

# **Estudo da interação de cátions com a MOF UiO-66 por modelagem molecular para aplicação em membranas seletivas para lítio**

## **Study of cation interaction with MOF UiO-66 through molecular modeling for application in lithium-selective membranes**

**Letícia Maia Prates**

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

**Julio Cesar Guedes Correia**

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

### **Resumo**

O estudo explora a interação de cátions mono- ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) com a UiO-66, um tipo de MOF (Metal-Organic Framework), por modelagem molecular. A investigação visa compreender como a UiO-66 auxilia na separação seletiva de íons por membrana, com o enfoque na extração do lítio, um recurso crucial devido à sua ampla aplicação industrial e crescente demanda global. Simulações computacionais em nível quântico e clássico foram realizadas para avaliar o comportamento destes cátions em ambiente aquoso. Os resultados apontam que o menor diâmetro de hidratação dos cátions monovalentes favorece sua seletividade, em relação aos divalentes, e sugerem que ocorre uma redução da camada de solvatação dos cátions durante a permeação, permitindo sua acomodação nos poros da MOF. O centro metálico da UiO-66, nas proximidades dos átomos de oxigênio, favorece a interação com os cátions. Embora a UiO-66 mostre-se mais seletiva para cátions monovalentes devido a fatores geométricos, energéticos e eletrônicos, a seletividade entre  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  é limitada, o que tornam necessárias modificações na estrutura de MOFs para aumentar a seletividade na extração do Li.

Palavras-chave: Lítio, Metal-Organic Frameworks (MOF), Modelagem Molecular, Extração Seletiva, Membrana.

### **Abstract**

The study explores the interaction of mono- ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ ) and divalent ( $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) cations with UiO-66, a type of MOF (Metal-Organic Framework), through molecular modeling. The investigation aims to understand how UiO-66 aids in selective ion separation via membranes, focusing on Li extraction, a crucial resource due to its extensive industrial applications and growing global demand. Quantum and classical computational simulations were conducted to evaluate the behavior of these cations in an aqueous environment. The results indicate that the smaller hydration diameter of monovalent cations favors their selectivity over divalent cations and suggest that a reduction in the solvation layer of the cations occurs during permeation, allowing their fit within the pores of MOF. The metallic center of UiO-66, near O atoms, promotes interaction with the cations. Although UiO-66 shows greater selectivity for monovalent cations due to geometric, energetic, and electronic factors, selectivity among  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$  remains limited, necessitating structural modifications of MOFs to enhance selectivity in Li extraction.

Keywords: Lithium, Metal-Organic Frameworks (MOF), Molecular Modeling, Selective Extraction, Membrane.

## 1. Introdução

O lítio (Li) vem se tornando um elemento cada vez mais essencial na sociedade atual devido ao seu emprego na produção de materiais de armazenamento de energia, como as baterias recarregáveis de íon-Li, combustíveis para fusão nuclear, ligas aeroespaciais, vidros, cerâmicas, fármacos, graxas lubrificantes, materiais de absorção de CO<sub>2</sub>, e na catálise. Por este motivo, o consumo global de lítio aumentou em cerca de seis vezes, de 30.000 para 180.000 toneladas, durante o período de 2013 a 2023 (USGS, 2023; XIAO et al., 2022).

O Li é encontrado na natureza na forma de íons na água do mar, em lagos salinos e aquíferos (~64%), na água produzida durante a extração de petróleo e gás e em depósitos minerais (~36%). Dentre os principais minerais que contêm Li está o espodumênio (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 4-7% de Li). Em 2023, a produção anual estimada de lítio por mineração era liderada pela Argentina, com 86.000 toneladas, enquanto o Brasil ocupava a quinta posição, com 4.900 toneladas. Com relação às reservas de lítio, neste mesmo ano o Chile ocupava a primeira posição, com cerca de 9.300.000 toneladas, e o Brasil a sétima, com 390.000 toneladas (KAYA, 2022; USGS, 2023).

Os processos atuais de extração e purificação de Li em salmouras ou por mineração apresentam alta demanda energética, custos elevados, consomem grandes volumes de reagentes e de água doce, geram resíduos sólidos e exaurem aquíferos salinos. Além disso, com base nas reservas conhecidas de Li e nas projeções de demanda, estima-se que ocorra escassez desse metal ainda no final do século XXI. A continuidade do uso do Li dependerá, portanto, de esforços em desenvolvimento de métodos mais eficientes e sustentáveis de extração e reciclagem. Tecnologias de separação por membranas íon-seletivas destacam-se para este objetivo. Em salmouras ricas em Li, membranas sintéticas podem ser projetadas para permitir a permeação de Li<sup>+</sup> e o bloqueio de outros íons presentes no meio, substituindo a etapa de evaporação e evitando assim a depleção do aquífero. Na mineração, podem ser empregadas na etapa de extração ácida, reduzindo assim a quantidade de reagentes ácidos e básicos, para dissolução e precipitação, e de água para purificação. Entretanto, um dos desafios é a presença de outros cátions monovalentes e de raio iônico similar no meio, como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, e alta concentração de cátions Mg<sup>2+</sup>. Portanto, para alcançar a seletividade de íons de uma única espécie, o ideal é que se obtenha membranas com tamanho de poro da ordem do diâmetro do cátion alvo (HOU et al., 2021; XIAO et al., 2022).

As MOFs (Metal-Organic Frameworks) constituem uma classe de materiais porosos formados a partir da interação de íons ou aglomerados metálicos com ligantes orgânicos. Estes materiais apresentam, em geral, alta cristalinidade, microporosidade permanente, elevada área superficial, baixa densidade, boa estabilidade térmica e química e possibilidade de funcionalização. Para serem empregadas em membranas para seleção de íons metálicos, as MOFs devem ter tamanho de poro subnanométrico e alta estabilidade em meio aquoso, especialmente salino. A sua geometria e a densidade de carga também influenciam na interação hospedeiro-hóspede entre MOFs e íons e, conseqüentemente, na seletividade. Tais propriedades podem ser controladas pela introdução de grupos funcionais aos ligantes ou nas cavidades da rede (HOU et al., 2021).

Dentre as mais de sessenta mil estruturas de MOFs reportadas na literatura, a UiO-66 (CAVKA et al., 2008) destaca-se para a fabricação de membranas íon-seletivas devido à sua alta capacidade de modificação, estabilidade em água e métodos de síntese comercialmente viáveis (LIU et al., 2015). A estrutura da UiO-66 é formada por unidades de  $Zr_6O_4(OH)_4$ , que é o aglomerado metálico, ligadas por 12 ligantes  $C_6H_4(COOH)_2$  (ácido 1,4-benzodicarboxílico) (Figura 1a,b). Ao longo da rede tridimensional a UiO-66 apresenta poros de diferentes dimensões, os quais incluem uma janela triangular (t) de diâmetro ( $D_{t(exp)}$ ) em torno de 6 Å, poros tetraédricos (td) ( $D_{td(exp)} \sim 8$  Å) e octaédricos (o) ( $D_{o(exp)} \sim 11$  Å) (Figura 1c,d,e) (XIAO et al., 2022).

Zhang *et al.* (2018) verificaram que uma membrana de UiO-66 suportada em tereftalato de polietileno apresentava baixa seletividade para cátions monovalentes, sendo a razão em média igual a  $1,24 \pm 0,22$  para  $(Li^+/Na^+)$ ,  $1,58 \pm 0,15$   $(Li^+/K^+)$  e  $1,29 \pm 0,12$   $(Na^+/K^+)$ . XIAO *et al.*, 2022 desenvolveram uma membrana de dupla camada com UiO-66 que contém grupos  $-(COOH)_2$  e  $-NH_2$  em seus ligantes e alcançaram ordens de seletividade  $K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ . LIU *et al.* (2015) empregaram uma membrana de UiO-66 com fibra de alumina porosa para dessalinização de água. A membrana foi testada em sistemas aquosos contendo NaCl, KCl,  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$  e o percentual (%r) de rejeição dos cátions aumentou conforme aumentava o diâmetro do cátion hidratado. Como resultado eles obtiveram %r moderados para  $Na^+$  (47,0%) e  $K^+$  (45,7%) e altos para  $Mg^{2+}$  (98,0%) e  $Ca^{2+}$  (86,3%).

Técnicas de modelagem molecular baseadas na mecânica quântica e na mecânica clássica e estatística vem se destacando no desenvolvimento de MOFs, desde o início dos anos 2000, contribuindo para a predição de propriedades, para a compreensão de interações intra- e intermoleculares e de processos de adsorção e para o design e síntese de novos materiais, possibilitando a eliminação de etapas de bancada (FORMALIK et al., 2023).

## 2. Objetivos

Obter parâmetros geométricos, energéticos e eletrônicos, por modelagem molecular, que permitam a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de separação pela MOF UiO-66 dos principais íons mono- ( $Na^+$  e  $K^+$ ) e divalentes ( $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) que competem com o  $Li^+$  durante a extração.

## 3. Métodos Computacionais

A estrutura para representar a MOF UiO-66 foi construída a partir da sua célula unitária, obtida na Cambridge Structural Database (CAVKA et al., 2010). A célula unitária foi multiplicada e clivada para a obtenção de estruturas representativas de fragmentos da MOF, conforme mostra a Figura 1. O modelo triangular (Figura 1c) foi escolhido para a condução das simulações por aliar um custo computacional viável e representatividade da estrutura. Os pontos de clivagem deste modelo foram os grupos  $-COO$  dos ligantes e átomos de hidrogênio foram adicionados ao carbono destes grupos para completar a valência.

Sistemas foram construídos adicionando 100 moléculas de água (w) ao modelo triangular da MOF (MOF@w) e também aos cátions (M) Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> isolados (M@w) para representar ambientes de microsolvatação. Todos estes sistemas foram submetidos a cálculos de otimização de geometria, porém no sistema MOF@w a MOF foi mantida fixa, relaxando apenas as moléculas de água. Para simular a interação dos cátions e da MOF na presença do solvente, parte das moléculas de água mais externas de ambos os modelos MOF@w e M@w foram removidas. Um novo sistema foi montado (M-MOF@w) contendo 100 moléculas de água, sendo 35 ao redor do cátion e 65 ao redor da MOF. Este sistema foi otimizado, fixando a MOF. À estrutura final foi feita uma dinâmica molecular de curta duração (1 ns, GFN-FF) para observar a evolução do sistema ao longo do tempo e verificar possíveis sítios de interação dos cátions com a MOF. Ao final desta etapa, algumas estruturas dos sistemas M-MOF@w foram selecionadas e otimizadas, mantendo a MOF fixa. A partir destas geometrias finais foi calculada a energia de interação M-MOF e M-w ( $E_{int(M-MOF)}$  e  $E_{int(M-w)}$ , Equações 1 e 2).

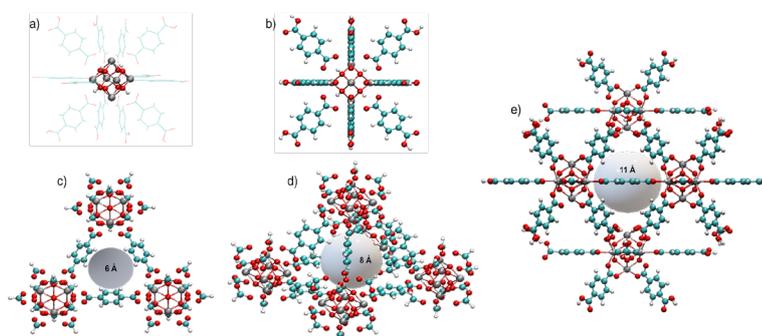


Figura 1. Estrutura mínima representativa da MOF UiO-66: (a) Centro metálico  $Zr_6O_4(OH)_4$  e (b) estrutura completa; Diâmetros de poro na MOF UiO-66: (c) Janela triangular, (d) poro tetraédrico e (e) poro octaédrico.

Legenda: Identificação das cores dos átomos: Zr – cinza, O – vermelho, C – azul claro, H – branco.

$$E_{int(M-MOF)} = E_{(M-MOF@w)} - (E_{(M)} + E_{(MOF@w)}) \quad (1)$$

$$E_{int(M-w)} = E_{(M@w)} - (E_{(M)} + E_{(w)}) \quad (2)$$

As etapas de otimização de geometria foram realizadas com o *software* xTB (Extended Tight Binding), que emprega o método mecânico-quântico de mesmo nome, utilizando o Hamiltoniano GFN2-xTB (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019). As moléculas de água foram adicionadas ao sistema MOF@w com o *software* Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009) e aos sistemas M@w com o CREST (PRACHT; BOHLE; GRIMME, 2020). Neste último foi empregado o método GFN2-xTB e o modelo de solvatação implícito ALPB. O cálculo das  $E_{int}$  foi realizado utilizando a metodologia ONIOM DFT/ GFN2-xTB. Na etapa DFT foi empregado o funcional compósito B97-3c e o método de solvatação implícita SMD, com o *software* Orca 6 (NEESE et al., 2020). Para visualização e montagem dos sistemas foram utilizados os softwares Avogadro (HANWELL et al., 2012), VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e Mercury (MACRAE et al., 2020). Cálculos da superfície de potencial eletrostático, com o *software* Multiwfn (LU; CHEN, 2012), e de carga no modelo CHELPG, com o Orca 6, foram realizados para o modelo triangular da UiO-66 (funcional B3LYP e conjunto base def2-SVP / def2/J).

#### 4. Resultados e Discussão

Para identificar as regiões de maior densidade de carga no modelo triangular da UiO-66, foi calculado o mapa de potencial eletrostático (MEP) nesta estrutura (Figura 2a,b,c). As regiões mais positivas concentram-se nos átomos de zircônio. As cargas médias ( $q_m$ ) sobre os átomos do sistema são mostradas na Figura 2d. As regiões mais negativas estão centradas nos átomos de oxigênio, sendo aqueles do grupo hidróxido (-OH) os mais negativos. Os átomos de carbono do anel aromático (ar) apresentam menor densidade de carga quando comparados com os do grupo carboxilato (-COO). Dentre os átomos de hidrogênio, aqueles do grupo -OH apresentam maior carga positiva.

A Figura 3a mostra o modelo triangular da MOF solvatada com 100 moléculas de água. Dentro do diâmetro experimental desta janela triangular ( $D_{p(t)} = 6 \text{ \AA}$ ) (Figura 1c) um total de 3 moléculas de água se acomodaram, conforme mostra o gráfico na Figura 4a.

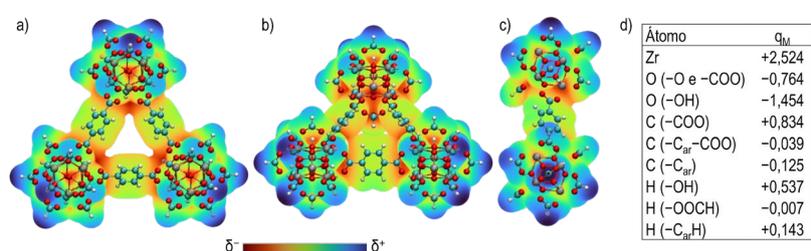


Figura 2. Vistas (a) superior e (b, c) laterais do mapa de potencial eletrostático para o modelo triangular da MOF UiO-66 e (d) carga média ( $q_m$ , em  $e$ ) dos átomos na estrutura.

Legenda: As regiões com maior densidade de carga são representadas pelas cores azul (positiva) e vermelha (negativa), enquanto a cor verde indica densidade de carga intermediária.

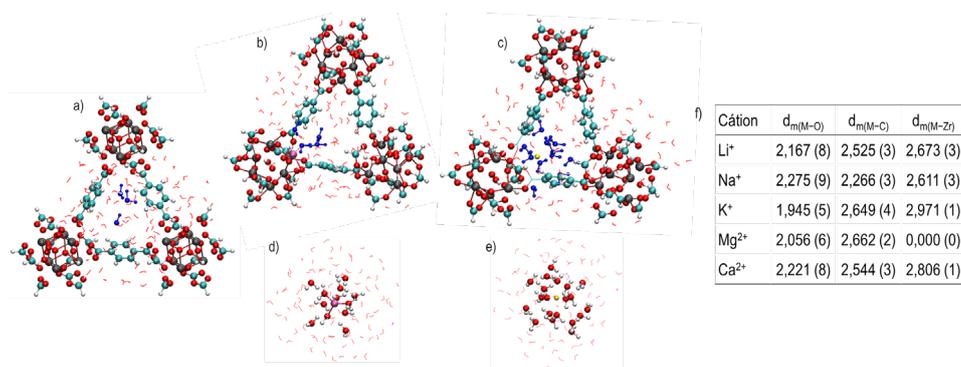


Figura 3. Representação dos sistemas: (a) MOF@w, (b, c) M-MOF@w e (d, e) M@w; (f) Distâncias médias de ligação ( $d_m$ ) entre o cátion (M) e os átomos de O, C e Zr no sítio de interação.

Legenda: A representação das moléculas de água foi modificada para “linha” e em (a, b, c) as moléculas de água dentro do poro da MOF e mais próximas do cátion foram coloridas em azul escuro para destacar. Identificação das cores dos átomos: Li – rosa e Mg – amarelo. Em (f) o número entre parênteses informa a quantidade de átomos ao qual o cátion está ligado.

A análise dos sistemas M-MOF@w indica que um dos possíveis sítios de interação para os cátions mono- e divalentes é o centro metálico da UiO-66. Nas estruturas selecionadas pós-dinâmica molecular e otimização de geometria, o cátion se posiciona próximo aos átomos de O, C e Zr do centro  $Zr_6O_4(OH)_4$ . A Figura 3f mostra as

distâncias médias de ligação ( $d_m$ ) entre o cátion e os átomos do sítio de interação, sendo 3,000 Å o limite para que esta seja considerada. Em todos os sistemas, o cátion apresenta uma quantidade maior de átomos de O ao redor, sendo parte da água e parte dos grupos óxido (-O) e -OH do centro metálico e ainda do -COO do ligante ( $C_6H_4(COO)_2$ ). Estas são as regiões mais negativas desta estrutura, conforme mostrado na Figura 2, o que provavelmente favorece uma interação com o cátion de natureza iônica atrativa. As estruturas para os sistemas  $Li^+$ -MOF@w e  $Mg^{2+}$ -MOF@w são mostradas na Figura 3(b,c) para ilustrar estas interações.

É interessante observar que os valores de diâmetro experimental de hidratação ( $D_{w(exp)}$ ) utilizados como referência (NIGHTINGALE, 1959) para os cátions monovalentes são mais próximos do diâmetro da janela triangular ( $D_{p(t)}$ ) do que os dos cátions divalentes. Para o  $K^+$ , especialmente,  $D_{w(exp)}$  é apenas 0,5 Å maior que  $D_{p(t)}$ , o que é um indicativo de que a estrutura da UiO-66 pode ser naturalmente mais seletiva para os cátions monovalentes quando considerado apenas o fator estérico. Tal observação está em acordo com LIU et al. (2015), os quais verificam que uma membrana de UiO-66 retém mais cátions divalentes do que monovalentes. Entretanto, como os  $D_{w(exp)}$  do  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$  são mais próximos entre si, isto contribui para uma baixa seletividade entre eles, conforme visto por Zhang et al. (2018).

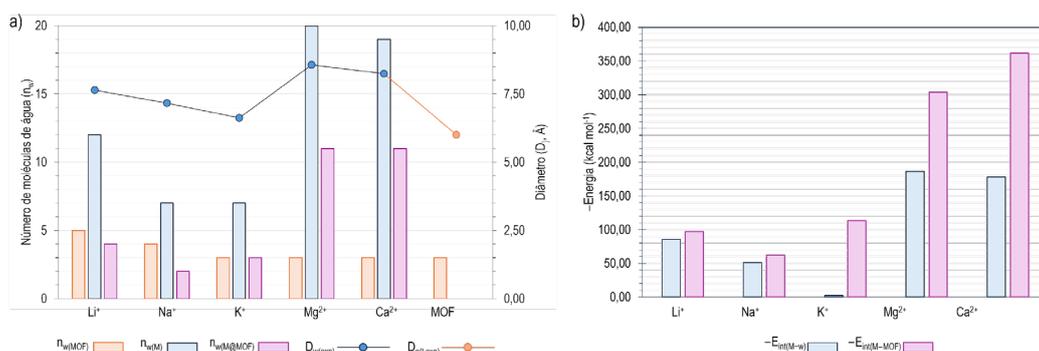


Figura 4 (a) Moléculas de água dentro do poro da MOF na ausência e na presença dos cátions ( $n_{w(MOF)}$ ), no diâmetro de hidratação ( $D_{w(exp)}$ ) do cátion ( $n_{w(M)}$ ) e no entorno do cátion na presença da MOF ( $n_{w(M@MOF)}$ ) e valores de  $D_{w(exp)}$  e  $D_{p(t,exp)}$ . (b) Energia de interação cátion-água ( $E_{int(M-w)}$ ) e cátion-MOF ( $E_{int(M-MOF)}$ ).

Dentro do  $D_{w(exp)}$ , um total de 4 ( $Li^+$ ), 2 ( $Na^+$ ), 3 ( $K^+$ ) e 11 ( $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) moléculas de água se posicionam ao redor do cátion metálico na presença da MOF (Figura 4a). Em comparação com o observado na ausência da MOF, é verificado que dentro destes mesmos  $D_{w(exp)}$  uma quantidade maior de moléculas de água se orienta ao redor dos cátions, sendo 12 ( $Li^+$ ), 7 ( $Na^+$  e  $K^+$ ), 20 ( $Mg^{2+}$ ) e 19 ( $Ca^{2+}$ ). Este resultado pode indicar que o mecanismo de permeação do cátion por uma membrana composta pela UiO-66 envolve o afastamento de moléculas de água ao seu redor, diminuindo a sua camada de solvatação para que ele possa ser comportado dentro do poro. A presença do cátion pouco altera a quantidade de moléculas de água dentro da janela triangular da MOF, a se mantém entre 3 e 5 moléculas, com parte destas compondo também o diâmetro de hidratação do cátion.

A Figura 4(b) mostra os valores de energia de interação dos cátions metálicos com as moléculas de água ao redor ( $E_{int(M-w)}$ ) e com a MOF na presença de água ( $E_{int(M-MOF)}$ ). Os resultados apontam que a interação com a água é mais forte para os cátions de metais alcalinos terrosos (MAT) do que os metais alcalinos (MA) e dentro

do mesmo grupo o valor diminui à medida que o número atômico aumenta. A ordem apontada pelos valores de  $E_{\text{int}(M-w)}$  calculados está em acordo com os valores experimentais de entalpia de hidratação (SMITH, 1977), o que fornece uma maior confiabilidade nos métodos de simulação adotados. A  $E_{\text{int}(M-MOF)}$  apresenta valores maiores do que  $E_{\text{int}(M-w)}$  para todos os cátions, sendo este aumento na energia mais pronunciado para  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . A interação dos MA com a MOF é mais fraca do que dos MAT.

É possível observar que a ordem de  $E_{\text{int}(M-MOF)}$  se correlaciona com os valores de  $d_m$ . Os cátions que apresentam as maiores  $E_{\text{int}(M-MOF)}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$ ) também estão mais afastados dos átomos de Zr e C. Uma vez que estes estão mais positivamente carregados, a proximidade com estes pode enfraquecer a interação com a MOF, devido a repulsão causada com a carga do cátion, como é visto para o  $Na^+$  e o  $Li^+$ . A maior proximidade dos átomos de O, principalmente do  $K^+$  e do  $Mg^{2+}$ , ao contrário, ajuda a fortalecer a interação. Tais resultados sugerem que o fator energético favorece a maior seletividade da UiO-66 aos cátions monovalentes frente aos divalentes, devido a  $E_{\text{int}(M-MOF)}$  ser mais fraca, o que facilitaria a permeação destes cátions em uma membrana.

## 5. Conclusão

A seletividade dos cátions monovalentes ( $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$ ) na MOF UiO-66 é favorecida, frente aos divalentes ( $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ), por fatores geométricos, energéticos e eletrônicos. Entretanto, entre os monovalentes, estes parâmetros apresentam valores mais próximos entre si, o que torna a seletividade baixa. A compreensão destas relações é importante para direcionar o estudo para a modificação estrutural da UiO-66 ou ainda de outros tipos de MOFs, de forma a melhorar a seletividade para a extração do Li.

## 6. Agradecimentos

Ao MCTI e ao CNPQ pela bolsa de pesquisa concedida (processo n° 302165/2024-0), aos colegas do LABMOL pelo apoio e ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019.

CAVKA, J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.

CAVKA, J. H. et al. **CCDC 733458: experimental crystal structure determination**. 2010. Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/ccsm6yj&sid=DataCite>. Acesso em: 23 jul. 2024.

FORMALIK, F. et al. Exploring the Structural, Dynamic, and Functional Properties of Metal-Organic Frameworks through Molecular Modeling. **Adv. Funct. Mater.**, v. 2308130, p. 1–25, 2023.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **J. Cheminform.**, v. 4, n. 1, p. 17, dez. 2012.

HOU, J. et al. Lithium Extraction by Emerging Metal–Organic Framework-Based Membranes. **Adv. Funct. Mater.**, v. 31, n. 46, p. 1–14, 2021.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD -- Visual Molecular Dynamics. **J. Mol. Graph.**, v. 14, p. 33–38, 1996. KAYA, M. State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies. **Circ. Econ.**, v. 1, n. 2, p. 100015, 2022.

LIU, X. et al. Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 22, p. 6999–7002, 2015.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **J. Comput. Chem.**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.

MACRAE, C. F. et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 53, p. 226–235, 2020. MARTÍNEZ, L. et al. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. **J. Comput. Chem.**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009.

NEESE, F. et al. The ORCA quantum chemistry program package. **J. Chem. Phys.**, v. 152, n. 22, 2020.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **J. Phys. Chem.**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.

PRACHT, P.; BOHLE, F.; GRIMME, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 22, n. 14, p. 7169–7192, 2020.

SMITH, D. W. Ionic Hydration Enthalpies. **J. Chem. Educ.**, v. 54, n. 9, p. 540–542, 1977.

**USGS**. Mineral Commodity Summaries 2023. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2023. 210 p. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2023>. Acesso em: 30 out. 2024.

XIAO, H. et al. A Lithium ion selective membrane synthesized from a double layered Zr-based metal-organic framework (MO-on-MOF) thin films. v. 532, p. 0–24, 2022.

ZHANG, H. et al. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores. **Sci. Adv.**, v. 4, n. 2, 2018.