
- [28] M.C. Pereira, E.M. Garcia, A. Cândido Da Silva, E. Lorençon, J.D. Ardisson, E. Murad, J.D. Fabris, T. Matencio, T. De Castro Ramalho, M.V.J. Rocha, Nanostructured δ -FeOOH: A novel photocatalyst for water splitting, *J Mater Chem.* 21 (2011) 10280–10282. <https://doi.org/10.1039/c1jm11736j>.
- [29] H. Zhang, H. Li, Y. Hu, K.T. Venkateswara Rao, C. (Charles) Xu, S. Yang, Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 114 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109296>.
- [30] A.C. Silva, R.M. Cepera, M.C. Pereira, D.Q. Lima, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water, *Appl Catal B.* 107 (2011) 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.017>.
- [31] A.L.D. Lima, H. V. Fajardo, A.E. Nogueira, M.C. Pereira, L.C.A. Oliveira, J.P. de Mesquita, A.C. Silva, Selective oxidation of aniline into azoxybenzene catalyzed by Nb-peroxo@iron oxides at room temperature, *New J. Chem.* 44 (2020) 8710–8717. <https://doi.org/10.1039/d0nj00520g>.

- [32] L.C.A. Oliveira, F. Zaera, I. Lee, D.Q. Lima, T.C. Ramalho, A.C. Silva, E.M.B. Fonseca, Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption, *Appl Catal A Gen.* 368 (2009) 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.001>.
- [33] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter.* 21 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [35] P.E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [36] V.A. Drits, B.A. Sakharov, A. Manceau, Structure of Feroxyhite as Determined by Simulation of X-Ray Diffraction Curves, *Clay Minerals.* 28 (1993) 209-222. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.03>.
- [37] M. Sestu, D. Carta, M.F. Casula, A. Corrias, G. Navarra, Novel interpretation of the mean structure of feroxyhyte, *J Solid State Chem.* 225 (2015) 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.01.003>.
- [38] M. Cococcioni, S. De Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 71 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>.
- [39] I. Khan, A. Hashmi, M.U. Farooq, J. Hong, Two-Dimensional Magnetic Semiconductor in Feroxyhyte, *ACS Appl Mater Interfaces.* 9 (2017) 35368–35375. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08499>.
- [40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [41] A. Kokalj, XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graphics Modell.* 17 (1999) 176-179. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
- [42] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 155–168. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00104-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00104-6).
- [43] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *Journal of Chemical Physics.* 132 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [44] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *Journal of Chemical Physics.* 113 (2000) 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- [45] A. Kaczmarek, L. Gorb, A.J. Sadlej, J. Leszczynski, Sarin and Soman: Structure and Properties, *Struct. Chem.* 15 (2004) 517-525. <https://doi.org/10.1023/B:STUC.0000037910.26456.59>.
- [46] A.A. de Castro, I.G. Prandi, K. Kuca, T.C. Ramalho, Enzimas degradantes de organofosforados: Base molecular e perspectivas para biorremediação enzimática de

agroquímicos, *Cienc. Agrotecnol.* 41 (2017) 471–482. <https://doi.org/10.1590/1413-70542017415000417>.

- [47] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput Mater Sci.* 36 (2006) 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>.
- [48] P. Bannai Campos, M. de Rezende Bonesio, A. Dias Lima, A. Cândido da Silva, D. Teixeira Mancini, T. Castro Ramalho, Xylose dehydration to furfural using niobium doped δ -FeOOH as catalyst, *J. Serb. Chem. Soc.* 88 (2023) 395-408. <https://doi.org/10.2298/JSC220316085B>.

Supplementary Material for
The High Potential of the Pure and Nb-Doped δ -FeOOH (001) Surface in the Adsorption and Degradation of a Neurotoxic Agent

Paulo T. B. Campos,^a Viviane S. Vaiss,^b Teodorico C. Ramalho^{a, c*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 37203-202, Brazil.

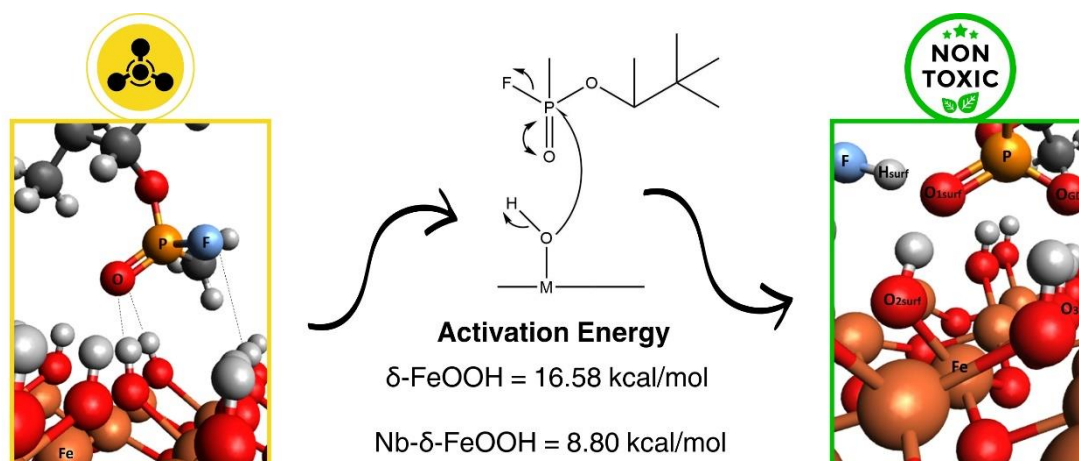
^b Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campos de Valonginho s/n, Centro, Niterói, 24020-14, Rio de Janeiro, Brazil.

^c Center for Basic and Applied Research, Faculty of Informatics and Management, University of Hradec Kralove, Rokitanskeho 62, 50003, Czech Republic.

* Corresponding author. Email: teo@ufla.br

Contents

1. Atomic coordinates of δ -FeOOH (001) surface.
2. Atomic coordinates of Nb- δ -FeOOH (001) surface.
3. Atomic coordinates of Soman molecule.
4. Table 1 - Network parameters of δ -FeOOH varying Hubbard (U) values.
5. Figure 1 - Calculated minimum energy path using (a) δ -FeOOH and (b) Nb- δ -FeOOH (001) surfaces.



Graphical Abstract

1. Atomic coordinates of δ -FeOOH (001) surface.

Fe	1.544617694	0.894757586	4.525748614
O	-0.002546246	1.788011581	3.700897283
O	-1.548872157	2.680785384	5.803285343
H	-1.547888867	2.680217673	6.769930568
Fe	-0.002123016	3.574312816	4.526647614
O	-1.549286956	4.467566811	3.701796283
O	-3.095612867	5.360340614	5.804184343
H	-3.094629577	5.359772903	6.770829568
Fe	-1.548863726	6.253868046	4.527546614
O	-3.096027666	7.147122041	3.702695283
O	-4.642353577	8.039895844	5.805083343
H	-4.641370287	8.039328133	6.771728568
Fe	4.638551114	0.895017586	4.524849614
O	3.091387174	1.788271581	3.699998283
O	1.545061263	2.681045384	5.802386343
H	1.546044553	2.680477673	6.769031568
Fe	3.091810404	3.574572816	4.525748614
O	1.544646464	4.467826811	3.700897283
O	-0.001679447	5.360600614	5.803285343
H	-0.000696157	5.360032903	6.769930568
Fe	1.545069694	6.254128046	4.526647614
O	-0.002094246	7.147382041	3.701796283
O	-1.548420157	8.040155844	5.804184343
H	-1.547436867	8.039588133	6.770829568
Fe	7.732484534	0.895277586	4.523950614
O	6.185320594	1.788531581	3.699099283
O	4.638994683	2.681305384	5.801487343
H	4.639977973	2.680737673	6.768132568
Fe	6.185743824	3.574832816	4.524849614
O	4.638579884	4.468086811	3.699998283
O	3.092253973	5.360860614	5.802386343
H	3.093237263	5.360292903	6.769031568
Fe	4.639003114	6.254388046	4.525748614
O	3.091839174	7.147642041	3.700897283
O	1.545513263	8.040415844	5.803285343
H	1.546496553	8.039848133	6.769930568
Fe	10.826417954	0.895537586	4.523051614
O	9.279254014	1.788791581	3.698200283
O	7.732928103	2.681565384	5.800588343
H	7.733911393	2.680997673	6.767233568
Fe	9.279677244	3.575092816	4.523950614
O	7.732513304	4.468346811	3.699099283
O	6.186187393	5.361120614	5.801487343
H	6.187170683	5.360552903	6.768132568
Fe	7.732936534	6.254648046	4.524849614
O	6.185772594	7.147902041	3.699998283
O	4.639446683	8.040675844	5.802386343
H	4.640429973	8.040108133	6.769031568

Fe	13.920351374	0.895797586	4.522152614
O	12.373187434	1.789051581	3.697301283
O	10.826861523	2.681825384	5.799689343
H	10.827844813	2.681257673	6.766334568
Fe	12.373610664	3.575352816	4.523051614
O	10.826446724	4.468606811	3.698200283
O	9.280120813	5.361380614	5.800588343
H	9.281104103	5.360812903	6.767233568
Fe	10.826869954	6.254908046	4.523950614
O	9.279706014	7.148162041	3.699099283
O	7.733380103	8.040935844	5.801487343
H	7.734363393	8.040368133	6.768132568
Fe	9.280129244	8.934463276	4.524849614
O	7.732965304	9.827717271	3.699998283
O	6.186639393	10.720491074	5.802386343
H	6.187622683	10.719923363	6.769031568
Fe	6.186195824	8.934203276	4.525748614
O	4.639031884	9.827457271	3.700897283
O	3.092705973	10.720231074	5.803285343
H	3.093689263	10.719663363	6.769930568
Fe	3.092262404	8.933943276	4.526647614
O	1.545098464	9.827197271	3.701796283
O	-0.001227447	10.719971074	5.804184343
H	-0.000244157	10.719403363	6.770829568
Fe	-0.001671016	8.933683276	4.527546614
O	-1.548834956	9.826937271	3.702695283
O	-3.095160867	10.719711074	5.805083343
H	-3.094177577	10.719143363	6.771728568
Fe	-3.095604436	8.933423276	4.528445614
O	-4.642768376	9.826677271	3.703594283
O	-6.189094287	10.719451074	5.805982343
H	-6.188110997	10.718883363	6.772627568

2. Atomic coordinates of Nb- δ -FeOOH (001) surface.

Fe	1.5115633410	0.8848552375	2.5347717804
O	-0.0180469499	1.8272511854	1.6757297902
O	-1.5920422902	2.6484197122	3.8251727087
H	-1.5169933714	2.6043811729	4.7876253362
Fe	0.0005480147	3.5846948014	2.5482501670
O	-1.5667770416	4.6004430066	1.9346579446
O	-3.2174460157	5.2865818354	4.0963949158
H	-3.4639690098	4.9958038232	4.9860103259
Fe	-1.4487435506	6.2873670315	2.9847643678
O	-2.9679365387	7.1731587614	2.1267681733
O	-4.5434305199	8.0184809859	4.1258282139
H	-4.0037676737	7.6371895218	4.8419432536
Fe	4.5681385411	0.8340309478	2.7253551061
O	3.1035855509	1.7473190272	1.8318980712
O	1.4409356293	2.6342205317	3.8515514414

H	1.3217067173	2.5151363603	4.8037396629
Fe	3.0240101737	3.5369542100	2.6003686419
O	1.5084079754	4.4837900322	1.6796293355
O	0.1305815476	5.3349079790	3.8875440868
H	0.2658006388	5.3378335313	4.8458836349
Fe	1.5740677420	6.2603193178	2.4075379155
O	0.0395536520	7.1917139771	1.7646789640
O	-1.2827469760	7.9700309355	4.1751842233
H	-0.6779142328	7.8207820936	4.9199189646
Fe	7.7385888562	0.8856387556	2.5073129836
O	6.2222807868	1.8423675259	1.6059791103
O	4.7702736041	2.7746144072	3.7312115159
H	4.8005025627	2.8738482727	4.6918187220
Nb	6.1623815509	3.5963274096	2.2267636517
O	4.7397983078	4.4937333272	1.4533244494
O	3.1629596767	5.3799967488	3.6101546320
H	3.1672488850	5.4889453866	4.5713470840
Fe	4.6395751824	6.3168671889	2.3357213189
O	3.0853912670	7.1721864082	1.5224351461
O	1.6271740914	8.0404836975	3.7306985954
H	1.9136057935	8.1113075763	4.6531087386
Fe	10.8055394261	0.9343648838	2.4418605992
O	9.2336367067	1.8426944803	1.6759546829
O	7.6695490729	2.7399085628	3.7110140085
H	7.5578619999	2.8043960726	4.6683048741
Fe	9.3124780042	3.6077512191	2.5604089416
O	7.7161788149	4.3937047534	1.5975267557
O	6.1130923151	5.2706525649	3.6588035069
H	5.8349881815	5.1877732855	4.5798558106
Fe	7.7669148164	6.3716904363	2.5515866640
O	6.1620151527	7.1756025996	1.5713857710
O	4.6036111920	8.0168048096	3.6369234087
H	4.7507921046	8.0207878648	4.5931419644
Fe	13.8753332907	0.9415043547	2.4478440149
O	12.3328858136	1.9085044412	1.6910571399
O	10.7371884022	2.6712531956	3.8167153527
H	10.6167125780	2.6070642621	4.7740946591
Fe	12.3698778378	3.6518756310	2.6453501269
O	10.8291813062	4.5385348528	1.7887577053
O	9.2232067648	5.3508503870	3.7992764983
H	9.1603268468	5.3510191721	4.7640558011
Fe	10.8421861238	6.2978484533	2.7108285312
O	9.4676770819	7.2277894412	1.7601379034
O	7.7297657949	8.2046999570	3.6871260531
H	7.7740557100	8.3755515654	4.6374994173
Fe	9.2026214372	9.0157883112	2.3255799985
O	7.6618993290	9.9084127848	1.5234871403
O	6.1114264520	10.7287572816	3.6874525650
H	6.1343175052	10.7837350911	4.6522538614
Fe	6.1533809578	8.9548534103	2.3617438935

O	4.5805169565	9.8810174031	1.5831609589
O	3.0453290659	10.7270954050	3.7107433919
H	3.0133637497	10.7142957218	4.6770896380
Fe	3.0458395434	8.9488027100	2.3634330452
O	1.4554603702	9.8596182720	1.6539312685
O	0.0250836194	10.7765854728	3.7812319407
H	0.0103591110	10.7374815113	4.7480909895
Fe	-0.0351442677	8.9222019089	2.5828113862
O	-1.6829054630	9.6813356303	1.9775190074
O	-3.2222242319	10.6302782554	3.9994500072
H	-3.5158650429	10.5270515850	4.9169973258
Fe	-3.1591826012	8.8971061673	2.9277172933
O	-4.6738122562	9.8519293338	1.7482153242
O	-6.2666013903	10.7002733515	3.7087791109
H	-6.2611136201	10.5324425029	4.6609948500

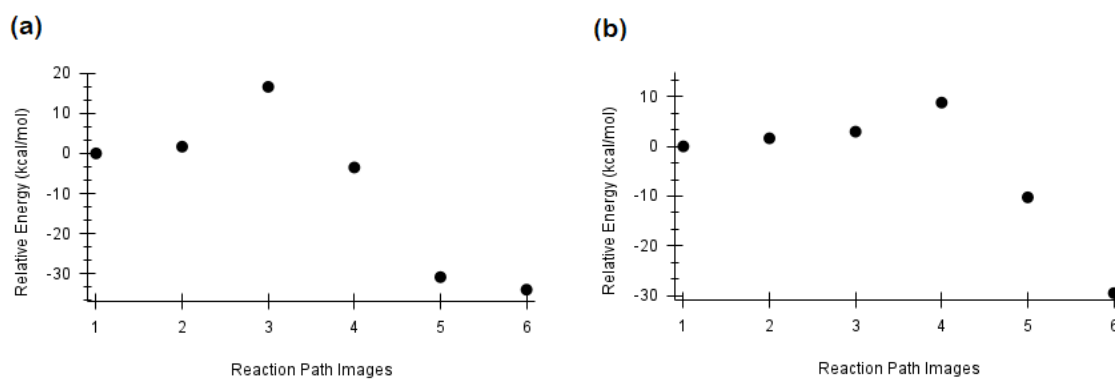
3. Atomic coordinates of Soman molecule.

P	1.5553743609	-0.1264182902	-0.0239418090
O	2.9023789414	-0.5713900240	0.3811043705
C	1.2214538388	1.6352021325	-0.0409516647
F	0.4390265434	-0.6651223002	0.9942143698
O	0.9966272425	-0.6123475747	-1.4382873094
H	1.4752937320	2.0322216968	0.9488449894
H	0.1638819480	1.8204960097	-0.2599136423
H	1.8495712001	2.1231287002	-0.7938490573
C	0.8808882479	-2.0643959607	-1.6974357843
C	1.6928668199	-2.4296256978	-2.9636949947
C	-0.6073841308	-2.3705357407	-1.7302894932
H	1.3515078342	-2.5909904078	-0.8506505484
H	-1.1018696626	-1.8205479731	-2.5404380022
H	-1.0676540743	-2.0697111387	-0.7815268181
H	-0.7876769540	-3.4436052806	-1.8706116551
C	1.6827269182	-3.9630248768	-3.0981830121
H	2.0716057710	-4.4439306905	-2.1882280971
H	2.3245532423	-4.2704517456	-3.9352740134
H	0.6761796956	-4.3570202133	-3.2916542683
C	3.1468354186	-1.9638199507	-2.7871958821
H	3.5901969696	-2.3651500431	-1.8657286518
H	3.2153086400	-0.8706461869	-2.7346349060
H	3.7545772841	-2.3007596826	-3.6385143596
C	1.1013647847	-1.7894629730	-4.2274197296
H	0.0903981686	-2.1598958792	-4.4444254301
H	1.7310835980	-2.0277742275	-5.0960767016
H	1.0566736222	-0.6959216815	-4.1353478994

4. Table 1 - Network parameters of δ -FeOOH varying Hubbard (U) values.

	Network parameters (\AA)		% Error	
	a, b	c	a, b	c
Experimental*	2,947	4,560	-	-
DFT	2,863	4,592	2,83	0,71
DFT+U (4,0 eV)	2,9370	4,5584	0,34	0,03
DFT+U (4,2 eV)	2,9386	4,5546	0,28	0,11
DFT+U (4,4 eV)	2,9405	4,5562	0,22	0,08
DFT+U (4,6 eV)	2,9419	4,5537	0,17	0,14
DFT+U (4,8 eV)	2,9433	4,5513	0,13	0,19
DFT+U (5,0 eV)	2,9448	4,5481	0,07	0,26
DFT+U (5,2 eV)	2,9466	4,5490	0,01	0,24
DFT+U+D3 (5,2 eV)	3,0939	4,6474	4,98	1,92

*Experimental data from ref. 36

5. Figure 1 - Calculated minimum energy path using (a) δ -FeOOH and (b) Nb- δ -FeOOH (001) surfaces.

The relative energy corresponds to the electronic energy difference between the point and the reactants

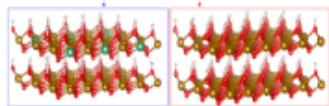
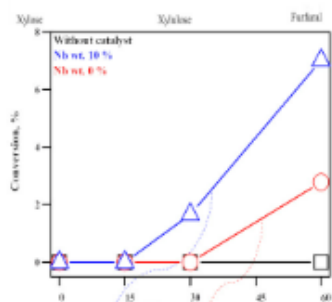
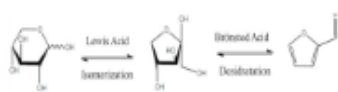
ANEXOS – Formação complementar

Artigo publicado no periódico *Journal of the Serbian Chemical Society*
<https://doi.org/10.2298/JSC220316085B>

[Home](#) / [Archives](#) / [Vol. 88 No. 4 \(2023\)](#) / [Physical Chemistry](#)

Xylose dehydration to furfural using niobium doped δ -FeOOH as catalyst

Scientific paper



PDF (3.37 MB)

Supplementary Material PDF (3.5

Published: Mar 25, 2023

Updated: 25.03.2023

Paulo Tadashi Bannai Campos

Department of Chemistry, Federal University of Lavras 37200-900, Lavras – MG, Brazil

[ID https://orcid.org/0000-0002-3548-2228](https://orcid.org/0000-0002-3548-2228)

Mariana de Rezende Bonessio

-Department of Chemistry, Federal University of Lavras 37200-900, Lavras – MG, Brazil

[ID https://orcid.org/0000-0001-6129-7141](https://orcid.org/0000-0001-6129-7141)

André Luiz Dias Lima

Department of Chemistry, Federal University of Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto – MG, Brazil

[ID https://orcid.org/0000-0002-1220-4831](https://orcid.org/0000-0002-1220-4831)

Adilson Cândido da Silva

Department of Chemistry, Federal University of Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto – MG, Brazil

[ID https://orcid.org/0000-0002-9831-5726](https://orcid.org/0000-0002-9831-5726)

Daiana Teixeira Mancini

Department of Chemistry, Federal University of Lavras 37200-900, Lavras – MG, Brazil

[ID https://orcid.org/0000-0001-7806-8505](https://orcid.org/0000-0001-7806-8505)

Teodorico de Castro Ramalho de Castro Ramalho

Department of Chemistry, Federal University of Lavras 37200-900, Lavras – MG, Brazil

[ID https://orcid.org/0000-0002-7324-1353](https://orcid.org/0000-0002-7324-1353)

Trabalho apresentado no **XXXI Congresso de Pós-graduação**, promovido pela Pró-Reitoria de Pós-Graduação da UFLA, e também no evento online **3rd European Symposium on Chemical Bonding (CBOND 2022)**. Título: Use of δ -FeOOH for remotion of Soman Neurotoxic Agent: Chemisorption and/or Physisorption

PRPG
Pró-reitoria de
Pós-graduação



Certificado

Certificamos que o trabalho intitulado **Use of δ -FeOOH for remotion of Soman Neurotoxic Agent: Chemisorption and/or Physisorption**, de autoria de **Paulo Campos, Viviane Vals e Teodorico Ramalho** foi apresentado no **XXXI Congresso de Pós-graduação**, promovido pela Pró-Reitoria de Pós-Graduação, realizado no período de **03 e 04 de novembro de 2022** no câmpus da Universidade Federal de Lavras, sob número de protocolo 20221011122415500204.

Lavras, 24/11/2022

Adelir Aparecida Saczk
Adelir Aparecida Saczk
Pró-reitora de Pós-graduação

Use of δ -FeOOH for remotion of Soman Neurotoxic Agent: Chemisorption and/or Physisorption

Campos, P. T. B.^{1*}; Vaiss, V. S.¹ Ramalho, T. C.^{1†}

¹Department of Chemistry – Federal University of Lavras (UFLA) Caixa Postal 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – Brazil.

* paulo.campos2@estudante.ufla.br; † teo@ufla.br

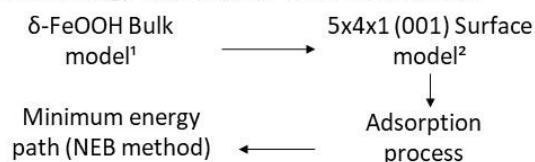
Keywords: δ -FeOOH; Nerve agents; Soman.

01 INTRODUCTION

Nerve agents (NA) are extremely poisonous chemicals, that disrupt nervous system. They are classified as chemical warfare agents, and nowadays due to low cost and easy synthesis process, are seen in terrorists attacks. Thus, new materials are studied and proposed to remotion and neutralizing this compounds. This work aimed to evaluate the remotion of Soman using δ -FeOOH as adsorbent, by computational simulations.

02 METHODOLOGY

All simulations were made in QuantumESPRESSO software package, applying the DFT approach in periodic conditions, with Hubbard correction (DFT+U) and the long-distance interactions (D3). The PAW methodology was used with GGA-PBE functional.



03 RESULTS AND DISCUSSION

We tested the interaction of Soman with δ -FeOOH via O, F and both atoms (figure 1). The results indicate a physisorption, preferably via phosphoryl oxygen (P=O). The calculated adsorption energies are presented in table 1.

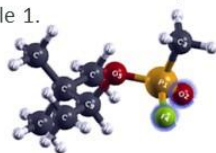


Figure 1: Optimized Soman Structure. Potential adsorption Sites are highlighted

Table 1: Adsorption energy of Soman on (001) δ -FeOOH surface

VIA	E. Ads. (kcal/mol)
O	-6,6
F	-3,8
O+F	-6,0

Analyzing the possibility of chemisorption, there was a vacancy formation on surface, due to interaction between $-\text{OH}_{\text{surface}}$ and P_{Soman} , releasing a HF molecule. The activation energy is equal 8,79 kcal/mol, also, the global energy reaction is -27,84 kcal/mol.

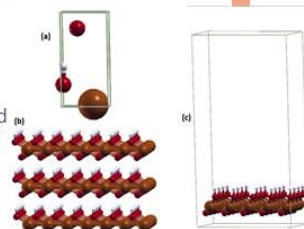


Figure 2 – δ -FeOOH structures (a) Optimized unit cell, (b) Bulk model and (c) Surface model

04 CONCLUSION

The δ -FeOOH is a promising adsorbent in remotion of nerve agents and organophosphate compounds. Both adsorption process, physical and chemical, are possible due to energetic favoring and low activation barrier.

05 REFERENCES

1. DRITS, V.A.; *et. al.* Clay Minerals. 1993, 28, 209-222
2. LACERDA, L.C.T.; *et. al.* J Mol Model. 2021, 27, 249.

Acknowledgements: The authors are grateful for financial support of agencies CAPES, CNPq e FAPEMIG.

