

Artigo

A Química Teórica a Serviço da Defesa Química: Degradação de Agentes Neurotóxicos em Superfícies de Óxido e Hidróxido de Magnésio

Alvim, R. S.; Vaiss, V. S.; Leitão, A. A.; Borges Jr., I.*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (3), 687-723. Data de publicação na Web: 14 de abril de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Theoretical Chemistry at the Service of the Chemical Defense: Degradation of Nerve Agents in Magnesium Oxide and Hydroxide Surface

Abstract: The Pró-Defesa funding of projects was a joint initiative of CAPES and the Ministry of Defense to fund research in defense. In this article we review the main scientific results obtained in the project “Formação de Pessoal Qualificado em Química Quântica Computacional para Atuação na Área de Defesa Química”, funded by the first edition of Pró-Defesa in 2005, which involved a collaboration between the Departments of Chemistry of the Federal University of Juiz de Fora and of the Military Institute of Engineering. The main goal of this project was to study, using theoretical-computational methods, the potential of magnesium oxide and hydroxide surfaces to degrade organophosphorus (OP) substances used as warfare agents, also known as neurotoxins. These substances inhibit the acetylcholinesterase, enzyme of fundamental role in the central nervous system. The VX (*O*-ethyl-*S*-(2-diisopropylethylamino) ethyl methylphosphonothioate) and sarin (isopropyl methylphosphonofluoridate) agents are some of the main neurotoxic agents, thus the search for ways to degrade them is considerably important. In this paper, we present theoretical investigations of two chemical degradation processes of organophosphates: the hydrolysis of a VX-like OP compound (*O,S*-dimethyl methylphosphonothioate, DMPT) by the dissociative chemisorption on the MgO(001) surface and the degradation of sarin by a surface of magnesium hydroxide Mg(OH)₂, known as brucite. These processes were studied by the combination of density functional theory (DFT) with periodic boundary conditions, an approach that is the state of the art of the theoretical methods for this type of problem. In the case of DMPT, we proposed a degradation mechanism that involves degradation reactions of DMPT and water molecules in the presence of two types of MgO(001) surface models: terrace and Al-doped. Conformations, free energy differences, transition states and reaction barriers were calculated. We showed that the MgO(001) surface acts as a possible catalyst for the degradation of VX, but with higher selectivity than the Al-doped surface when compared with sites without defects on the terrace. These results may have important applications as well as to serve as reference for further studies on the decomposition of VX. In the degradation process of sarin using brucite, we proposed four elementary reactions for the global mechanism. We analyzed the adsorption of sarin on the brucite layer through the fluorine and the phosphoryl oxygen atoms (P=O). The two transition states correspond to a hydroxyl anion motion toward the phosphorus atom and to a fluoride moving toward the hydroxyl vacant position; the activation barrier for the rate-limiting step, corresponds to adsorbed sarin attacked by the brucite hydroxyl. The products of the global reaction were an isopropyl methylphosphonate molecule and [Mg(OH)_{2-x}]F_x. The results of the deactivation process of sarin using a brucite surface show the potential of layered hydroxides to degrade OP compounds. Also the results of this research have a dual character because several pesticides are organophosphorous compounds. Furthermore, the theoretical approach employed can be used for various chemicals processes to get quite accurate results.

Keywords: VX; sarin; DFT; MgO(001); Mg(OH)₂; layered hydroxide; adsorption; hydrolysis; reaction barrier; chemical defense.

Resumo

O edital Pró-Defesa foi uma iniciativa conjunta da CAPES e do Ministério da Defesa para financiar pesquisas na área de defesa. Neste artigo revisamos os principais resultados científicos obtidos no projeto “Formação de Pessoal Qualificado em Química Quântica Computacional para Atuação na Área de Defesa Química”, em parceria entre os departamentos de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e do Instituto Militar de Engenharia, financiado pelo primeiro edital Pró-Defesa, lançado em 2005. O principal objetivo deste projeto foi estudar, com métodos teórico-computacionais, o potencial de óxidos e hidróxidos de magnésio para desativar compostos organofosforados (OP) usados como agentes de guerra, também conhecidos como neurotóxicos. Essas substâncias são inibidores da acetilcolinesterase, enzima com papel fundamental no sistema nervoso central. Os agentes VX (O-etil metilfosfonotioato de S-2-(diisopropilamino)etila) e sarin (isopropil metilfosfonofluoridato) são dois dos principais agentes neurotóxicos. A busca por formas de degradá-los é, portanto, um tema de considerável importância. Neste trabalho, apresentamos investigações teóricas de dois processos químicos de degradação de OP em óxidos: a hidrólise de um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de O,S-dimetila, DMPT) pela quimissorção dissociativa na superfície de MgO(001) e a degradação do composto sarin pelo hidróxido de magnésio Mg(OH)₂, conhecido como brucita. Estes processos foram estudados pela combinação da teoria do funcional da densidade (DFT) com condições periódicas de contorno, abordagem que é o estado na arte dos métodos teóricos para este tipo de problema. No caso do DMPT, propusemos um mecanismo de degradação que envolve reações das moléculas de DMPT e de água na presença de dois tipos de modelos de superfície de MgO(001): tipo terraço e dopada com Al. Conformações, diferenças de energia livre, estados de transição e barreiras de reação foram calculadas. Mostramos que a superfície de MgO(001) atua como um possível catalisador para degradar o VX, mas com uma maior seletividade dos sítios dopados com Al em comparação com os sítios sem defeito no terraço. Estes resultados podem ter importantes aplicações, bem como servir de referência a estudos posteriores da decomposição de VX. No processo de degradação do sarin em brucita, foram propostas quatro reações elementares para a reação global. Primeiramente, estudamos a adsorção de sarin na superfície da brucita através dos átomos de flúor e do oxigênio de fosfonila (P=O). Dois intermediários e dois estados de transição foram encontrados. Um estado de transição corresponde ao movimento da hidroxila da brucita em direção ao átomo de fósforo e o outro ao movimento do fluoreto para a vacância deixada pela hidroxila. A maior barreira de ativação encontrada está relacionada ao ataque da hidroxila da brucita à molécula de sarin adsorvida na superfície. Os produtos da reação global foram uma molécula de isopropil metilfosfonato e o composto [Mg(OH)_{2-x}]F_x. Os resultados do processo de desativação de sarin usando a superfície da brucita mostram o potencial de hidróxidos lamelares em degradar compostos OP. Os resultados desta pesquisa têm caráter duplo pois vários agrotóxicos são substâncias organofosforadas. Ademais, a abordagem teórica empregada pode ser usada para investigar variados processos químicos e obter resultados de utilidade prática bastante acurados.

Palavras-chave: VX; sarin; DFT; MgO(001); Mg(OH)₂; hidróxido lamelar; adsorção; hidrólise; barreira de reação; defesa química.

* Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Química, Praça General Tibúrcio, 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ itamar@ime.eb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140043](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140043)

A Química Teórica a Serviço da Defesa Química: Degradação de Agentes Neurotóxicos em Superfícies de Óxido e Hidróxido de Magnésio

Raphael S. Alvim,^a Viviane S. Vaiss,^a Alexandre A. Leitão,^a Itamar Borges Jr.^{b,*}

^a Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, CEP 36036-330, Juiz de Fora-MG, Brasil.

^b Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Química, Praça General Tibúrcio, 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* itamar@ime.eb.br

Recebido em 8 de abril de 2014. Aceito para publicação em 10 de abril de 2014

1. Introdução

- 1.1. Agentes neurotóxicos
- 1.2. Os agentes neurotóxicos tipo VX e sarin
- 1.3. MgO e brucita

2. Metodologia

3. Resultados

- 3.1. Degradação do agente neurotóxico tipo VX pelo óxido de magnésio
- 3.2. Degradação do agente neurotóxico sarin pela brucita

4. Conclusões

1. Introdução

1.1. Agentes neurotóxicos

As substâncias químicas são utilizadas como armas químicas desde a Antiguidade, mas ganharam importância militar na I Guerra Mundial quando o exército alemão atacou tropas aliadas na Bélgica com gás cloro. A partir daí, a guerra foi marcada pelo advento de técnicas ofensivas e defensivas,

utilizando esses agentes, de ambos os lados.¹ Entretanto, os agentes neurotóxicos só foram descobertos na década de 1930, na Alemanha, quando cientistas tentavam sintetizar pesticidas mais potentes. Os primeiros neurotóxicos, tabun e sarin, foram sintetizados pelo químico alemão Gerhard Schrader, em 1936 e 1938, respectivamente. Mais tarde, o soman foi sintetizado por Richard Kuhn, também na Alemanha, em 1944. Em 1952, Ranajit Ghosh sintetizou na Inglaterra o VX.

Estima-se que foram produzidas pela

Alemanha, durante a II Guerra Mundial, entre 10 e 30 toneladas de tabun e 5 a 10 toneladas de sarin, mas o uso desses agentes durante o conflito nunca aconteceu. O primeiro relato da utilização de agentes neurotóxicos ocorreu no período 1984-1988 durante a guerra Irã-Iraque. Naquele momento, as forças iraquianas de Saddam Hussein usaram o sarin contra as forças iranianas e contra curdos iraquianos. Depois, em junho de 1994 e março de 1995, no Japão, a seita Aum Shinrikyo usou sarin em ataques terroristas num prédio em Matsumoto e no metrô de Tóquio. O ataque em Matsumoto resultou na morte de sete pessoas e mais de 200 hospitalizações, enquanto que em Tóquio 12 pessoas morreram e mais de 5.500 foram hospitalizadas. Em 1996, o governo dos Estados Unidos reconheceu que durante a Guerra do Golfo, em 1991, as tropas operacionais foram potencialmente expostas a sarin. Recentemente, em 21 de agosto de 2013, o gás sarin foi usado em um ataque com mísseis realizado na capital da Síria, Damasco, resultando em inúmeras mortes, particularmente de civis. Os Estados Unidos acusaram o governo do Presidente sírio

Bashar al-Assad de ter realizado o ataque. Entretanto, ele negou as acusações e culpou grupos rebeldes de oposição pelo episódio.²⁻⁴

Os agentes neurotóxicos são classificados como agentes do tipo G. Ex: GB (sarin), GD (soman), GA (tabun) ou agentes do tipo V. Ex: VX {S-[2-(disopropilamino) etil]-O-etil metilfosfonotioato} e VR ou VX Russo {N,N-dietil-2-[metil-(2-metilpropoxi) fosforil] sulfaniletanamina}. A letra G representa o país de origem "Germany" e a letra V denota "Venomous".⁵ Estas substâncias são compostos organofosforados (OP), ésteres do ácido fosfórico, semelhantes a muitos pesticidas comercialmente disponíveis. São considerados armas de destruição em massa, pois são simples e facilmente fabricados, dispersam-se com facilidade na atmosfera, são de difícil detecção e têm potencial para matar centenas de pessoas em um único ataque.⁶

Todos os OP que podem atuar como agentes neurotóxicos têm a mesma estrutura básica: um átomo de fósforo central ligado a um átomo de oxigênio, a um grupo "abandonador (X)", a um radical alquila (R) e a um grupo OR (Figura 1).

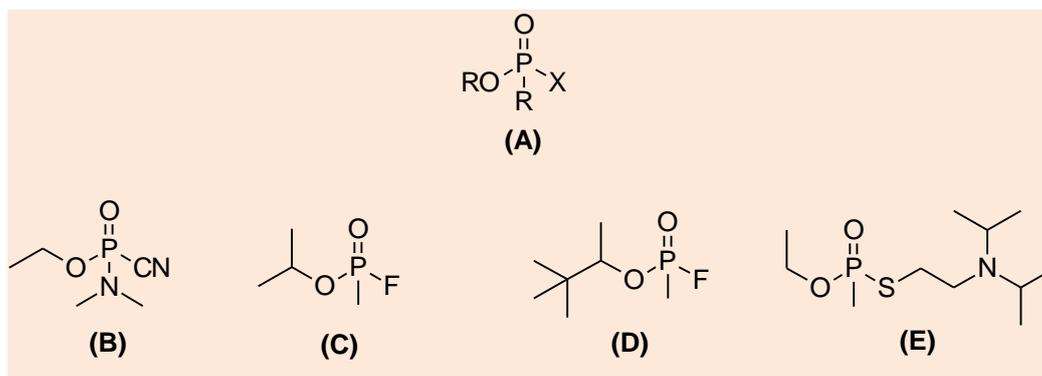


Figura 1. Agentes neurotóxicos. (A) estrutura básica de um agente neurotóxico, (B) tabun, (C) sarin, (D) soman e (E) VX

Na temperatura normal esses compostos são líquidos voláteis. O sarin é o mais volátil, enquanto os outros, em ordem decrescente de volatilidade, são o soman, o tabun e o VX.⁵ Os tipos G e V podem ser fatais na proporção

de alguns miligramas para um homem de cerca de 70 kg. A contaminação por estes compostos pode ocorrer por respiração, via inalação, ou por contato com a pele, via penetração cutânea (Tabela 1).

Tabela 1. Doses letais dos quatro principais agentes neurotóxicos⁴

Agente neurotóxico	Volatilidade em 25 °C (mg.m ⁻³)	LCt ₅₀ * por inalação (mg.min ⁻¹ .m ⁻³)	LD ₅₀ ** por contato com a pele (mg.kg ⁻¹)
tabun (GA)	610,0	400	1000
sarin (GB)	22000,0	100	1700
soman (GD)	3900,0	50	350
VX	10,5	10	6-10

* LCt50 (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.

A enzima acetilcolinesterase faz parte de uma classe de enzimas conhecidas como esterases, que catalisam a hidrólise de ésteres e tem uma alta afinidade por ésteres de colina. Um desses ésteres é a acetilcolina, importante neurotransmissor sintetizado pelas células transmissoras ou pré-sinápticas do sistema nervoso. A acetilcolinesterase catalisa a hidrólise da acetilcolina em colina e acetato após a transmissão do impulso nervoso pela acetilcolina. Os agentes neurotóxicos, quando presentes no sistema nervoso, se ligam covalentemente a um fragmento de serina no sítio ativo da acetilcolinesterase, inicialmente mediante a quebra da ligação do fósforo com o grupo “abandonador”. Após um período que varia de 2 minutos a 2 dias, dependendo do agente, ocorre a desalquilação do composto, inibindo a enzima num processo irreversível conhecido como envelhecimento ou maturação. Na ausência da acetilcolinesterase, a acetilcolina liberada acumula-se e evita a transmissão suave dos impulsos nervosos através da fenda sináptica da junção nervosa, o que leva ao colapso no sistema nervoso central, à perda da coordenação muscular, convulsões e, finalmente, à morte. Como antídotos contra a intoxicação por agentes neurotóxicos, os fármacos mais utilizados são a atropina, o diazepam e uma oxima. A atropina obstrui um tipo de receptor de acetilcolina, evitando

assim sua acumulação, o diazepam controla as convulsões e a oxima consegue “regenerar” a enzima quando o processo de envelhecimento ainda não ocorreu.⁷⁻¹⁰

Em 13 de janeiro de 1993, 170 países, entre os quais o Brasil, assinaram em Paris a Convenção Internacional Mundial Sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Estocagem e Uso de Armas Químicas (CPAQ). Este tratado entrou em vigor em 29 de abril de 1997. O texto da Convenção, além de proibir o desenvolvimento, a produção, o armazenamento e o emprego das armas químicas, estabelecia um prazo de 10 anos para que os países detentores de tais armas as destruíssem.

Desde que Convenção entrou em vigor, muitos esforços têm sido feitos para desenvolver e implementar métodos de identificação de agentes neurotóxicos, seus precursores ou os produtos de degradação, uma vez que as análises podem desempenhar um papel importante na verificação do tratado, bem como viabilizar o monitoramento e a destruição destes compostos. Os métodos mais frequentemente utilizados na identificação dos agentes neurotóxicos e seus precursores ou produtos de degradação, baseiam-se na cromatografia a gás em combinação com a espectrometria de massas, na cromatografia líquida com espectroscopia de ressonância

magnética nuclear e na eletroforese capilar.^{11,12}

Na década de 1980, a incineração foi o método preferido para destruir estoques de agentes neurotóxicos. Contudo, o grande problema desse processo é a produção de gases tóxicos e corrosivos, o que leva à necessidade de filtrá-los e purificá-los, com custo bastante elevado para um processo em larga escala. Por isso, a substituição nucleofílica e a oxidação tornaram-se os meios preferidos de degradação dos agentes tóxicos sob condições brandas. Um método bastante eficiente para degradar quantidades pequenas desses compostos em superfícies contaminadas ou contêineres consiste no uso de uma solução líquida contendo um excesso de hidróxido para converter os compostos rapidamente, na temperatura normal, em produtos significativamente menos tóxicos;^{13,14} Entretanto, este procedimento não é eficiente para a destruição de todos os agentes neurotóxicos. O VX, por exemplo, tem solubilidade limitada em meio básico, reage lentamente com o íon hidróxido com tempo de meia vida de 31 minutos em NaOH 0,1 mol L⁻¹ em 22 °C, e ainda leva a um

subproduto estável e altamente tóxico, o ácido tióico. Assim, a degradação do VX requer uma via química diferente. Uma alternativa é o uso de peroxiácidos, que oxidam o átomo de enxofre e promovem a rápida clivagem da ligação P-O.¹⁵ Atualmente, a maioria das pesquisas visa o uso de óxidos de metais e argilas minerais como adsorventes e catalisadores para a desativação química dos agentes neurotóxicos. O objetivo do uso do catalisador é a seletividade e a redução da barreira energética do processo de hidrólise do agente neurotóxico.

Devido à extrema toxicidade e ao uso restrito pela CPAQ existem poucos trabalhos experimentais com agentes neurotóxicos. A maior parte desses estudos é realizada com os compostos dimetil metilfosfonato, DMMP (dimethyl methylphosphonate) mostrado na Figura 2A, e com o trimetilfosfato, TMP (trimethylphosphate) mostrado na Figura 2B. Estes compostos são usados como moléculas análogas para o estudo experimental das interações de ésteres fosfóricos com superfícies sólidas.

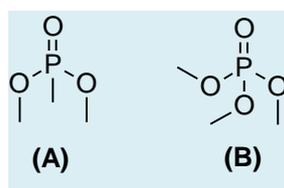


Figura 2. Moléculas usadas como análogos dos agentes neurotóxicos. (A) molécula de dimetil metilfosfonato (DMMP) e (B) molécula de trimetilfosfato (TMP)

Vários estudos experimentais examinaram a adsorção de DMMP na superfície de diversos óxidos, tais como o Al₂O₃,¹⁶ MgO,¹⁷⁻¹⁹ Al₂O₃, MgO, La₂O₃ e Fe₂O₃,²⁰ CeO₂ e FeO,²¹ SiO₂,²² WO₃,²³ TiO₂^{24,25} e Y₂O₃.²⁶ A adsorção de DMMP nesses óxidos acontece por meio da formação de ligação coordenada entre o átomo de oxigênio do grupo fosforilato e um sítio ácido da superfície, seguido por eliminação dos grupos metoxila, nos quais os átomos de hidrogênio se associam com a superfície, para formar metanol. O produto final para esses óxidos é o metilfosfonato

ligado à superfície, com a ligação P-CH₃ intacta.

Um estudo comparativo da adsorção das moléculas de DMMP, TMP e metildiclorofosfato sobre a superfície de WO₃ usando espectroscopia na região do infravermelho foi feito por Kanan.²³ As moléculas de DMMP e TMP são adsorvidas nos sítios ácidos da superfície através do grupo P=O. A adsorção do metildiclorofosfato difere dos análogos DMMP e TMP, pois quando o primeiro se adsorve na superfície

através do grupo P=O acontece a hidrólise do grupo P-Cl por águas adsorvidas. Devido a esse fato, dados de espectroscopia na região do infravermelho sugerem que o metildiclorofosfato é uma estrutura semelhante melhor para estudos teóricos de agentes neurotóxicos do que o DMMP e TMP.

A adsorção de DMMP em montmorilonita, por sua vez, ocorre devido às interações com os cátions interlamelares e levam ao deslocamento de água na região interlamelar. Estes resultados foram obtidos por espectroscopia na região do infravermelho e Raman.^{27,28}

Estudos experimentais e teóricos com óxidos metálicos tais como MgO, Al₂O₃, FeO, CaO, TiO₂, α-Fe₂O₃, ZnO, WO₃ e argilas minerais, mostram que estes materiais são adsorventes destrutivos na descontaminação de agentes neurotóxicos, pois rompem as principais ligações moleculares relacionadas à atividade neurotóxica. O entendimento das interações de ésteres fosfóricos com estas superfícies é então muito importante para o desenvolvimento de adsorventes eficientes para a destruição química de OP neurotóxicos e para o estudo do destino e transporte de pesticidas em solo.¹⁷

Wagner,²⁹⁻³¹ usando ressonância magnética nuclear no estado sólido, encontrou que GB, GD e VX hidrolisam-se em superfície de nanopartículas reativas de MgO, CaO e Al₂O₃. A hidrólise de VX e GD produz os complexos não tóxicos ligados às superfícies: ácido etilmetilfosfônico e ácido pinacolilmetilfosfônico, respectivamente. Na superfície do Al₂O₃ o GB forma o ácido isopropil metilfosfônico.

Bermudez³²⁻³⁴ simulou a adsorção de uma série de moléculas que contém o grupo P=O em γ-Al₂O₃, suporte muito usado em catálise, usando cálculos *ab initio*, DFT com o funcional B3LYP e modelos de aglomerados. No primeiro trabalho Bermudez³² comparou dados experimentais e teóricos de espectroscopia na região do infravermelho da adsorção de DMMP e sarin em γ-Al₂O₃. Em

ambos os casos, a ligação coordenada Al---P=O é o modo energeticamente mais favorável para adsorção. A energia de adsorção do DMMP em γ-Al₂O₃ é maior do que a do sarin. Em outro trabalho, Bermudez³⁵ estudou a adsorção de triclorofosfato, DMMP e sarin sobre a superfície de sílica amorfa. Em todos os casos, o modo energeticamente mais favorável de adsorção é via ligação hidrogênio entre dois grupos Si-OH e o átomo de oxigênio do grupo P=O. Nos dois trabalhos, o espectro vibracional na região do infravermelho das moléculas livres e adsorvidas concordam, em geral, com o experimental. Trabalho anterior de Murashov e Leszczynski³⁶ já mostrava que grupos fosfato podem formar uma forte ligação hidrogênio com os grupos silanol da superfície de sílica.

Usando a metodologia DFT, a teoria de perturbação de segunda ordem Møller-Plesset, MP2 (Møller-Plesset second order), funcional B3LYP e modelos de aglomerados, Kolodziejczyk *et al.*³⁷ calcularam as interações de diisopropilfluorofosfato com as superfícies de MgO e CaO e simularam os espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman. A molécula de diisopropilfluorofosfato fisissorve na superfície desses dois óxidos interagindo com o metal do óxido através do grupo P=O. As propriedades termodinâmicas e as energias de interação mostram que a adsorção em MgO é a mais forte.

Michalkova *et al.*,³⁸ usando a mesma metodologia citada acima, estudaram a adsorção e decomposição de sarin sobre a superfície de óxido de magnésio e num outro trabalho³⁹ fizeram a adsorção de tabun num modelo hidroxilado e não hidroxilado de CaO. Em modelos de nanosuperfície e de superfície hidroxilada de MgO ocorre a fisissorção do sarin, e em pequeno fragmento de MgO não hidroxilado o sarin é quimissorvido formando ligações covalentes com a superfície. O caminho de reação da decomposição do GB catalisado pelo MgO foi calculado. O mecanismo de reação proposto acontece em duas etapas: primeiro o sarin

adsorve na superfície de MgO por meio de três ligações químicas; depois a ligação P-F do sarin é rompida e o átomo de flúor transfere-se para o átomo de Mg da superfície, formando a ligação Mg-F. No caso do tabun mostrou-se que ele quimissorve na superfície não hidroxilada de CaO devido à formação da ligação P=O. No caso da superfície hidroxilada o tabun fisissorve por interações intermoleculares fracas.

Paukku *et al.*⁴⁰ também usaram DFT, teoria de perturbação MP2, funcional B3LYP e modelos de aglomerados, para estudar a adsorção de DMMP e TMP também em superfície de CaO. Três tipos de modelos de superfície para CaO foram usados: uma superfície não hidroxilada, uma totalmente hidroxilada e uma parcialmente hidroxilada. DMMP e TMP são quimissorvidos nas superfícies não hidroxilada e parcialmente hidroxilada (a quimissorção envolve a ligação entre os átomos de fósforo das moléculas e o oxigênio da superfície) e fisissorvidos na superfície totalmente hidroxilada onde há formação de interações intermoleculares fracas: ligação hidrogênio entre os grupos C-H de DMMP e TMP e o átomo de oxigênio e os grupos OH da superfície. Estes resultados demonstram que as hidroxilas da superfície comprometem a adsorção.

Cálculos DFT, teoria de perturbação MP2, aproximação ONIOM e modelos de aglomerados foram usados para estudar a adsorção de DMMP e tabun em $(\text{ZnO})_n$ (onde $n = 4, 18, 24$) e superfícies (0001). Diferentes sítios de adsorção e orientações de DMMP foram considerados. Em todas as superfícies, a adsorção procede como quimissorção via formação de ligação química Zn-O no caso do DMMP, e ligação covalente P-O ou ligação química Zn-N para tabun. O tipo de superfície afeta a interação e a energia da interação intermolecular. A adsorção de DMMP e tabun é energeticamente mais favorável na superfície de ZnO não polar.⁴¹

A adsorção de sarin e soman em superfícies tetraédrica e octaédrica de dickita foi investigada usando método ONIOM, funcional B3LYP e modelos de aglomerados. A adsorção ocorre por meio da formação de

múltiplas ligações hidrogênio. Na superfície octaédrica essas ligações acontecem entre o átomo de oxigênio e os grupos metila do sarin e do soman e as hidroxilas da superfície e na superfície tetraédrica entre os grupos metila do sarin e do soman e o átomo de oxigênio basal da superfície.⁴²

Michalkova *et al.*⁴³ também estudaram, com a mesma abordagem acima descrita, o mecanismo de adsorção de sarin e soman em fragmentos tetraédricos de argilas minerais contendo Si^{4+} e Al^{3+} como cátions centrais. Os agentes neurotóxicos interagem de modo similar com os fragmentos da argila mineral. Ocorre quimissorção entre sarin e soman e os aglomerados $[\text{AlO}(\text{OH})_3]^{2-}$ e $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ por meio da formação da ligação química P-O. Em fragmentos neutros houve fisissorção por meio das ligações hidrogênio C-H-O e O-H-O. Os valores da variação da energia livre de Gibbs ΔG para sistemas fracamente interagentes (com entalpia de formação negativa) são positivos. As interações com os fragmentos contendo Al^{3+} como cátion central são mais estáveis. Assim, sarin e soman adsorvem preferencialmente nesses tipos de fragmentos.

1.2. Os agentes neurotóxicos tipo VX e sarin

Dentre os vários agentes neurotóxicos do tipo V existentes, o VX (Figura 3A) é o principal representante. Os Estados Unidos estocam milhares de toneladas de VX.¹⁵ A estrutura química do VX é também usada como modelo para a síntese de outros neurotóxicos do tipo V, como o VR, estocado na Rússia.¹⁵ Na agricultura, o inseticida malation também foi sintetizado a partir do VX.⁴⁴ Além de ser a base estrutural para outros tipos de compostos análogos da família dos agentes V, o VX, assim como todos os agentes neurotóxicos, tem diferentes confôrmeros na temperatura ambiente que se distinguem pelo valor do ângulo diedro.⁴⁵ O VX tem elevada toxicidade no sistema nervoso (LD_{50} de $0,008 \text{ mg.kg}^{-1}$

intravenoso e $0,028 \text{ mg.kg}^{-1}$ percutânea), baixa volatilidade (pressão de vapor de $7,0 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ em 298 K), alto ponto de ebulição (571 K) e relativa estabilidade frente à hidrólise espontânea (50% degradado em 78 horas em 295 K, $\text{pH}=7,0$).^{15,46} Por essas razões, o VX é um dos mais tóxicos e persistentes agentes de guerra química existentes.

Para estudar o VX usamos um composto tipo VX (metilfosfonotioato de *O,S*-dimetila ou DMPT), no qual alguns radicais são substituídos por grupos metila (Figura 3B). Esse modelo de composto tem sido pesquisado⁴⁷ e possui características químicas idênticas às do próprio VX. A simplificação da estrutura da molécula de VX permitiu reduzir o custo computacional e investigar um menor número de confôrmeros sem comprometer o estudo acurado da química envolvida.

Outro agente neurotóxico que estudamos

foi o sarin (Figura 3C), cujo nome IUPAC é isopropil metilfosfonofluoridato, ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$). O sarin é um líquido incolor, inodoro à temperatura normal, de volatilidade em 25°C igual a 22000 mg.m^{-3} ; o seu vapor é incolor e possui odor adocicado. Apresenta ponto de ebulição em 158°C e ponto de fusão em -56°C e tem densidade de $1,09 \text{ g.mL}^{-1}$ em 25°C .⁴⁶ A LC_{50} do sarin é de 100 mg/min.m^3 e a $\text{LD}_{50} = 1700 \text{ mg.70 kg}^{-1}$. A toxicidade do sarin está relacionada com a ligação entre o grupo fosfato e o átomo de flúor. Assim, o rompimento dessa ligação é um modo de desativá-lo. O sarin é o agente neurotóxico mais visado para uso em ataques de destruição em massa devido a sua maior volatilidade.

Como o agente VX é o mais potente e o sarin é o mais visado para uso em ataques, optamos por estudar a degradação de ambos.

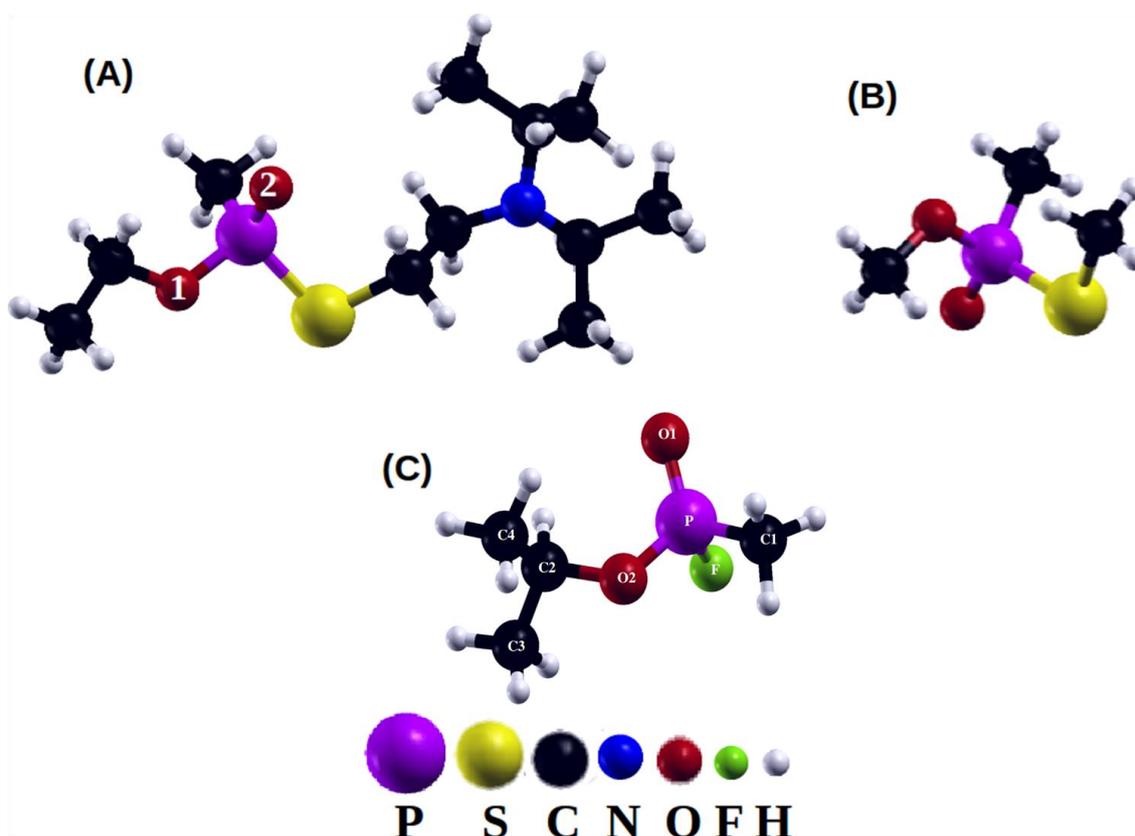


Figura 3. (A) Estrutura otimizada do VX. (B) Estrutura otimizada do composto tipo VX, DNTP e (C) Estrutura otimizada do sarin

1.3. MgO e Brucita

Dentre os óxidos metálicos, o óxido de magnésio mostra potencial adsorvente destrutivo para os agentes neurotóxicos. Li *et al.*^{19,48} mostraram que a reação de água com a superfície de MgO contribui para aumentar a capacidade catalítica desse óxido em degradar compostos OP. A partir desses resultados verificou-se que o MgO pode ser um potencial catalisador para a hidrólise do VX. Portanto, o estudo da hidrólise desse OP, possivelmente catalisada pelo MgO, pode fornecer importantes resultados para a proposta de um eficiente mecanismo pela quebra da ligação neurotóxica P-S.

No campo da catálise heterogênea, muitas reações de adsorção molecular que envolvem as características ácido-base da superfície de MgO são bem conhecidas.⁴⁹ Na superfície de MgO (001), os sítios superficiais pentacoordenados de Mg_5^{2+} e O_5^{2-} possuem baixa reatividade, mas são muito importantes em catálise heterogênea, principalmente na interação com diferentes tipos de gases relacionados ao meio ambiente^{50,51} e no

processo inicial de hidroxilação/protonação dessa superfície.⁵²⁻⁵⁵ A maior parte da superfície (001) é composta por esses dois tipos de sítios que não são totalmente hidroxilados. Por outro lado, mesmo em pequenas proporções, inúmeras irregularidades estruturais estão naturalmente presentes em superfícies de óxidos metálicos.

Dentre os vários tipos de defeitos, os mais comuns são aqueles relacionados à inclusão de átomos dopantes na estrutura, que alteram de forma direta as propriedades ácido-base nesses sítios.^{56,58} Os sítios de Mg dopados e as vacâncias de Mg são chamados respectivamente de centros V_S -dopado e V_S ^{59,60} (Figura 4A). As vacâncias V_S^{2-} , que correspondem à remoção de Mg^{2+} , são geradas principalmente com o intuito de manter a eletroneutralidade do composto quando há centros V_S -dopados com átomos de raios iônicos maiores que o do Mg^{2+} . As vacâncias V_S^{2-} favorecem a formação de sítios O_4^{2-} tetracoordenados que, por sua vez, são muito mais reativos que os pentacoordenados O_5^{2-} .

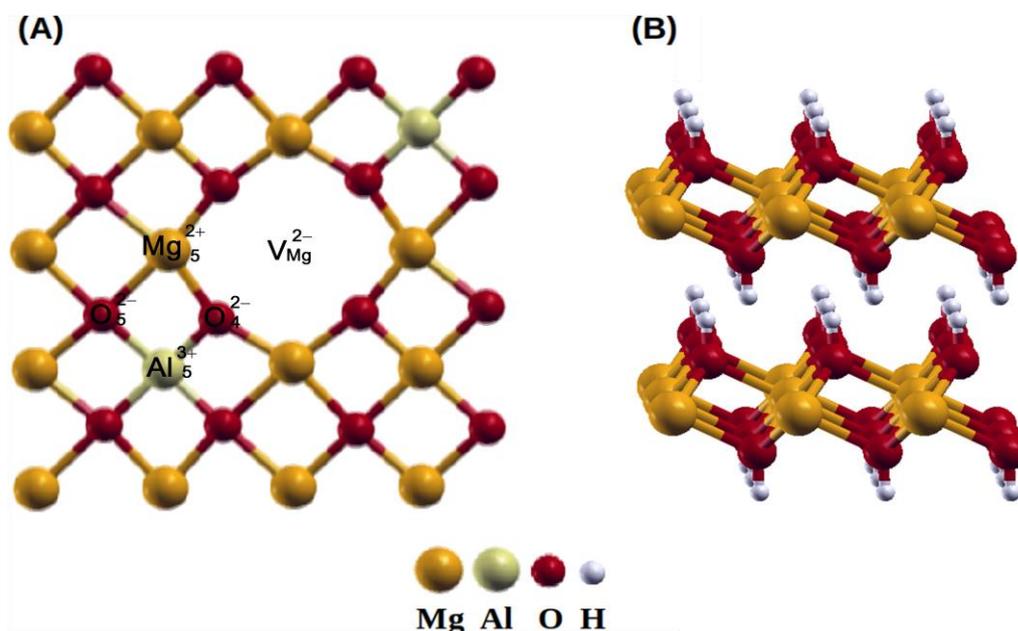


Figura 4. Estruturas otimizadas: (A) superfície de MgO (001) com os sítios de alumínio (Al_5^{3+}) e magnésio (Mg_5^{2+}) pentacoordenados, oxigênios tetra (O_4^{2-}) e pentacoordenados (O_5^{2-}) e vacância de magnésio (V_{Mg}^{2-}) indicados. Vista superficial na direção (001). (B) Estrutura lamelar do $Mg(OH)_2$ na direção (010)

As características eletrônicas dos sítios V_{Al} e O_4^{2-} são essenciais para as reações ácido-base em óxidos mistos de Mg/Al em comparação à reatividade do MgO. Os óxidos mistos de Mg/Al são obtidos pela decomposição térmica controlada de hidrotalcitas,^{61,62} e possuem uma estrutura ainda não bem descrita na literatura uma vez que esse tipo de óxido é obtido na forma policristalina e com baixa cristalinidade.⁶³ Consequentemente, a técnica de difração de raios X de pó é limitada a caracterizar pobremente os tipos de sítios presentes na sua estrutura cristalina. Outra questão envolvida é a possibilidade de se obter diferentes estruturas para esse óxido, que dependem principalmente da taxa de aquecimento e da temperatura final da calcinação.⁶³ Por outro lado, uma vez que se pode obter hidrotalcita calcinada na faixa de fração molar de $0,20 \leq x \leq 0,33$,⁶⁴ a superfície de MgO(001) dopada com Al pode ser um bom modelo representativo inicial dos sítios superficiais do óxido misto de Mg/Al com baixa fração molar, assim como os modelos propostos por Rohrer *et al.*⁶⁵ Da mesma forma, a natureza ácida ou básica desses sítios na superfície de MgO(001) está diretamente relacionada com a atividade catalítica em relação a processos moleculares de adsorção e dissociação.

O termo “hidróxido lamelar” é usado para designar hidróxidos com estrutura em camadas. Dentre estes, os compostos tipo brucita são os hidróxidos que possuem estrutura mais simples. A brucita, $Mg(OH)_2$, apresenta simetria hexagonal e grupo espacial $P\bar{3}m$. Os íons Mg^{2+} estão localizados no centro de octaedros coordenados a hidroxilas nos vértices. Os octaedros são unidos pelas arestas, de modo a formar lamelas infinitas e neutras, mantidas coesas por ligações hidrogênio⁶⁶ (Figura 4B).

A substituição isomórfica de uma fração de cátions divalentes por cátions trivalentes faz com que as lamelas adquiram carga positiva, que pode ser balanceada por ânions na região interlamelar, formando assim outra classe de hidróxidos lamelares: os hidróxidos duplos lamelares (HDL), formados por dois

cátions metálicos. Além dos ânions, a região interlamelar dos HDL é ocupada por moléculas de água, o que leva ao empilhamento característico desses compostos. Esses podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, em que M^{2+} e Me^{3+} representam um cátion divalente e trivalente, respectivamente, e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m^- . Uma grande variedade de HDL pode ser preparada por diversas combinações de cátions M^{2+} e Me^{3+} ou pela variação da proporção entre eles, além da variação dos ânions interlamelares.⁶⁷

Os hidróxidos lamelares são bem conhecidos pelo grande potencial de aplicação tecnológica e industrial como catalisadores, suporte para catalisadores, precursores de catalisadores e materiais filtrantes ou adsorventes. Eles têm atraído bastante atenção na remoção de uma variedade de espécies contaminantes, inorgânicas ou orgânicas. Dentre as espécies inorgânicas estão os oxiânions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) e os ânions monoatômicos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)⁶⁸⁻⁷⁵. Dentre as espécies orgânicas estão os ácidos carboxílicos aromáticos como tereftalatos;⁷⁶ fenóis, por exemplo o 2,4,6-trinitrofenol;⁷⁷ pesticidas como o ácido 4-cloro-2-metil fenoxiacético;⁷⁸ dicamba;⁷⁹ surfactantes como o dodecil sulfato de sódio⁸⁰ e corantes sintéticos, por exemplo o Cibacron Yellow LS-R.⁸¹ Recentemente, estudamos o potencial do hidróxido lamelar brucita como adsorvente de fluoreto e o mecanismo desta reação usando cálculos DFT com condições de contorno periódicas.⁸² Usamos a mesma metodologia para investigar várias propriedades de hidróxidos lamelares. Dentre elas, foram examinados: a energia de formação de hidróxidos mistos do tipo brucita;⁸³ um modelo para HDL com o politipo 3R1,⁸⁴ mudanças que ocorrem no processo de desidratação de hidrotalcitas contendo os contraíons Cl^- e CO_3^{2-} ;²⁻⁸⁵ as interações intermoleculares lamela-ânion em compostos tipo hidrotalcita Zn-Al- A^{n-} ($A^{n-} = Cl^-, F^-, Br^-, OH^-, CO_3^{2-}, NO_3^-$ a partir da troca iônica no

HDL $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3} \cdot 2/3H_2O$ ⁸⁶; o caminho de reação das etapas iniciais da decomposição térmica de HDL;⁸⁷ o caminho de formação de ânions OH^- em brucita a partir da imigração de uma OH^- lamelar e a dissociação de uma molécula de água.⁸⁸

Neste trabalho, apresentamos os resultados de investigações teóricas de dois processos químicos de degradação de agentes neurotóxicos. No primeiro, examinamos a hidrólise de um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de O,S-dimetila, DMPT) pela quimissorção dissociativa na superfície de $MgO(001)$ ⁸⁹ e no segundo, discutimos a degradação do composto sarin pelo hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, conhecido como brucita.⁹⁰ O método DFT combinado com condições de contorno periódicas, o estado da arte para estudar processos químicos na presença de superfícies realísticas, foi usado nos trabalhos discutidos.

2. Metodologia

A degradação da molécula tipo VX pelo óxido de magnésio e de sarin pela brucita foram investigadas usando o pacote de programas Quantum-ESPRESSO,⁹¹ voltado para cálculos de estrutura eletrônica com o método DFT utilizando pseudopotenciais, condições de contorno periódicas e conjunto de base de ondas planas.⁹²⁻⁹⁵ As condições de contorno periódicas permitem a simulação

de superfícies estendidas sem os efeitos de borda presentes em modelos de *clusters*. Ademais, esta técnica permite descrever acuradamente o potencial de Madelung característico de uma superfície. O programa principal pode ser utilizado para calcular várias propriedades, tais como forças atômicas, tensões, otimizações estruturais, barreiras de energia, caminhos de reação, frequências dos fônons, tensores dielétricos, digitalização de imagens de microscopia de tunelamento e densidade de estados.

Os cálculos vibracionais foram realizados para verificar a natureza de todas as estruturas otimizadas. Frequências imaginárias não foram encontradas para os reagentes ou produtos de todas as reações. Uma frequência imaginária de valor baixo foi encontrada para cada estado de transição. Para a análise termodinâmica de todas as reações foi calculada a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), que incluiu as contribuições vibracionais utilizando a aproximação harmônica para o óxido de magnésio e a brucita, e as contribuições vibracional, translacional e rotacional para as moléculas em fase gás, de acordo com a bem conhecida expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

A entalpia H e a entropia S do óxido de magnésio e da brucita foram calculadas usando as expressões: $H(T) = E^{elec} + E^{ZPE} + E^{vib}(T)$ e $S(T) = S^{vib}(T)$. Nestas expressões E^{elec} , E^{ZPE} , $E^{vib}(T)$, e $S^{vib}(T)$ são a energia eletrônica, a energia de ponto zero e as contribuições vibracionais para a entalpia e entropia, respectivamente. $E^{vib}(T)$ é dada por:

$$E^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (Eq. 1)$$

e E^{ZPE} por:

$$E^{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} \right] \quad (Eq. 2)$$

A entropia vibracional $S^{vib}(T)$ é obtida de acordo com:

$$S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (Eq. 3)$$

As moléculas de VX, composto tipo VX, e sarin em fase gás foram tratadas com a seguinte aproximação:

$$H(T) = E^{\text{elec}} + E^{\text{ZPE}} + E^{\text{vib}}(T) + E^{\text{trans}}(T) + E^{\text{rot}}(T) + pV \quad (\text{Eq. 4})$$

onde $E^{\text{trans}}(T)$ e $E^{\text{rot}}(T)$ são as contribuições translacional e rotacional para a entalpia, respectivamente, ambas iguais a $(3/2)RT$, sendo R a constante universal dos gases. O termo pV é igual a RT . A entropia $S(p,T)$ para um gás pode ser calculada pela expressão:

$$S(T) = S^{\text{trans}}(p,T) + S^{\text{rot}}(T) + S^{\text{vib}}(T) \quad (\text{Eq. 5})$$

onde $S^{\text{trans}}(p,T)$ e $S^{\text{rot}}(T)$ são as contribuições translacional e rotacional para a entropia. As entropias translacional e rotacional, na aproximação de gás ideal, são dadas por:

$$S^{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 3/2 \right\} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$S^{\text{trans}}(p,T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{\sqrt{2\pi M k_B T}}{h} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + 5/2 \right\} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde I_A , I_B e I_C são os momentos de inércia da molécula; σ é o número de simetria da molécula; T é a temperatura absoluta; h e k_B são as constantes de Planck e Boltzmann, respectivamente; p é a pressão; e M é a massa molecular.

Os caminhos de menor energia (MEP) foram calculados para as reações elementares para obter barreiras de reação, estados de transição, caminhos de reação e acompanhar as principais modificações estruturais. O MEP foi calculado com o método nudged elastic band (NEB).^{96,97} O NEB é um método eficiente para encontrar o MEP entre os estados inicial e final de uma reação sobre uma superfície e para estimar a barreira de energia. No método NEB, uma sequência de réplicas (ou imagens) são criadas, e cada uma delas é ligada a suas vizinhas por uma mola virtual com constante k , representando o curso da reação dos reagentes para os produtos. A representação do caminho criada pelas imagens e as molas simula uma tira elástica. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma linha reta por meio de uma interpolação linear. Em seguida, um algoritmo de otimização é

aplicado para relaxar as imagens de modo que a banda elástica convirja ao MEP.

Para os cálculos da degradação da molécula tipo VX pelo óxido de magnésio foi utilizada a seguinte metodologia: Adotamos a aproximação de gradiente generalizado GGA – PW91 para o funcional de troca - correlação e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt ultrasoft⁹⁸ para descrever os íons do caroço dos átomos de H, Mg, Al, P, O, C e S e N. A função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 30 Ry e a densidade em 120,0 Ry, previamente testadas para o modelo proposto em cada caso. A densidade eletrônica foi calculada no ponto Γ (0;0;0) da primeira Zona de Brillouin.

No caso do MgO, utilizamos uma célula unitária rotacionada de 45° no eixo z , orientada a partir dos vetores de rede para a célula unitária cristalográfica FCC do *bulk*. Duas unidades de repetição, ou seja, dois átomos de Mg e de O, foram utilizadas para construir a célula unitária da fatia (*slab*) com três monocamadas de MgO quando introduzida a camada de vácuo. Assim, os parâmetros de rede para o *bulk* foram

calculados em $a = b = c = 4,23 \text{ \AA}$, com vetores $\left(\frac{a}{2} \times \frac{a}{2}\right) R45^\circ$ da célula unitária de MgO(001).

Os *slabs* de MgO(001) foram construídos com uso das condições de contorno periódicas para uma célula de MgO original replicada nas três dimensões, com uma camada de vácuo previamente testada de aproximadamente $15,00 \text{ \AA}$ introduzida ao longo do eixo z. Esta camada de vácuo isola o topo da monocamada superficial da base da réplica do *slab* seguinte, que contém sempre três monocamadas de MgO na direção (001). O parâmetro de rede foi fixado inicialmente no valor do *bulk* calculado em $4,23 \text{ \AA}$.

Foi utilizada uma supercélula com 13 átomos de Mg, 16 de O e dois de Al na superfície de MgO(001) dopada com Al que produz uma vacância catiônica V_S^{2-} . Em particular, foram testados quatro tipos de modelos, nos quais os átomos de Al são posicionados em diferentes sítios com relação à borda da vacância de Mg (V_S^{2-}) gerada. O modelo energeticamente mais estável para a superfície de MgO(001) dopada com Al é mostrado na Figura 4A. Para o caso das moléculas livres foram consideradas as mesmas dimensões da supercélula usada na construção da superfície de MgO(001). O modelo com vacância dopado com Al pode relaxar até a segunda monocamada, pois ela pode sofrer uma maior reconstrução devido à presença do defeito superficial. No caso das moléculas em fase gás, o DMPT, VX, H₂O, HOPO(CH₃)(OCH₃), HSCH₃, HOPO(CH₃)(SCH₃) e HOCH₃ foram relaxados completamente no vácuo com o mesmo critério de força e energia ($1,0 \times 10^{-3} \text{ Ry.Bohr}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ Ry}$, respectivamente).

Usamos 10 e 11 imagens para calcular o MEP respectivamente na dissociação do composto DMPT e de moléculas de água. As geometrias das imagens foram consideradas otimizadas para valores inferiores a $0,05 \text{ eV/\AA}$. Para a análise termodinâmica, as temperaturas e a pressão utilizadas nos cálculos deste trabalho foram de 100 em 600 K e 1 atm, respectivamente.

O mecanismo de reação proposto tem como primeiro passo o cálculo da hidrólise do

composto DMPT para dois processos competitivos: a quebra das ligações P-S e P-O₁, representadas pelas reações H1 e H2, respectivamente. H1 gera os produtos sem atividade neurotóxica HOPO(CH₃)(OCH₃) [P₁] e HSCH₃ [P₂]. Por outro lado, H2 produz a substância tóxica HOPO(CH₃)(SCH₃) [P₃] e o produto HOCH₃ [P₄], não desejados nesse tipo de degradação. Na interação com a superfície de MgO(001), foram investigados os processos de dissociação das moléculas de DMPT e H₂O em diferentes reações elementares.

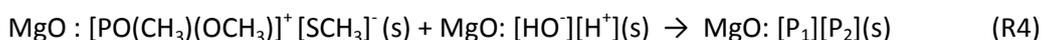
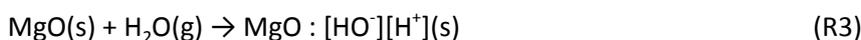
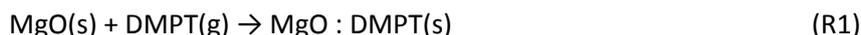
Portanto, o segundo passo se inicia com os processos de adsorção do composto DMPT no terraço (R1T) e na superfície dopada com Al (R1D), representados pela reação elementar R1. Neste caso, o mínimo local da superfície de potencial corresponderá à superestrutura MgO:DMPT. Assim, R1T e R1D produzem os intermediários I1T e I1D, respectivamente, no mecanismo de reação proposto.

Em uma terceira etapa, a partir da superestrutura MgO:DMPT, o composto DMPT é dissociado no terraço (R2T) e na superfície dopada com Al (R2D) especificamente pela quebra da ligação neurotóxica P-S seguida pela formação dos intermediários I2T e I2D, respectivamente, representada pela reação elementar R2. Nesse sentido, como uma quarta etapa é representada pela reação elementar R3, as moléculas de água também adsorvem (R3Ta) e depois dissociam (R3Td) no terraço pela quebra da ligação O-H, formando respectivamente os intermediários I3Ta e I3Td. Após a formação dos produtos obtidos pelas reações elementares R2 e R3, há uma recombinação iônica que leva a formação dos produtos P₁ e P₂ adsorvidos na superfície, representada pela reação elementar R4. Os produtos P₁ e P₂ adsorvidos no terraço são representados por P₁5T e P₂5D, respectivamente, enquanto que na superfície dopada com Al os produtos P₁ e P₂ adsorvidos são representados por P₁5D e P₂5T, respectivamente. Assim, como num quinto passo, os produtos já sem atividade neurotóxica P₁ e P₂ são posteriormente desorvidos do terraço (R5T) e da superfície

dopada com Al (R5D), representados pela reação elementar R5.

As reações globais de hidrólise H1 e H2, e as reações elementares R1, R2, R3, R4 e R5

estão representadas a seguir, nas quais P_1 , P_2 , P_3 e P_4 são respectivamente $\text{HOPO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$, HSCH_3 , $\text{HOPO}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)$ e HOCH_3 .



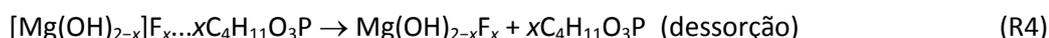
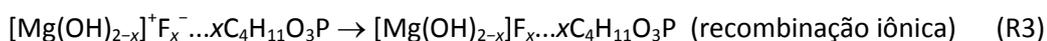
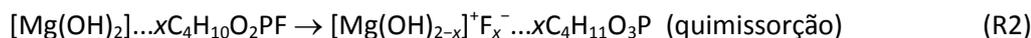
Para os cálculos da degradação da molécula de sarin pela brucita usamos a seguinte metodologia: Adotamos a aproximação de gradiente generalizado GGA - PBE para o funcional de troca - correlação e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt ultrasoft⁹⁸ para descrever os íons do caroço dos átomos de H, Mg, P, O, C e F. A função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 50 Ry e a densidade em 200,0 Ry, previamente testadas para o modelo proposto. A densidade eletrônica foi calculada no ponto Γ (0;0;0) da primeira Zona de Brillouin.

Usamos geometrias de slab periódicas consistindo de uma lamela de brucita com uma supercélula 4x4 (16 átomos de Mg e um total de 80 átomos na lamela) e uma camada de vácuo de 15 Å, previamente testada, adicionada na direção (0001). As supercélulas empregadas tiveram os mesmos ângulos da célula hexagonal da brucita otimizada ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), e os novos parâmetros de rede otimizados a e c foram 12,495 e 19,013 Å, respectivamente. Para todas as estruturas calculadas, os ângulos das supercélulas e os

parâmetros de rede foram mantidos fixos, apenas as posições atômicas foram otimizadas. As posições de equilíbrio de todos os núcleos das estruturas foram encontradas por minimização do gradiente da energia total. Para o caso da molécula de sarin livre foram escolhidas as mesmas dimensões da supercélula utilizada na construção da superfície. A molécula de sarin em fase gás foi relaxada completamente no vácuo com o mesmo critério de força e energia ($1,0 \times 10^{-3}$ Ry/Bohr e $1,0 \times 10^{-4}$ Ry, respectivamente).

Utilizamos 11 imagens para calcular o MEP. Para a análise termodinâmica, a temperatura e a pressão utilizadas nos cálculos deste trabalho foram de 298,15 K e 1 atm, respectivamente. Todas as figuras foram geradas pelo pacote gráfico XCRYSDEN.^{99,100}

A partir das reações elementares abaixo, propusemos um mecanismo para a reação de degradação global da molécula de sarin em brucita segundo a reação global: $[\text{Mg}(\text{OH})_2] + x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x + x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ composta das seguintes etapas:



A reação R1 é a adsorção da molécula de sarin na superfície da brucita; R2 é o ataque do átomo de oxigênio de uma hidroxila da brucita à molécula de sarin; R3 corresponde à migração do fluoreto adsorvido na superfície da brucita para a vacância deixada pela hidroxila da brucita, formando o composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}] \text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$; e os produtos em R4 são a molécula de isopropil metilfosfonato e o composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x} \text{F}_x$ livres.

Cabe destacar que em todos os casos examinados, as interações envolvidas nos reagentes e produtos das reações elementares tinham componentes de magnitude relevante, tais como ligações hidrogênio, interações eletrostáticas e entre dipolos permanentes. Entretanto, embora a componente de energia de dispersão esteja sempre presente nos fenômenos estudados, ela foi considerada negligenciável frente às demais, que devem predominar no mecanismo de reação indicado.

3. Resultados

3.1. Degradação do agente neurotóxico VX por óxido de magnésio

Inicialmente, a fim de se obter um modelo comparativo para a molécula análoga DMPT estudada, foi analisada a molécula de VX. Os principais parâmetros geométricos otimizados desse composto foram

comparados com aqueles obtidos em nível Hartree-Fock¹⁰¹ (Tabela 2). As principais ligações envolvidas na degradação do VX não sofreram grandes alterações geométricas em razão do uso do composto modelo DMPT.

Posteriormente, estudamos as duas reações mais comuns no processo de hidrólise alcalina desse agente neurotóxico: a quebra das ligações P-S e P-O₁. Estas hidrólises são representadas respectivamente pelas reações globais H1 e H2. Em ambas, analisamos a estabilidade termodinâmica na formação dos possíveis produtos da hidrólise do DMPT (Figura 5A). Portanto, os produtos gerados a partir da hidrólise da ligação P-S são termodinamicamente mais estáveis,⁸⁹ da mesma forma que os resultados teóricos para a solvólise do mesmo composto metilfosfonotioato de *O,S*-dimetila apresentados por Šečkute *et al.*⁴⁷ Apresentamos na Tabela 3 toda a análise termodinâmica na temperatura ambiente (298 K) para as reações H1 e H2.

Entretanto, é relatado na literatura que a cinética reacional é desfavorável: 50% de VX é degradado em 78 horas a 295 K.^{15,102} Aqueles resultados ressaltam ainda que em pH neutro e a temperatura ambiente, a hidrólise não ocorre ou não é específica para a quebra da ligação P-S. Assim, a próxima etapa deste trabalho visou investigar o uso do MgO como um possível catalisador para a reação de degradação química do VX.

Tabela 2. Principais parâmetros geométricos de ligação calculados para as moléculas de VX, DMPT, P₁, P₂, P₃ e P₄ comparados com os obtidos também teoricamente para a molécula de VX por Zuo *et al*¹⁰¹

Distâncias de ligação	Calculado						Calculado ¹⁰¹
	VX	DMPT	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	VX
C-H	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,06
P-C	1,81	1,81	1,80		1,81		1,86
P-S	2,11	2,11			2,10		2,10
P=O ₂	1,49	1,49	1,48				1,45
P-O ₁	1,62	1,62	1,62				1,76
O ₁ -C	1,46	1,45	1,45			1,43	1,43
S-C	1,83	1,83		1,82	1,83		1,78
P-O _α			1,62		1,63		
O _α -H			0,98		0,98		
S-H				1,35			
O ₁ -H						0,97	

P₁ = HOPO(CH₃)(OCH₃), P₂ = HSCH₃, P₃ = HOPO(CH₃)(SCH₃), P₄ = HOCH₃. As distancias estão em Å. Os subscritos 1 e 2 representam respectivamente os oxigênios com uma simples e dupla ligações na molécula de VX e, conseqüentemente, na molécula de DMPT. O subscrito α representa o oxigênio da molécula de água depois da hidrólise.

Tabela 3. Análise termodinâmica para a hidrólise do composto DMPT (reações H1 e H2) e para os processos de adsorção (R1), dissociação (R2), e dessorção (R5) nas superfícies de MgO(001) de terração (T) e dopada com Al (D) na temperatura normal (298 K)

			R1		R2		R3	R5			
	H1	H2	R1T	R1D	R2T	R2D	R3Ta+R3Td	P ₁ R5T	P ₂ R5T	P ₁ R5D	P ₂ R5D
ΔE	-3,7	-2,9	10,2	7,1	3,1	-1,1	-62,3	-9,8	-7,5	-2,7	-1,4
ΔS	1,1	2,1	-0,1	-0,1			-0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
ΔH	-30,1	8,7	-20,7	-54,7	-40,1	-23,2	-58,4	48,4	36,4	31,6	14,4
ΔG	-29,7	10,8	13,3	-15,0	-54,4	-22,6	-14,6	15,1	1,9	-16,5	-30,2

Foram considerados $\Delta E^{\text{vib+trans+rot}}$ e $\Delta S^{\text{vib+trans+rot}}$ para o estado gasoso, e ΔE^{vib} e ΔS^{vib} para o estado sólido. As variações de energia e entropia estão em kJ/mol e kJ/mol.K, respectivamente.

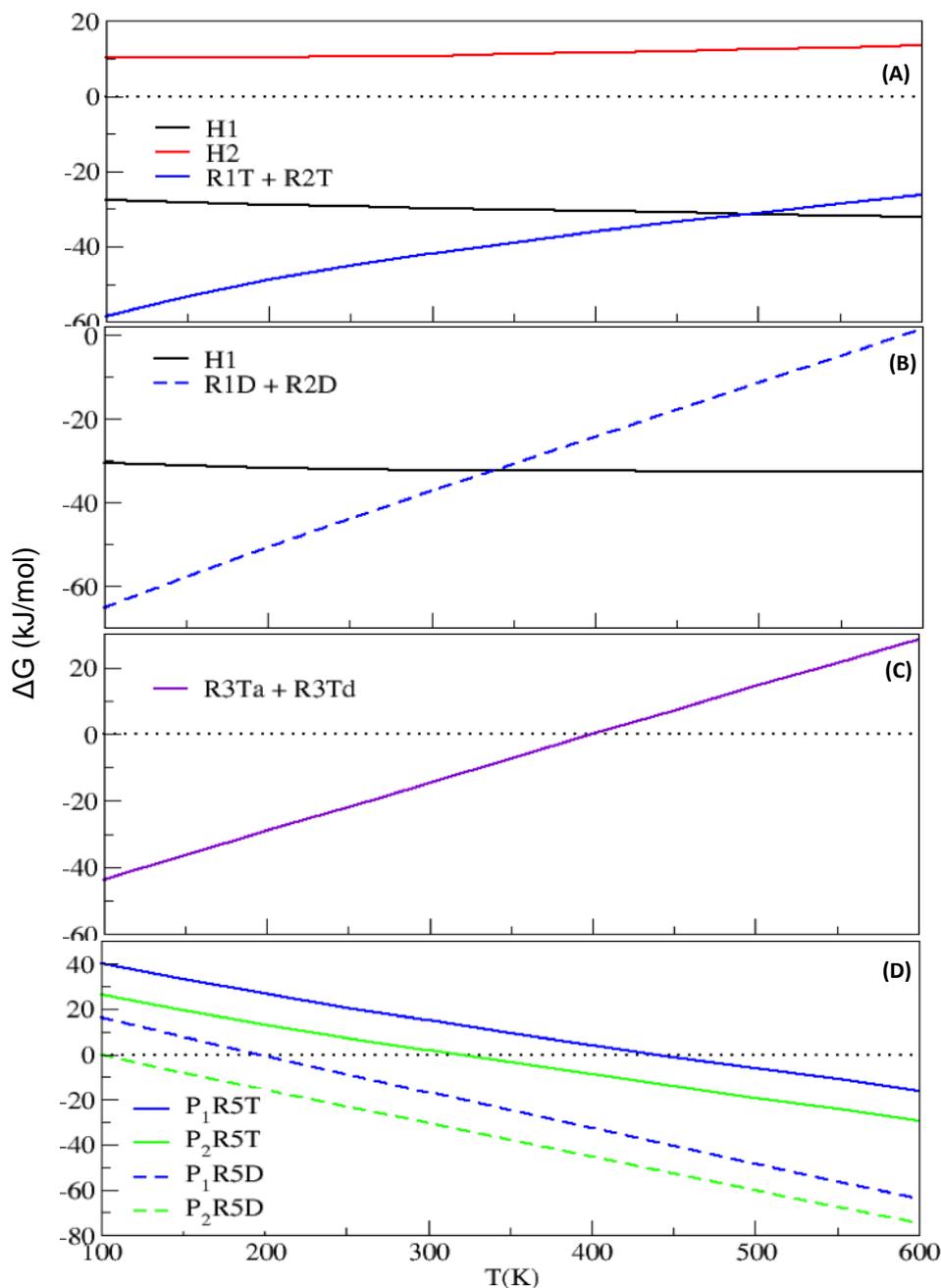


Figura 5. Variação da energia livre de Gibbs para as reações elementares propostas pelo mecanismo de reação. Soma dos processos de adsorção e dissociação do composto DMPT (A) no terraço e (B) na superfície dopada com Al de MgO(001). (C) Soma dos processos de adsorção e dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de MgO(001). (D) Dessorção dos produtos P₁ e P₂ a partir do terraço e da superfície dopada com Al. As hidrólises H1 e H2 do composto DMPT são utilizadas para comparação em (A) e (B)

O primeiro passo de um possível processo de hidrólise catalisada se inicia a partir da adsorção não dissociativa do reagente, de acordo com os intermediários I1T (Figura 6A) e I1D (Figura 6C) da reação elementar R1. A adsorção na superfície de MgO(001) também foi essencial para estabilizar um único tipo de

confômero da molécula de DMPT sem afetar os processos cinético e termodinâmico da reação de hidrólise proposta. Os parâmetros geométricos da molécula de DMPT não sofreram significativas alterações depois da adsorção nos sítios da superfície de MgO(001) examinados (Tabela 4). Para a

superfície dopada com Al foram testadas algumas possíveis configurações estruturais para a adsorção da molécula de DMPT e selecionada a mais estável (Figura 6C). O composto DMPT é adsorvido espontaneamente no terraço de MgO(001) somente até 190 K, enquanto que para a superfície dopada com Al esse processo é termodinamicamente espontâneo até 420 K. Apresentamos na Tabela 3 a análise termodinâmica completa em temperatura ambiente (298 K) para R1 nas superfícies de terraço e dopada com Al.

Após a molécula de DMPT ser adsorvida na superfície, o segundo passo do mecanismo proposto é a dissociação molecular. A dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001) é representada de acordo com os intermediários I2T (Figura 6B) e I2D (Figura 6D) da reação elementar R2, na qual é

favorecida a quebra da ligação neurotóxica P–S, respectivamente a partir dos intermediários I1T e I1D calculados na reação de adsorção R1 discutida anteriormente. Para a superfície dopada com Al foram testadas algumas possíveis configurações estruturais para a dissociação da molécula de DMPT e selecionada a mais estável (Figura 6D). A conformação do grupo fosfato nas duas superfícies está relacionada à adsorção química, similar a encontrada nos trabalhos de Michalkova *et al.*^{39,40} acerca da decomposição de outros agentes neurotóxicos em *clusters* de óxidos metálicos. Por outro lado, o grupo [SCH₃]⁻ está situado entre dois átomos de Mg no terraço (Figura 6B), o que favorece a reconstrução superficial na superfície dopada com Al (Figura 6D). Os principais parâmetros geométricos estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4. Principais parâmetros geométricos de ligação calculados para os intermediários e estados de transição formados nas reações elementares R1, R2 e R5 para as superfícies de MgO(001) de terraço (T) e dopada com Al (D)

Distâncias de ligação	R1		R2				R3		R5			
	I1T	I1D	ET2T	ET2D	I2T	I2D	I3Ta	I3Td	P ₁ 5T	P ₂ 5T	P ₁ 5D	P ₂ 5D
P-S	2,10	2,10	2,36	2,30	3,86	5,00						
P-O _s	3,60	3,72	2,18	1,83	1,58	1,57			3,71		3,62	
S-Mg	3,01	3,10	2,60	2,59	2,63 e 2,74	2,45				3,06		2,95
O ₂ -Mg	2,45	2,26	2,00	2,04	2,11	2,22			2,43		2,30	
O _σ -H (LH)							2,01	1,52				
O _σ -H							0,98	0,97				
O _σ -Mg							2,31	2,15				
O _{σ^d} -H ^d							e 2,26	e 2,10				
							1,03	1,60				

As distâncias estão em Å. Os subscritos 2, s e a representam respectivamente o oxigênio com uma simples ligação na molécula de DMPT, um oxigênio da superfície de MgO(001) e um oxigênio da molécula de água. LH indica uma ligação de hidrogênio e o sobrescrito d indica um sítio de uma ligação O_σ-H que sofreu dissociação química.

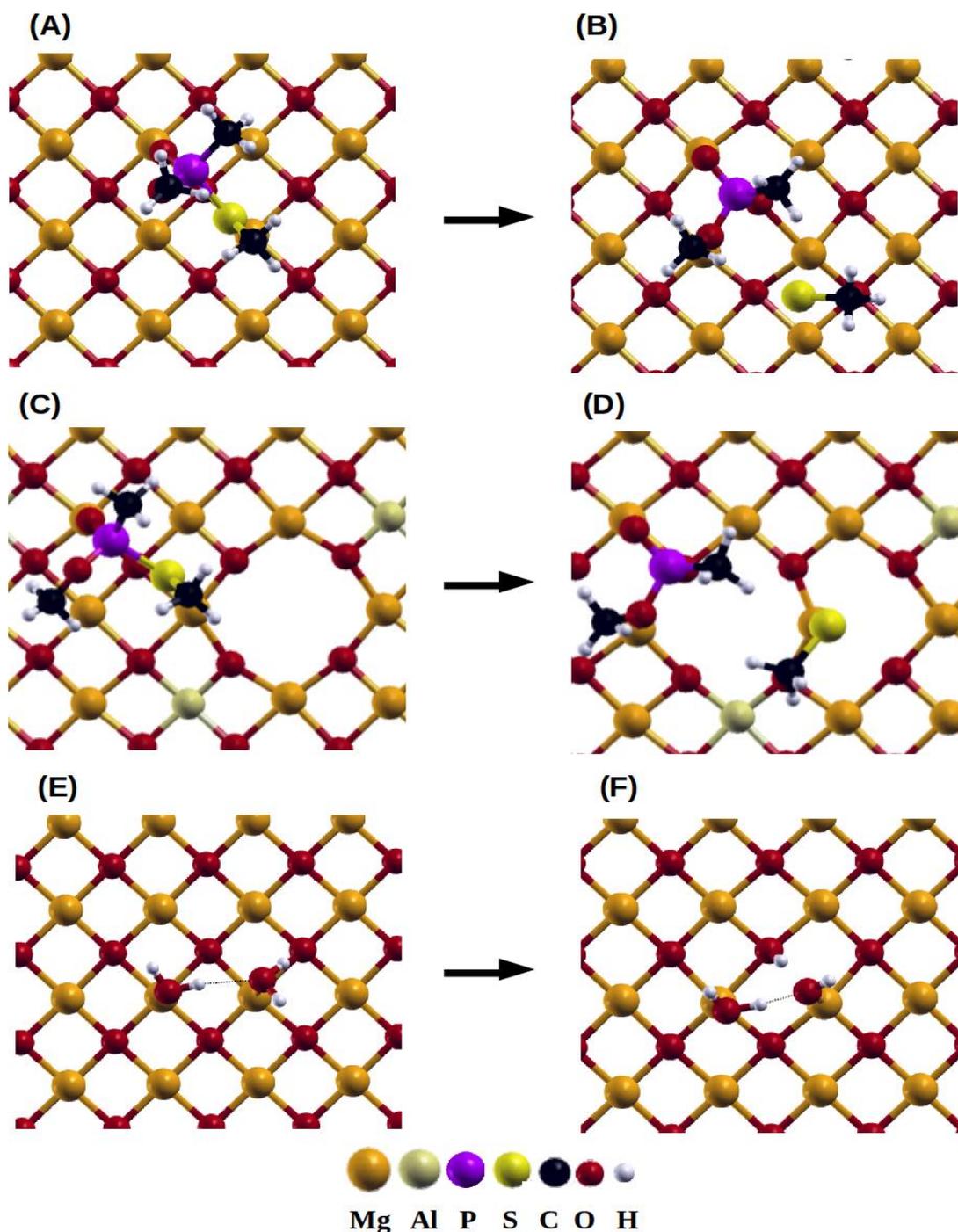


Figura 6. Processo de dissociação da molécula de DMPT no terraço e na superfície dopada com Al de MgO(001) pela quebra da ligação neurotóxica P-S: Intermediários (A) I1T, (B) I2T, (C) I1D e (D) I2D. Processo de dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de MgO(001) pela quebra da ligação O-H: Intermediários (E) I3Ta e (F) I3Td

A análise termodinâmica do processo de adsorção e dissociação combinado indica que a dissociação da molécula de DMPT na superfície MgO(001) é a etapa que controla a decomposição química do composto e, consequentemente, determina a estabilidade

do produto formado pela quebra da ligação neurotóxica P-S. Já em relação à simples hidrólise (H1), o intermediário gerado pela reação de dissociação R2 deve ser energeticamente menos estável para evitar a acumulação dos fragmentos dissociados na

superfície de MgO(001). Nesse sentido, o intermediário I2D formado pela superfície dopada com Al na reação elementar R2, além de favorecer a quebra da ligação P-S, tende a produzir os fragmentos dissociados termodinamicamente menos estáveis. Apresentamos na Tabela 3 toda a análise termodinâmica na temperatura ambiente (298 K) para R2 nas superfícies de terraço e dopada com Al.

A análise termodinâmica resultante da soma das variações da energia livre de Gibbs para os processos de adsorção e dissociação indica que em cerca de 500 K os sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001) começam a decompor o DMPT (Figura 5A). Contudo, próximo de 335 K o composto DMPT já pode se dissociar pela quebra da ligação P-S nos sítios representados pela dopagem com Al e os fragmentos tendem a não permanecer acumulados na superfície (Figura 5B). Portanto, em relação ao terraço de MgO(001) podemos afirmar que a hidrólise catalítica do VX na superfície do óxido é favorecida a uma temperatura muito mais próxima da temperatura ambiente nos sítios com defeitos superficiais sem a presença de moléculas de água.⁸⁹

Alguns resultados experimentais de Li *et al.*^{19,48} para a decomposição de DMMP em MgO estabelecem que as principais ligações dessa molécula são quebradas e favorecem a dessorção a partir de aproximadamente 443 K em presença de água. Por outro lado, mesmo permanecendo adsorvidos, em temperatura ambiente já se observa a formação dos fragmentos da decomposição da molécula de DMMP sobre o MgO.⁴⁸ Portanto, como a dissociação da molécula de DMPT é a etapa determinante para a espontaneidade termodinâmica da hidrólise catalítica na superfície de MgO(001), a análise da barreira energética para a reação elementar R2 é essencial para verificar a taxa reacional desse processo.

Em face da estabilidade termodinâmica dos intermediários I2T e I2D em relação aos produtos P₁ e P₂ da hidrólise do composto DMPT, calculamos as barreiras de energia

eletrônica para a reação elementar R2 de acordo com cada modelo proposto da superfície MgO(001). No cálculo do caminho de reação para a dissociação do composto DMPT a partir da molécula adsorvida na superfície, o intermediário I2T é mais estável do que o I2D, com uma barreira energética no sentido da formação do produto dissociado de aproximadamente 49,0 kJ/mol a mais (Figura 7A). Portanto, pelo fato do intermediário I2D ser energeticamente menos estável do que os produtos P1 e P2 da reação global de hidrólise e diminuir a barreira reacional em relação ao mesmo processo para a formação do intermediário I2T, a taxa de reação na região da superfície de MgO(001) dopada com Al pode ser cataliticamente mais favorecida do que naquela sem defeitos.⁸⁹ Os principais parâmetros geométricos dos estados de transição ET2T e ET2D formados para a reação elementar R2 respectivamente nas superfícies de terraço e dopada com Al estão descritos na Tabela 4.

Por outro lado, a hidrólise da molécula de DMPT está também diretamente relacionada ao processo de hidroxilação/protonação da superfície de MgO(001), representada pela reação elementar R3. A quimissorção de uma única molécula de água na superfície de MgO(001) sem defeitos não conduz à sua dissociação,⁵⁵ mas o processo de quimissorção dissociativa de moléculas de água é espontâneo em defeitos superficiais de baixa coordenação.¹⁰³⁻¹⁰⁸ Contudo, quando duas ou mais moléculas de H₂O se quimissorvem na superfície do óxido há uma força atrativa mútua causada por ligações hidrogênio intermoleculares formando o intermediário I3Ta (Figura 6E). Portanto, a interação entre moléculas de água pode conduzir a uma quimissorção dissociativa parcial no terraço, na qual algumas moléculas de água permanecem adsorvidas enquanto outras se dissociam nos íons H⁺ e OH⁻ formando o intermediário I3Td⁵⁵ (Figura 6F). Os principais parâmetros geométricos para os intermediários I3Ta e I3Td estão descritos na Tabela 4.

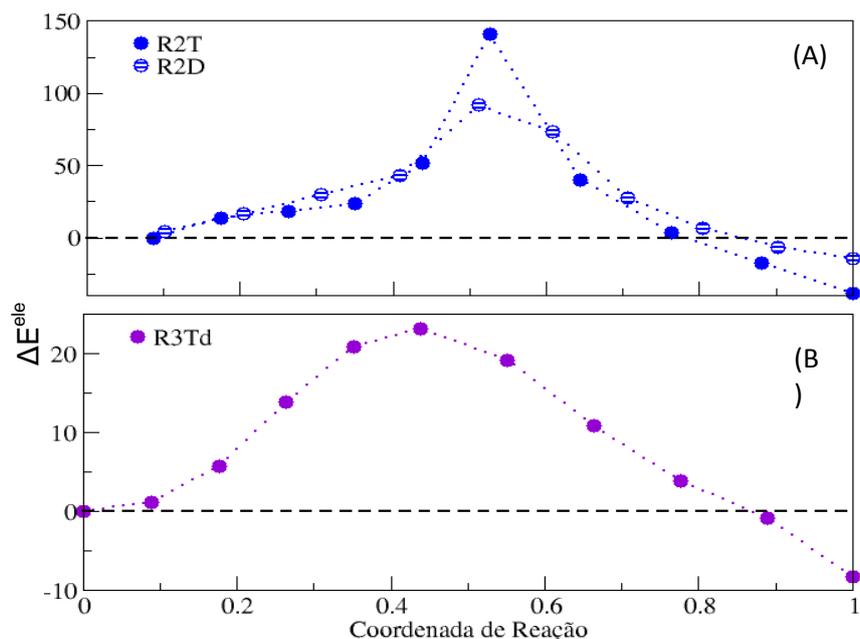


Figura 7. Caminho de reação calculado para os processos: (A) dissociação do DMPT no terraço (R2T) e na superfície dopada (R2D), e (B) dissociação parcial de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001). A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens

O processo de adsorção seguido pela dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de MgO(001) é energeticamente espontâneo até aproximadamente 401 K (Figura 5C). Na Tabela 3 apresentamos toda a análise termodinâmica na temperatura ambiente (298 K) para R3 na superfície de terraço. A barreira de ativação calculada para a reação no sentido dissociativo é pequena, na ordem de 23,2 kJ/mol (Figura 7B). Isto indica que pode ser relativamente fácil superar essa barreira nessa temperatura. Em contrapartida, a reação inversa, calculada no sentido de formação do reagente tem barreira energética um pouco maior, aproximadamente 31,5 kJ/mol. Estes resultados confirmam que a presença de duas moléculas de água coadsorvidas pode ser suficiente para iniciar a hidroxilação do terraço de MgO(001),⁵⁵ enquanto que os sítios relacionados com a dopagem com Al favorecem a dissociação da molécula de DMPT.⁸⁹ Devido à proximidade dos sítios do terraço e da dopagem com Al, os processos de dissociação de moléculas de água e do

DMPT produzem íons que tendem a interagir facilmente. Por conseguinte, depois da quimissorção dissociativa de moléculas de água, os íons $[\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^+$, $[\text{SCH}_3]^+$, OH^- e H^+ podem se recombinar na superfície de MgO(001) segundo a reação elementar R4. Esta reação faz parte do mecanismo proposto e conduz ao último passo da hidrólise possivelmente catalisada pelo MgO, representada pela reação elementar R5. Esta reação, além de produzir a dessorção dos produtos neurologicamente inativos P_1 e P_2 , leva à reconstituição de MgO como produto final. Os principais parâmetros geométricos para os intermediários $\text{P}_1\text{5T}$, $\text{P}_2\text{5T}$, $\text{P}_1\text{5D}$ e $\text{P}_2\text{5D}$ estão indicados na Tabela 4. Os produtos P_1 e P_2 são dessorvidos espontaneamente do terraço de MgO(001) a partir de aproximadamente 442 e 314 K, respectivamente (Figura 5D). Contudo, acima de 500 K o intermediário I2T é termodinamicamente menos estável em comparação com os produtos P_1 e P_2 obtidos na reação global de hidrólise H1. Portanto, mesmo que a dessorção dos produtos P_1 e P_2 da superfície sem defeitos seja

termodinamicamente favorável em 442 e 314 K, o MgO só pode atuar como catalisador a partir de 500 K.⁸⁹ Por outro lado, a partir do modelo de superfície de MgO(001) dopada com Al, o processo de dessorção dos produtos P_1 e P_2 é termodinamicamente espontâneo acima de 197 K e em toda a faixa de temperatura analisada, respectivamente (Figura 5D). Mostramos na Tabela 3 a análise termodinâmica completa na temperatura ambiente (298 K) para a reação R5 nas superfícies de terraço e dopada com Al.

A Figura 8 resume toda a proposta de hidrólise do composto DMPT possivelmente catalisada pelo MgO. A figura deixa clara a tendência dos sítios da superfície de MgO(001) dopada com Al serem, nas

proximidades da temperatura ambiente, melhores do que os sítios de terraço para todo o processo de hidrólise catalisada da ligação P-S proposta neste trabalho. Com a superestrutura MgO:DMPT proveniente da adsorção acrescida da molécula de água livre, observa-se que somente a superfície de MgO(001) dopada com Al favorece termodinamicamente o processo adsorptivo. Por conseguinte, a quimissorção dissociativa do DMPT pelo MgO pode ocorrer principalmente nos sítios relacionados com os defeitos superficiais gerados por dopagem e, à medida em que a temperatura sobe, aumenta o processo de degradação do VX pelos sítios pentacoordenados relacionados ao terraço de MgO(001).

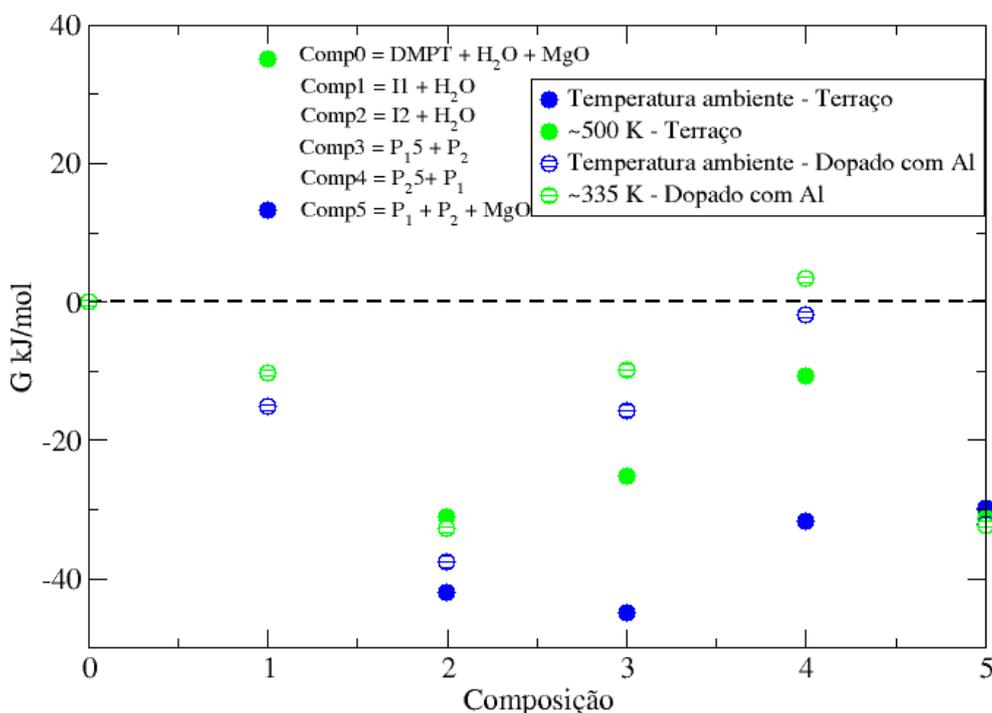


Figura 8. Energia livre de Gibbs para cada composição da reação do DMPT no terraço e na superfície dopada com Al de MgO(001). A primeira composição se refere às moléculas de DMPT e água livres mais a superfície de MgO isolada (comp0 = DMPT + H₂O + MgO). A segunda composição é o intermediário I1 obtido a partir de R1 mais a molécula de água livre (comp1 = I1 + H₂O). A terceira composição contém o intermediário I2 obtido a partir de R2 mais a molécula de água livre (comp2 = I2 + H₂O). A quarta composição se refere ao produto P₁ adsorvido na superfície de MgO (P₁5) mais o produto P₂ livre (comp3 = P₁5 + P₂). A quinta composição se refere ao produto P₂ adsorvido na superfície de MgO (P₂5) mais o produto P₁ livre (comp4 = P₂5 + P₁). Finalmente, a última composição contém os produtos P₁ e P₂ livres mais a superfície de MgO isolada no final da reação (comp5 = P₁ + P₂ + MgO). A energia de comp0 foi usada como referência e esse valor foi subtraído dos outros. Portanto, R1 = comp0 → comp1, R2 = comp1 → comp2, P₁R5 = comp3 → comp5 e P₂R5 = comp4 → comp5

3.2 Degradação do agente neurotóxico Sarin por Brucita

Antes de examinar a adsorção e a degradação do sarin na superfície brucita, investigamos a molécula de sarin livre para avaliar a acurácia das propriedades da molécula isolada utilizando a mesma metodologia dos cálculos na presença da superfície.

A molécula de sarin possui diversas conformações distintas por rotações em torno das ligações P–O e C_{isopropil}–O. Walker e colaboradores,^{ref} usando métodos HF, MP2, e DFT, calcularam as energias de cinco confôrmeros de sarin, dos quais dois confôrmeros são de menor energia. A

diferença de energia entre os confôrmeros de menor energia e o confôrmero de maior energia é de aproximadamente 30 kJ.mol⁻¹ e entre os dois confôrmeros de menor energia é de 0,2 kJ.mol⁻¹. Neste trabalho, usamos o isômero de menor energia como a geometria inicial para otimização, porque a conformação das moléculas, embora afete a atividade biológica, não influencia no processo de adsorção.¹⁰⁹ A Figura 3C mostra a molécula de sarin livre otimizada; os principais parâmetros geométricos obtidos na otimização são comparados com os da literatura na Tabela 5. Os parâmetros calculados no trabalho estão em boa concordância com os parâmetros calculados por Walker *et al.*¹⁰⁹

Tabela 5. Principais parâmetros geométricos calculados para a molécula de sarin. Todos os valores de comprimento de ligação estão em Å

Parâmetros geométricos	Calculado	Teórico ^a
P–C1	1,79	1,78
P–O1	1,48	1,47
P–F	1,62	1,60
P–O2	1,60	1,59
O2–C2	1,48	1,46
H–C2	1,10	1,09
C3–C2	1,52	1,51
C4–C2	1,52	1,52
∠P–O2–C2	120,38	120,28
∠C1–P–O2–C2	162,55	161,27

^aWalker e colaboradores¹⁰⁹

Além dos parâmetros geométricos, também calculamos os modos vibracionais e as respectivas frequências da molécula de sarin. O espectro vibracional na região do infravermelho da molécula de sarin simulado está mostrado na Figura 9A e os principais modos de vibração são apresentados na Tabela 6.

Existe uma boa concordância entre as frequências calculadas neste trabalho e as frequências experimentais de sarin obtidas em fase líquida,¹¹⁰ apesar de alguns modos significativamente afetados por interações intermoleculares na fase líquida não estarem incluídos no cálculo. As maiores diferenças

são verificadas nos modos vibracionais referentes a grupos que contêm o átomo de hidrogênio; isto pode estar relacionado a não inclusão de tratamento da anarmonicidade no cálculo, especialmente importante para átomos leves. A banda em 693 cm⁻¹ é referente ao estiramento da ligação P–O, o estiramento da ligação P–F aparece em 790 cm⁻¹, a banda em 970 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C–O e em 1252 cm⁻¹ ocorre o estiramento da ligação P=O. A banda em 2962 cm⁻¹ é referente ao estiramento do grupo CH e em 3033 cm⁻¹ é corresponde ao estiramento assimétrico do CH₃.

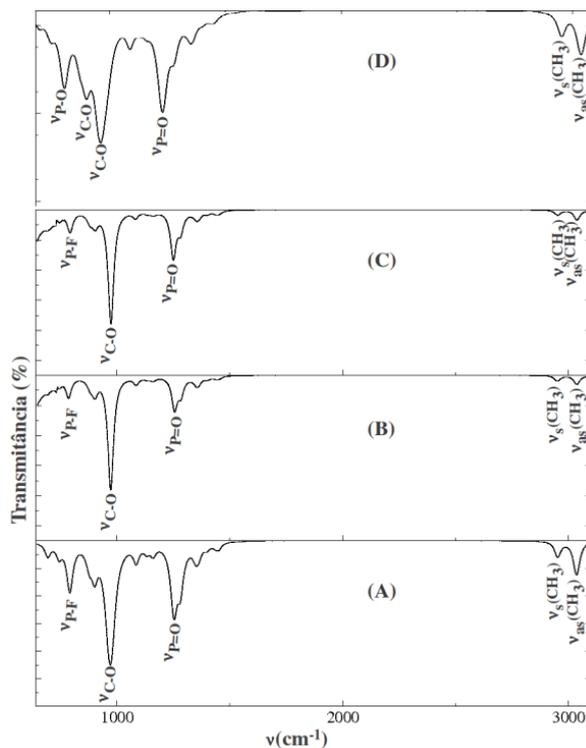


Figura 9. Espectro de infravermelho simulado de: (A) Molécula de sarin na fase de gás, (B) Molécula de sarin adsorvida na superfície da brucita através do átomo de flúor, (C) Molécula de sarin adsorvida na superfície da brucita por meio do átomo de oxigênio, (D) Molécula do isopropil metilfosfonato na fase de gás. O espectro mostra bandas entre 640 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}

Tabela 6. Frequências vibracionais (cm^{-1}) na região do infravermelho do sarin livre e adsorvido, e da molécula do isopropil metilfosfonato livre

Modo	Sarin (líq.) ^a	Sarin (gás)	Isopropil metilfosfonato (gás)	Sarin adsorvido (F)	Sarin adsorvido (O)
$\nu_a(\text{CH}_3)$	2985	3033	3033	3033	3034
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2932	2950	2956	2952	2953
$\nu(\text{CH})$	2878	2962	2949	2957	2958
$\nu_a(\text{CH}_3, \text{iPr})$	1461	1452	1453	1452	1453
$\nu_a(\text{PCH}_3)$	1419	1425	1424	1426	1425
$\nu_s(\text{CH}_3, \text{iPr})$	1390	1398	1399	1400	1400
$\nu(\text{CH})$	1351	1350	1349	1352	1352
$\nu(\text{P=O})$	1277	1252	1227	1255	1249
$\nu(\text{C-O})$	1014	970	960	972	973
$\nu_s(\text{C-C-C})$	884	877	873	881	881
$\nu(\text{P-OH})$	-	-	803	-	-
$\nu(\text{P-F})$	835	790	-	785	792
$\nu(\text{P-C})$	778	743	744	743	745
$\nu(\text{P-O})$	721	693	694	696	693

^aMoravie et al.¹¹⁰. ν = estiramento; ν = deformação angular; a = assimétrico; s = simétrico; iPr refere-se ao grupo isopropil e ν_a e ν_s são modos do grupo isopropila

A primeira interação da molécula de sarin com a superfície da brucita ocorre por adsorção. Estudos experimentais e teóricos sobre adsorção de compostos OP na superfície de materiais mostram que a estabilização principal resulta da formação de uma ligação química entre a superfície e o átomo de oxigênio da fosfonila. Assim, foram

analisadas as interações de flúor e o átomo de oxigênio da fosfonila (P=O) com a camada de brucita. As estruturas otimizadas da molécula de sarin interagindo com a superfície da brucita por meio dos átomos de flúor e oxigênio estão nas Figuras 10A e 10B e alguns parâmetros geométricos são apresentados na Tabela 7.

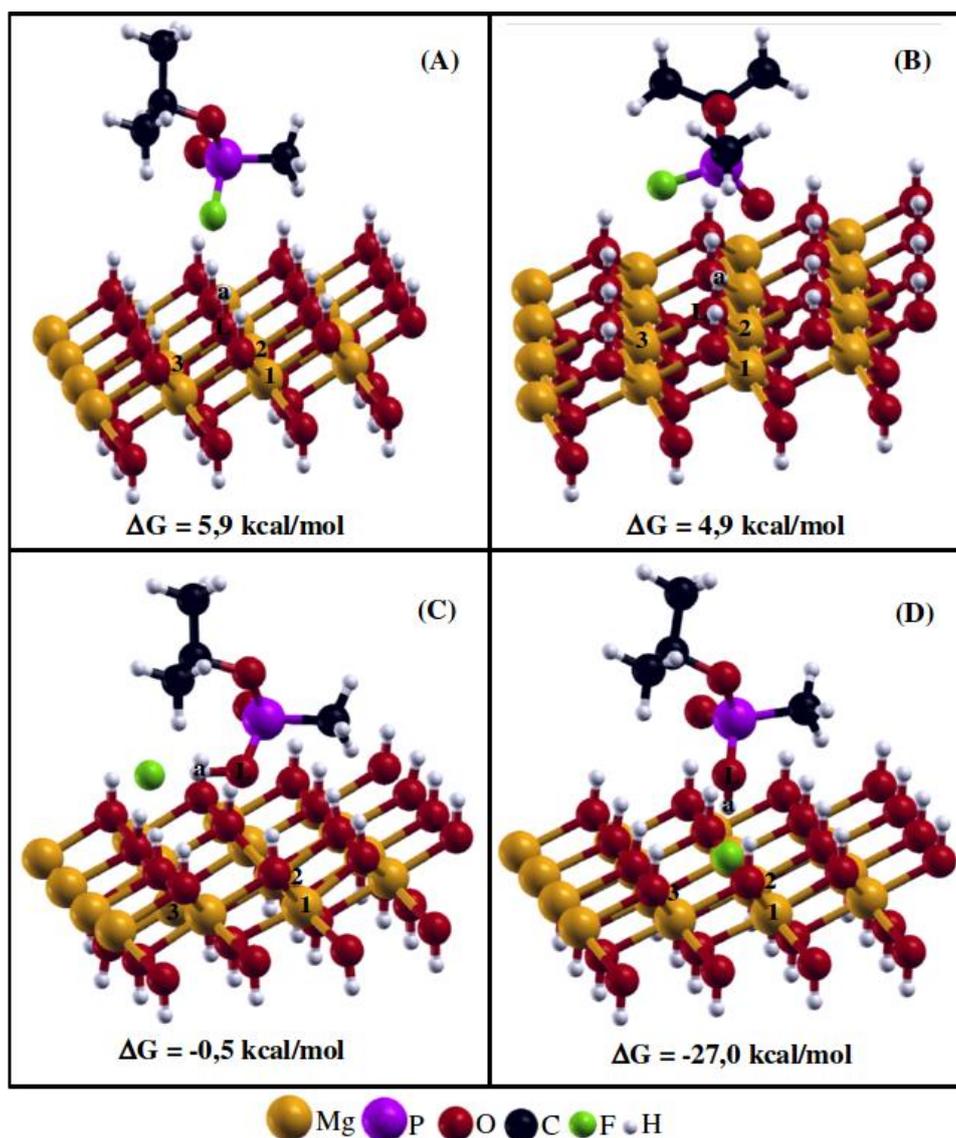


Figura 10. Esquema calculado da reação da molécula de sarin com a superfície da brucita. (A) Molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita interagindo via o átomo de flúor. (B) Molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita interagindo via o átomo de oxigênio. (C) Estrutura otimizada do composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$, formado pelo ataque de uma hidroxila da brucita à molécula de sarin. Esta estrutura é formada pela adsorção da molécula de isopropil metilfosfonato e de fluoreto sobre a superfície da brucita com carga positiva. (D) Estrutura otimizada do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. Esta estrutura é formada pela a adsorção de uma molécula de isopropil metilfosfonato sobre a superfície do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$

Tabela 7. Alguns parâmetros geométricos associados à adsorção da molécula de sarin sobre a superfície da brucita. Todos os valores de comprimento de ligação estão em Å

Estrutura	P-F	P-O	F-H _b	O-H _b	O _L -H _b	O _L -Mg
C ₄ H ₁₀ O ₂ PF	1,62	1,48	-	-	-	-
Mg(OH) ₂ ...xC ₄ H ₁₀ O ₂ PF via F	1,62	1,48	2,41	3,78	0,97	2,07
Mg(OH) ₂ ...xC ₄ H ₁₀ O ₂ PF via O	1,62	1,48	3,03	2,27	0,97	2,07
Mg(OH) ₂	-	-	-	-	0,97	2,08

Os resultados mostram que existe interação fraca entre a molécula de sarin e a superfície da brucita: a distância F-H_b é 2,41Å e a distância O-H_b é 2,27 Å (Tabela 7). Esta fraca interação indica que a molécula de sarin está fisissorvida na superfície da brucita. Isto é confirmado pelo resultado do cálculo da diferença de densidade eletrônica (não mostrado), no qual não se observou nenhuma transferência de carga entre a molécula de sarin e a superfície da brucita. Outro resultado indicativo da fisissorção é a distância P-F igual a 1,62 Å e a P-O igual a 1,48 Å, após a adsorção, as quais permanecem iguais às da molécula livre, e as distâncias OL-Mg₁ = O_L-Mg₂ = O_L-Mg₃ iguais a 2,07 Å (Tabela 7), praticamente iguais às da superfície limpa.

A análise das Figuras 9B e 9C e dos dados da Tabela 6 confirma a fraca interação entre a molécula de sarin e a superfície da brucita, pois as bandas referentes aos modos vibracionais das principais ligações da molécula de sarin envolvidas na adsorção sofrem pequenos deslocamentos com respeito à molécula livre. As bandas referentes aos estiramentos das ligações P-F e P=O no sarin adsorvido via átomo de flúor e

via átomo de oxigênio em 785 cm⁻¹ e 1249 cm⁻¹, respectivamente, sofrem um deslocamento para baixas frequências na molécula adsorvida quando comparadas com a molécula livre. A diferença neste caso é de -5 cm⁻¹ para o sarin adsorvido via o átomo de flúor e -3 cm⁻¹ para o sarin adsorvido via o átomo de oxigênio. As outras bandas sofrem um pequeno desvio para as frequências altas. Na figura 9, todos os modos vibracionais da supercélula foram calculados e indicados.

A diferença de energia livre de Gibbs para a adsorção da molécula de sarin sobre a superfície da brucita foi de 5,9 kcal.mol⁻¹ para a adsorção via o átomo de flúor e de 4,9 kcal.mol⁻¹ para adsorção via o átomo de oxigênio. Apesar da entalpia de formação dos sistemas adsorvidos, -5,1 kcal.mol⁻¹ (adsorção via o átomo de flúor) e -5,3 kcal.mol⁻¹ (adsorção via o átomo de oxigênio) ser negativa, o valor do termo -ST é igual a 11,0 kcal.mol⁻¹ e 10,3 kcal.mol⁻¹ (Tabela 8) para a adsorção via o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio, respectivamente. Assim, o valor de -ST é maior que a entalpia, contribuindo mais desta forma para o valor variação de energia livre de Gibbs.

Tabela 8. Energias envolvidas nos processos de degradação da molécula de sarin pela brucita (T = 298,15 K). Todas as energias estão em kcal/mol

Reação	ΔE	ΔZPE	-ΔTS	ΔH	ΔU	ΔA	ΔG
R1 (F)	-0,9	-4,4	11	-5,1	-4,5	6,5	5,9
R1 (O)	-1,2	-4,5	10,3	-5,3	-4,8	5,5	4,9
R2	-2,9	2,8	0,8	-1,3	-1,3	-0,5	-0,5
R3	-25,4	-1,3	-1,2	-25,9	-25,9	-27	-27
R4	14,5	-1,7	-11,6	13,5	12,9	1,3	1,9

O átomo de oxigênio da hidroxila O_LH_a ataca a molécula de sarin adsorvida na superfície da brucita rompendo a ligação P–F e formando a ligação P– O_L , resultando assim numa molécula de isopropil metilfosfonato e fluoreto adsorvidos na superfície da brucita com carga positiva. A estrutura do composto formado, $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$, é mostrada na Figura 10C. Como a diferença de interação entre a superfície da brucita na adsorção via o átomo de flúor e via átomo de

oxigênio é muito pequena, para o estudo da degradação do sarin pela quebra da ligação P–F, utilizamos a estrutura da molécula de sarin adsorvida via átomo de flúor.

As distâncias P–F, O_L –P e F– H_b na molécula de sarin adsorvida eram 1,62 Å, 4,50 Å e 2,41 Å, respectivamente, depois da dissociação da molécula e, no composto $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$, tornaram-se 3,34 Å, 1,58 Å e 1,24 Å (Tabela 9).

Tabela 9. Alguns parâmetros geométricos associados à dissociação da molécula de sarin sobre a superfície da brucita. ET1 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$. Todos os valores de comprimento de ligação estão em Å

Estrutura	P–F	F– H_b	O_L –P	O_L – H_b	O_L –Mg ₁	O_L –Mg ₂	O_L –Mg ₃
Mg(OH) ₂ ...xC ₄ H ₁₀ O ₂ PF	1,62	2,41	4,50	0,97	2,07	2,07	2,08
ET1	1,74	1,92	1,94	0,98	2,43	2,81	3,06
$[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$	3,34	1,24	1,58	1,15	3,84	4,29	4,01

A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a formação do intermediário $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ foi de -0,5 kcal.mol⁻¹ (Tabela 8). Este resultado mostra que a quebra da ligação P–F seguida de formação da molécula de isopropil metilfosfonato é um processo espontâneo.

O resultado do caminho de menor energia para a formação do intermediário $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ é apresentado na Figura 11. A energia de ativação a partir do Mg(OH)₂...xC₄H₁₀O₂PF para o $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ é obtida como a diferença de energia entre o estado de transição e o reagente Mg(OH)₂...xC₄H₁₀O₂PF. O valor obtido para a reação direta foi de 32,6 kcal.mol⁻¹. Para a reação inversa, foi obtida uma barreira de 33,1 kcal.mol⁻¹; esta barreira foi calculada pela diferença entre as energias entre o estado de transição e o produto $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$.

No cálculo da frequência vibracional para o estado de transição obteve-se apenas uma frequência imaginária com o número de onda de 111,6i cm⁻¹ relacionada ao movimento do núcleo da hidroxila O_LH_b em direção ao átomo de fósforo e ao movimento do núcleo

do flúor em direção a sua posição no composto $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ (Figura 10C). A distância P–F aumenta de 1,62 Å no composto Mg(OH)₂...xC₄H₁₀O₂PF para 1,74 Å no estado de transição e a distância P– O_L diminui de 4,50 Å no Mg(OH)₂...xC₄H₁₀O₂PF para 1,94 Å no estado de transição (Tabela 9). No estado de transição as ligações O_L –Mg₁, O_L –Mg₂ e O_L –Mg₃ são rompidas; nesta estrutura essas distâncias são 2,43 Å, 2,81 Å e 3,06 Å (Tabela 9), respectivamente.

O fluoreto adsorvido na superfície da brucita no composto $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ migra para a vacância deixada pela hidroxila O_LH_b formando o composto Mg(OH)_{2-x}F_x...xC₄H₁₁O₃P disposto na Figura 10D. A estrutura deste composto é formada pela molécula de isopropil metilfosfonato adsorvida sobre a superfície do composto Mg(OH)_{2-x}F_x. As distâncias F– H_b , F–Mg₁, F–Mg₂ e F–Mg₃ no composto $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ eram, respectivamente, 1,24 Å, 5,22 Å, 5,25 Å e 3,56 Å, no composto Mg(OH)_{2-x}F_x...xC₄H₁₁O₃P e passaram para 1,50 Å, 2,15 Å, 2,14 Å e 2,13 Å (Tabela 10), nesta ordem.

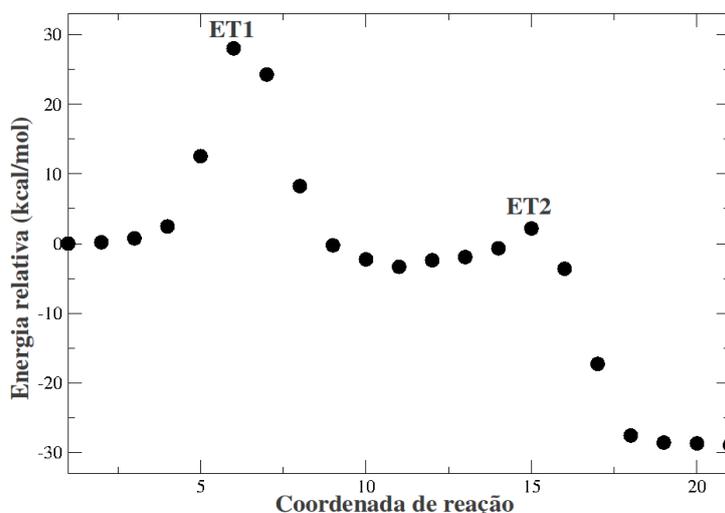


Figura 11. Caminho de menor energia calculado para reação de formação dos compostos $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ e $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. 21 imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde à diferença de energia entre cada imagem e a primeira imagem

Tabela 10. Alguns parâmetros geométricos associados à formação do intermediário $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ a partir do intermediário $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. ET2 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. Todos os valores de comprimento de ligação estão em Å

Estrutura	P-F	F-H _b	O _L -P	O _L -H _b	F-Mg ₁	F-Mg ₂	F-Mg ₃
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	3,34	1,24	1,58	1,15	5,22	5,25	3,56
ET2	3,17	1,20	1,58	1,15	4,04	4,06	2,79
$\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	3,58	1,50	1,60	1,03	2,15	2,14	2,13

A diferença de energia livre de Gibbs de formação do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ obtida foi de $-27,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabela 8). Este valor mostra que a formação do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ com uma molécula de isopropil metilfosfonato adsorvida sobre sua superfície, é um processo espontâneo.

O resultado do caminho de menor energia para a formação do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ é mostrado na Figura 11. A barreira energética da reação direta do composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ para o composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ foi de 5,6 kcal/mol, valor obtido pela diferença entre o estado de transição e o reagente $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. A barreira para a reação inversa foi de $32,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; esta barreira foi calculada pela diferença entre o

estado de transição e o produto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$.

No cálculo de frequência vibracional para o estado de transição foi obtida apenas uma frequência imaginária com o número de onda de $108,7i \text{ cm}^{-1}$ relacionada com o movimento do núcleo do átomo de flúor em direção a vacância deixada pela hidroxila O_L-H_b. As distâncias F-H_b, F-Mg₁, F-Mg₂, F-Mg₃ diminuem de 1,24 Å, 5,22 Å, 5,25 Å e 3,56 Å no composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ para 1,20 Å, 4,04 Å, 4,06 Å e 2,79 Å no estado de transição (Tabela 10).

A dessorção da molécula isopropil metilfosfonato adsorvida no composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ leva a formação da molécula de isopropil metilfosfonato e do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ livres. A variação de

energia livre de Gibbs de desorção calculada foi de $1,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabela 8).

A molécula do produto isopropil metilfosfonato está na Figura 11. A Tabela 11

exibe os principais parâmetros geométricos otimizados.

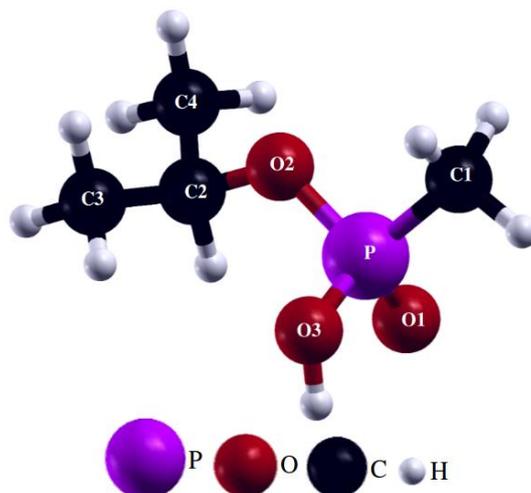


Figura 12. (A) Estrutura otimizada da molécula do isopropil metilfosfonato

Tabela 11. Principais parâmetros geométricos calculados para a molécula de isopropil metilfosfonato. Todos os valores de comprimento de ligação estão em Å

Parâmetros geométricos	Calculado
P-C1	1,80
P-O1	1,49
P-O3	1,64
P-O2	1,61
O2-C2	1,47
H-C2	1,10
C3-C2	1,52
C4-C2	1,52
\angle P-O2-C2	119,99
\angle O2-P-O3	104,58

A Figura 9D mostra o espectro vibracional na região do infravermelho da molécula de isopropil metilfosfonato calculado e os principais modos de vibração estão dispostos na Tabela 6.

A banda em 3706 cm^{-1} refere-se ao estiramento do grupo OH, o estiramento assimétrico do grupo CH_3 aparece em 3033 cm^{-1} e o simétrico em 2956 cm^{-1} . A banda em 1227 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação P=O, a banda intensa em 960 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C-O e a

banda em 803 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação P-OH.

4. Conclusões

Apresentamos os resultados obtidos em estudos teóricos de mecanismos de degradação por óxidos e hidróxido de magnésio dos agentes neurotóxicos sarin e um análogo do VX. Estes estudos foram realizados no âmbito de colaboração

financiada pelo edital Pró-Defesa em parceria entre os Departamentos de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e do Instituto Militar de Engenharia. Empregamos como abordagem teórica a DFT combinada a condições de contorno periódicas, o estado da arte para obter resultados acurados de processos químicos em superfícies.

A partir dos mecanismos de reação propostos, estudamos o processo de hidrólise de um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de *O,S*-dimetila, DMPT) possivelmente catalisado pela superfície de MgO(001), modelada por sítios presentes em regiões de terraço e dopada com Al, e a degradação do agente neurotóxico sarin pela superfície de brucita.

Embora a hidrólise do agente organofosforado VX seja cineticamente lenta e não específica, os produtos formados pela simples hidrólise da ligação neurotóxica P-S do DMPT são termodinamicamente mais estáveis. Portanto, pôde-se descartar os produtos de uma possível hidrólise concorrente não desejada da ligação P-O, que foram termodinamicamente desfavoráveis.

Com base nos resultados termodinâmicos para a adsorção e dissociação do DMPT ocorridos diretamente na superfície de MgO(001), observamos que os sítios relacionados à dopagem com Al favorecem a reação de desativação química do VX a partir da temperatura de 335 K. Posteriormente, com o aumento da temperatura, os sítios do terraço de MgO(001) podem participar do processo de degradação. Dados experimentais concluíram que essas temperaturas de degradação estão relacionadas com a interação do composto OP com água superficial. Contudo, não foi levada em consideração nesse caso a interação do agente diretamente com a superfície do óxido e a presença de defeitos superficiais.

Adicionalmente, de acordo com os cálculos das barreiras energéticas para a reação elementar de dissociação da molécula de DMPT, a taxa de reação catalítica tende a ser maior nos sítios representados pela dopagem com Al. Por outro lado, a

degradação do OP depende do processo de hidroxilação/protonação da superfície de MgO(001) para que ocorra a etapa da reação elementar de recombinação dos íons $[\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^+$, $[\text{SCH}_3]^-$, HO^- e H^+ . Os processos de quimissorção dissociativa do DMPT e de moléculas de água devem ocorrer principalmente em regiões da superfície de MgO(001) muito próximas. De acordo com os resultados deste trabalho essa situação pode acontecer pois, além de serem mais seletivos para a dissociação do DMPT, os sítios relacionados à dopagem com Al estão rodeados por sítios do terraço de MgO(001) que, por sua vez, favorecem a dissociação parcial de moléculas de água.

Assim, após a recombinação dos íons, ocorre a formação de produtos neurotxicamente inativos. Esses produtos de desorção são termodinamicamente favorecidos principalmente a partir da superfície dopada com Al, que também se mostrou mais eficiente e seletiva nas outras etapas elementares do mecanismo proposto para a hidrólise do DMPT pela superfície de MgO(001).

Os principais parâmetros geométricos e o espectro vibracional na região infravermelho para a molécula de sarin estão em boa concordância com os parâmetros calculados por Walker *et al.*¹⁰⁹ e o espectro experimental obtido por Moravie.¹¹⁰

No processo de desativação do sarin utilizando a brucita, primeiramente foram obtidas as formas de adsorção da molécula sobre a superfície. Estudamos a adsorção por meio do átomo de flúor e do átomo de oxigênio fosfonil (P=O). Os resultados mostram que existe uma fraca interação entre a molécula de sarin e a superfície da brucita, com diferença de energia livre de Gibbs de $5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para a adsorção por meio do átomo de flúor e de $4,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para adsorção por meio do átomo de oxigênio da fosfonila. O valor positivo para a energia de Gibbs é devido a maior contribuição da entropia. As bandas correspondentes ao modo vibracional das principais ligações envolvidas na adsorção, P-F e P=O, são deslocadas para números de

onda mais baixos na molécula adsorvida em comparação com a molécula livre. O deslocamento $\Delta\nu$ (P-F) com respeito ao número de onda da molécula livre foi de -5 cm^{-1} e $\Delta\nu$ (P=O) foi de -3 cm^{-1} .

Dois intermediários e dois estados de transição foram encontrados. Um estado de transição corresponde ao movimento da hidroxila O_1H_b em direção ao átomo de fósforo, e o outro corresponde ao movimento do fluoreto para a vacância deixada pela hidroxila O_1H_b formando o composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]\text{F}_x \dots \text{xC}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$. A maior barreira de ativação encontrada foi de $32,6\text{ kcal.mol}^{-1}$, que está relacionada ao ataque da hidroxila da brucita ao sarin adsorvido na superfície. Os resultados obtidos foram uma molécula de isopropil metilfosfonato e fluoreto adsorvidos na lamela da brucita com carga positiva. A magnitude desta barreira de reação é suficientemente elevada para considerar que a reação de degradação do sarin em brucita é lenta.

Foram propostas quatro reações elementares para o mecanismo global. Os produtos da reação global foram uma molécula de isopropil metilfosfonato e o composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]\text{F}_x$, e o processo todo tem $\Delta G = 19,7\text{ kcal.mol}^{-1}$. Os resultados do processo de desativação de sarin usando a superfície da brucita mostram o potencial de hidróxidos lamelares de degradar compostos OP inibidores da enzima acetilcolinesterase.

Em resumo, mostramos como o uso de métodos teóricos acurados aplicados a problemas de alta relevância em defesa química podem gerar conhecimento científico e informações importantes para o Brasil e o mundo neste assunto problemático e atual.

Referências Bibliográficas

¹ Silva, G.R.; Borges Jr., I.; Figueroa-Villar, J.D. Defesa química: histórico, classificação dos agentes de guerra e ação dos neurotóxicos. *Química Nova* **2012**, *35*, 2083. [CrossRef]

² Holstege, C. P.; Kirk, M.; Sidell, F. R. CHEMICAL WARFARE: Nerve Agent Poisoning. *Critical Care Clinics* **1997**, *13*, 923. [CrossRef]

³ Tokuda, Y.; Kikuchi, M.; Takahashi, O.; Stein, G.H. Prehospital management of sarin nerve gas terrorism in urban settings: 10 years of progress after the Tokyo subway sarin attack. *Resuscitation* **2006**, *68*, 193. [CrossRef]

⁴ Delfino, R. T.; Ribeiro, T. S.; Figueroa-Villar, J. D. Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 407. [CrossRef]

⁵ Chauhan, S.; Chauhan, S.; D'Cruz, R.; Faruqi, S.; Singh, K. K.; Varma, S.; Singh, M.; Karthik, V. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2008**, *26*, 113. [CrossRef]

⁶ Alcantara, M. R.; Vanin, J. A. Armas Químicas. *Química Nova* **1992**, *15*, 62. [Link]

⁷ Dichtwald, S.; Weinbroum, A. A. Bioterrorism and the anaesthesiologist's perspective. *Clinical Anaesthesiology* **2008**, *22*, 477. [CrossRef]

⁸ Zilker, T. Medical management of incidents with chemical warfare agents. *Toxicology* **2005**, *214*, 221. [CrossRef]

⁹ Naguib, M. The pharmacology of commonly used chemical agents. *Seminars in Anesthesia, Perioperative Medicine and Pain* **2003**, *22*, 230. [CrossRef]

¹⁰ Silva, G. R.; Borges Jr., I.; Figueroa-Villar. DFT conformational studies of the HI-6 molecule. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, *105*, 260. [CrossRef]

¹¹ Hooijschuur, E. W. J.; Kientz, C. E.; Brinkman, U. A.TH. Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents. *Journal of Chromatography A* **2002**, *982*, 177. [CrossRef]

¹² Hill JR., H. H.; Martin, S. J. Conventional analytical methods for chemical warfare agents. *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 2281. [CrossRef]

¹³ Yang, Y. C.; Baker, J. A.; Ward, J. R. Decontamination of chemical warfare agents. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1729. [CrossRef]

¹⁴ Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F. A química dos ésteres de fosfato. *Química Nova* **2003**, *26*, 745. [CrossRef]

- ¹⁵ Yang, Y. Chemical Detoxification of Nerve Agent VX. *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 109. [CrossRef]
- ¹⁶ Templeton, M. K.; Weinberg, W. H. Decomposition of phosphonate esters adsorbed on aluminum oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 97. [CrossRef]
- ¹⁷ Li, Y.; Klabunde, K. J. *Langmuir* **1991**, *7*, 1388. [CrossRef]
- ¹⁸ Atteya, M.; Klabunde, K. J. Nano-scale metal oxide particles as chemical reagents. Destructive adsorption of a chemical agent simulant, dimethyl methylphosphonate, on heat-treated magnesium oxide. *Chemistry of Materials* **1991**, *3*, 182. [CrossRef]
- ¹⁹ Li, Y.; Koper, O.; Atteya, M.; Klabunde, K. J. Adsorption and decomposition of organophosphorus compounds on nanoscale metal oxide particles. In situ GC-MS studies of pulsed microreactions over magnesium oxide. *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 323. [CrossRef]
- ²⁰ Mitchell, M. B.; Sheinker, V. N.; Mintz, E. A. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 11192. [CrossRef]
- ²¹ Mitchell, M. B.; Sheinker, V. N.; Tesfamichael, A. B.; Gatimu, E.N.; Nunley, M. Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate (DMMP) on Supported Cerium and Iron Co-Impregnated Oxides at Room Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 580. [CrossRef]
- ²² Kanan, S. M.; Tripp, C. P. An Infrared Study of Adsorbed Organophosphonates on Silica: A Prefiltering Strategy for the Detection of Nerve Agents on Metal Oxide Sensors. *Langmuir* **2001**, *17*, 2213. [CrossRef]
- ²³ Kanan, S. M.; Lu, Z.; Tripp, C. P. A Comparative Study of the Adsorption of Chloro- and Non-Chloro-Containing Organophosphorus Compounds on WO₃. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 9576. [CrossRef]
- ²⁴ Rusu, C. N.; Yates Jr., J. T. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 12292. [CrossRef]
- ²⁵ Trubitsyn, D. A.; Vorontsov, A. V. Experimental Study of Dimethyl Methylphosphonate Decomposition over Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 21884. [CrossRef]
- ²⁶ Gordon, W. O.; Tissue, B. M.; Morris, J. R. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Y₂O₃ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3233. [CrossRef]
- ²⁷ Bowen, J. M.; Powers, C. R.; Ratcliffe, A. E.; Rockley, M. G.; Hounslow, A. W. Comparison of sample preparation methods for the Fourier-transform infrared analysis of an organo-clay mineral sorption mechanism. *Environmental Science & Technology* **1988**, *22*, 1178. [CrossRef]
- ²⁸ Bowen, J. M.; Compton, S. V.; Blanche, M. S. Comparison of sample preparation methods for the Fourier-transform infrared analysis of an organo-clay mineral sorption mechanism. *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 2047. [CrossRef]
- ²⁹ Wagner, G. W.; Bartram, P. W.; Koper, O.; Klabunde, K. J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize MgO. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3225. [CrossRef]
- ³⁰ Wagner, G. W.; Koper, O. B.; Lucas, E.; Decker, S.; Klabunde, K. J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 5118. [CrossRef]
- ³¹ Wagner, G. W.; Procell, L. R.; O'Connor, R. J.; Munavalli, S.; Carnes, C. L.; Kapoor, P. N.; Klabunde, K. J. Reactions of VX, GB, GD, and HD with Nanosize Al₂O₃. Formation of Aluminophosphonates. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1636. [CrossRef]
- ³² Bermudez, V. M. Quantum-Chemical Study of the Adsorption of DMMP and Sarin on γ -Al₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3719. [CrossRef]
- ³³ Bermudez, V. M. Energy-level alignment in the adsorption of phosphonyl reagents on γ -Al₂O₃. *Surface Science* **2008**, *602*, 1938. [CrossRef]

- ³⁴ Bermudez, V. M. Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on γ -Al₂O₃: Photolysis and Surface Hydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1917. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Bermudez, V. M. Computational Study of the Adsorption of Trichlorophosphate, Dimethyl Methylphosphonate, and Sarin on Amorphous SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 9314. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Murashov, V. V. Adsorption of the Phosphate Groups on Silica Hydroxyls: An ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 1228. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Kolodziejczyk, W.; Majumdar, D.; Roszak, S.; Leszczynski, J. Probing the role of Pdouble bond; length as m-dashO stretching mode enhancement in nerve-agent sensors: Simulation of the adsorption of diisopropylfluorophosphate on the model MgO and CaO surfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2007**, *450*, 138. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Michalkova, A.; Ilchenko, M.; Gorb, L.; Leszczynski, J. Theoretical Study of the Adsorption and Decomposition of Sarin on Magnesium Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 5294. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Michalkova, A.; Pauku, Y.; Majumdar, D.; Leszczynski, J. Theoretical study of adsorption of tabun on calcium oxide clusters. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2007**, *438*, 72. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Pauku, T.; Michalkova, A.; Leszczynski, J. Adsorption of dimethyl methylphosphonate and trimethyl phosphate on calcium oxide: an ab initio study. *Structural Chemistry* **2008**, *19*, 307. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Pauku, T.; Michalkova, A.; Leszczynski, J. Adsorption of dimethyl methylphosphonate and trimethyl phosphate on calcium oxide: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1474. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Michalkova, A.; Gorb, L.; Ilchenko, M.; Zhikol, O. A.; Shishkin, O. V.; Leszczynski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 1918. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Michalkova, A.; Martinez, J.; Zhikol, O. A.; Gorb, L.; Shishkin, O. V.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 21175. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Noradoun, C. E.; Mekmaysy, C. S.; Hutcheson, R. M.; Cheng, I. F. Detoxification of malathion a chemical warfare agent analog using oxygen activation at room temperature and pressure. *Green Chemistry* **2005**, *7*, 426. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Mastrantonio, G.; Mack, H.-G.; Vedova, C. O. D. *Journal of Molecular Modeling* **2008**, *14*, 813. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Munro, N. B.; Talmage, S. S.; Griffin, G. D.; Waters, L. C.; Watson, A. P.; King, J. F.; Hauschild, V. Interpretation of the mechanism of acetylcholinesterase inhibition ability by organophosphorus compounds through a new conformational descriptor: an experimental and theoretical study *Environmental Health Perspectives* **1999**, *107*, 933. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Šečkutė, J.; Menke, J. L.; Emmett, R. J.; Patterson, E. V.; Cramer, C. J. Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Studies on the Solvolysis of Sarin and O,S-Dimethyl Methylphosphonothiolate, a VX-like Compound. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 8649. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Li, Y.-X.; Schlup, J. R.; Klabunde, K. J. Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy study of the adsorption of organophosphorus compounds on heat-treated magnesium oxide. *Langmuir* **1991**, *7*, 1394. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Bailly M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Al-Abadleh, H. A.; Al-Hosney, H. A.; Grassian, V. H. Oxide and carbonate surfaces as environmental interfaces: the importance of water in surface composition and surface reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical A* **2005**, *228*, 47. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Liu, Y.; Ma, Q.; He, H. Comparative study of the effect of water on the heterogeneous reactions of carbonyl sulfide on the surface of α -Al₂O₃ and MgO. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 6273. [[CrossRef](#)]

- ⁵² Cho, J. H.; Park, J. M.; Kim, K. S. Influence of intermolecular hydrogen bonding on water dissociation at the MgO(001) surface. *Physical Review B* **2000**, *62*, 9981. [CrossRef]
- ⁵³ Wang, Y.; Truong, T. N. Theoretical Study of Adsorption of Water Dimer on the Perfect MgO(100) Surface: Molecular Adsorption versus Dissociative Chemisorption. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 3289. [CrossRef]
- ⁵⁴ Hu, X. L.; Klimeš, J.; Michaelides, Proton transfer in adsorbed water dimers. *A. Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 3953. [CrossRef]
- ⁵⁵ Alvim, R. S.; Borges Jr, I.; Costa, D. G.; Leitão, A. A. Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 738. [CrossRef]
- ⁵⁶ Ahdjoudj, J.; Markovits, A.; Minot, C. Hartree-Fock periodic study of the chemisorption of small molecules on TiO₂ and MgO surfaces. *Catalysis Today* **1999**, *50*, 541. [CrossRef]
- ⁵⁷ Nieminen, R. M. Issues in first-principles calculations for defects in semiconductors and oxides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2009**, *17*, 084001. [CrossRef]
- ⁵⁸ Abbet, S.; Riedo, E.; Brune, H.; Heiz, U.; Ferrari, A. M.; Giordano, L.; Pacchioni, G. Identification of Defect Sites on MgO(100) Thin Films by Decoration with Pd Atoms and Studying CO Adsorption Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *123*, 6172. [CrossRef]
- ⁵⁹ Baranek, P.; Pinarello, G.; Pisani, C.; Dovesi, R. *Ab initio study of the cation vacancy at the surface and in bulk MgO*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 3893. [CrossRef]
- ⁶⁰ Liu, G.; Ji, S.; Yin, L.; Fei, G.; Ye, C. An investigation of the electronic properties of MgO doped with group III, IV, and V elements: trends with varying dopant atomic number. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 046002. [CrossRef]
- ⁶¹ Shen, J.; Kobe, J. M.; Chen, Y.; Dumesic, J. A. Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites. *Langmuir* **1994**, *10*, 3902. [CrossRef]
- ⁶² Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Durand, R.; Tichit, D. Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11117. [CrossRef]
- ⁶³ Gazzano, M.; Kagunya, W.; Matteuzzi, D.; Vaccari, A. Neutron Diffraction Studies of Polycrystalline Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-like Precursors. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4514. [CrossRef]
- ⁶⁴ Valente, J. S.; Lima, E.; Toledo-Antonio, J. A.; Cortes-Jacome, M. A.; Lartundo-Rojas, L.; Montiel, R.; Prince, J. Neutron Diffraction Studies of Polycrystalline Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-like Precursors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2089. [CrossRef]
- ⁶⁵ Rohrer, C. L.; Rohrer, G. S. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 501. [CrossRef]
- ⁶⁶ D'Arco, P.; Causà, M.; Roetti, C.; Silvi, B. Monte Carlo simulations of Mg(Al)O solid solutions based on crystal chemical rules. *Physical Review B*. **1993**, *47*, 3522. [CrossRef]
- ⁶⁷ Vacarri, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 53. [CrossRef]
- ⁶⁸ Parker, L. M.; Milestone, N. B.; Newman, R.H. The Use of Hydrotalcite as an Anion Absorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 1196. [CrossRef]
- ⁶⁹ ChâttelT, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids and Surfaces A* **1996**, *111*, 167. [CrossRef]
- ⁷⁰ Goswamee, R.L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K.G.; Dutta, D.K. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **1998**, *13*, 21. [CrossRef]
- ⁷¹ Seida, Y.; Nakano, Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Research* **2002**, *36*, 1306. [CrossRef]
- ⁷² Das, D. P.; Das, J.; Parida, K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al

- hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *261*, 213. [CrossRef]
- ⁷³ Alvarez-Ayuso, E.; Nugteren, H.W. Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. *Water Research* **2005**, *39*, 2535. [CrossRef]
- ⁷⁴ Yang, L.; Shahrivari, Z.; Liu, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 6804. [CrossRef]
- ⁷⁵ Delorme, F.; Seron, A.; Gautier, A.; Crouzet, C. Comparison of the fluoride, arsenate and nitrate anions water depollution potential of a calcined quintinite, a layered double hydroxide compound. *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, 5799. [CrossRef]
- ⁷⁶ Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids and Surfaces A* **2002**, *211*, 103. [CrossRef]
- ⁷⁷ Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Applied Clay Science* **1995**, *10*, 131. [CrossRef]
- ⁷⁸ Cardoso, L. P.; Valim, J. B. Study of acids herbicides removal by calcined Mg—Al—CO₃—LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67*, 987. [CrossRef]
- ⁷⁹ You, Y.; Zhao, H.; Vance, G. F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* **2002**, *21*, 217. [CrossRef]
- ⁸⁰ Pavan, P. C.; Eduardo, L. C.; Gomes, G. A.; Valim, J. B. Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces A* **1999**, *154*, 399. [CrossRef]
- ⁸¹ Lazaridis, N. K.; Karapantsios, T. D.; Georgantas, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research* **2003**, *37*, 3023. [CrossRef]
- ⁸² Vaiss, V. S.; Berg, R. A.; Ferreira, A. R.; Borges Jr, I.; Leitão, A. A. Theoretical Study of the Reaction between HF Molecules and Hydroxyl Layers of Mg(OH)₂. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 6494. [CrossRef]
- ⁸³ Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Structural and Energetic Analysis of MgxM_{1-x}(OH)₂ (M = Zn, Cu or Ca) Brucite-Like Compounds by DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10681. [CrossRef]
- ⁸⁴ Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14133. [CrossRef]
- ⁸⁵ Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Ab Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl⁻ and CO₃²⁻ Counteranions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 3531. [CrossRef]
- ⁸⁶ Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al-Aⁿ⁻ hydrotalcite-like compounds (A_{n-} = Cl⁻, F⁻, Br⁻, OH⁻, CO₃²⁻ or NO₃⁻): An ab initio study. *Applied Clay Science* **2012**, *56*, 16. [CrossRef]
- ⁸⁷ Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 13679. [CrossRef]
- ⁸⁸ Vaiss, V. S.; Borges, I., Jr.; Wypych, F.; Leitão, A. A. Ab Initio Study of Reaction Pathways Related to Initial Steps of Thermal Decomposition of the Layered Double Hydroxide Compounds. *Chemical Physics* **2013**, *418*, 1. [CrossRef]
- ⁸⁹ Alvim, R. S.; Vaiss, V. S.; Leitão, A. A.; Borges Jr, I. Hydrolysis of a VX-like Organophosphorus Compound through Dissociative Chemisorption on the MgO(001)

- Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *116*, 738. [CrossRef]
- ⁹⁰ Vaiss, V. S.; Borges, I., Jr.; Leitão, A. A. Sarin Degradation Using Brucite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 24937. [CrossRef]
- ⁹¹ Quantum-ESPRESSO is a community project for high-quality quantum-simulation software, based on density-functional theory, and coordinated by Paolo Giannozzi. See <http://www.quantum-espresso.org> and <http://www.pwscf.org>.
- ⁹² Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136*, 864B. [CrossRef]
- ⁹³ Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, 1133A. [CrossRef]
- ⁹⁴ Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244. [CrossRef]
- ⁹⁵ Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* **1992**, *64*, 1045. [CrossRef]
- ⁹⁶ Henkelman, J.; Jonsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 9978. [CrossRef]
- ⁹⁷ Henkelman, J.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 9901. [CrossRef]
- ⁹⁸ Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* **1990**, *41*, 7892. [CrossRef]
- ⁹⁹ Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **1999**, *17*, 176. [CrossRef]
- ¹⁰⁰ Kokalj, A.; Caus_a, M. XCrySDen: (X-window) CRYstalline Structures and DENsities, **2003**. Disponível em: <http://www.xcrysden.org>.
- ¹⁰¹ Zuo, G.-M; Cheng, Z.-X; Li, G.-W.; Wang, L.-Y; Chen, H. Photoassisted Reaction of Chemical Warfare Agent VX Droplets under UV Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 6912. [CrossRef]
- ¹⁰² Smith, B. M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 470. [CrossRef]
- ¹⁰³ Langel, W.; Parrinello, M. Hydrolysis at stepped MgO surfaces. *Physical Review Letters* **1994**, *73*, 504. [CrossRef]
- ¹⁰⁴ Langel, W.; Parrinello, M. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 3240. [CrossRef]
- ¹⁰⁵ Anchell, J. L.; Hess, A. C. H₂O Dissociation at Low-Coordinated Sites on (MgO)_n Clusters, n = 4, 8. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 18317. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Gillan, M. J.; Kantorovich, L. N.; Lindan, P. Modelling of oxide surfaces. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 820. [CrossRef]
- ¹⁰⁷ Almeida, A. L.; Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Longo, E.; Lester, W. A. Ab initio and semiempirical studies of the adsorption and dissociation of water on pure, defective, and doped MgO (001) surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 3671. [CrossRef]
- ¹⁰⁸ Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. Revisiting Acido-basicity of the MgO Surface by Periodic Density Functional Theory Calculations: Role of Surface Topology and Ion Coordination on Water Dissociation. *The Journal of Physical Chemistry* **2006**, *110*, 15878. [CrossRef]
- ¹⁰⁹ Walker, A. R. H.; Suenram, R. D.; Samuels, A.; Jensen, J.; Ellzy, M. W.; Lochner, J. M.; Zeroka, D. Rotational Spectrum of Sarin. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2001**, *207*, 77. [CrossRef]
- ¹¹⁰ Moravie, R. M.; Froment, F.; Corset, J. Vibrational spectra and possible conformers of dimethylmethylphosphonate by normal mode analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1989**, *45*, 1015. [CrossRef]