

Investigação por modelagem molecular das interações cátion–MOF e do efeito da funcionalização da UiO-66 para a separação seletiva de lítio

Investigation by molecular modeling of cation–MOF interactions and the effect of UiO-66 functionalization on the selective separation of lithium

Letícia Maia Prates
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Julio Cesar Guedes Correia
Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Resumo

A crescente demanda global por lítio (Li) requer métodos de extração mais eficientes, capazes de superar a difícil separação do Li^+ de outros cátions mono- e divalentes (M^+ e M^{2+}). As Metal Organic Frameworks (MOFs), especialmente a UiO-66, destacam-se como materiais promissores para membranas seletivas. Este estudo utilizou modelagem molecular (MM) para investigar os mecanismos de separação iônica, considerando as interações cátion–MOF e cátion–água, além da influência da funcionalização dos ligantes. Os resultados indicaram que os M^{2+} interagem mais fortemente com a UiO-66 e requerem maior desidratação, resultando em maior penalidade energética para atravessar os poros, o que confere seletividade natural a M^+ . A funcionalização com grupos de alta densidade de carga negativa, como $-\text{OH}$ ($-\text{O}^-$), intensificou as interações eletrostáticas, principalmente com M^{2+} , reduzindo seu fluxo e ampliando a seletividade para M^+ . Esses achados reforçam o potencial da MM no design racional de membranas à base de MOFs, voltadas à extração seletiva do lítio.

Palavras-chave: lítio, metal-organic frameworks (MOF), modelagem molecular, extração seletiva, membrana.

Abstract

The growing global demand for lithium (Li) requires more efficient extraction methods capable of overcoming the challenging separation of Li^+ from other mono- and divalent cations (M^+ and M^{2+}). Metal–Organic Frameworks (MOFs), particularly UiO-66, stand out as promising materials for selective membranes. This study employed molecular modeling (MM) to investigate the mechanisms of ionic separation, considering cation–MOF and cation–water interactions, as well as the influence of ligand functionalization. The results indicated that M^{2+} ions interact more strongly with UiO-66 and require greater dehydration, resulting in a higher energetic penalty to cross the pores, which naturally favors selectivity toward M^+ . Functionalization with groups of high negative charge density, such as $-\text{OH}$ ($-\text{O}^-$), enhanced electrostatic interactions, especially with M^{2+} , reducing their flux and further increasing selectivity for M^+ . These findings highlight the potential of MM for the rational design of MOF-based membranes aimed at the selective extraction of lithium.

Keywords: lithium, metal-organic frameworks (MOF), molecular modeling, selective extraction, membrane.

1. Introdução

A demanda global por lítio (Li) vem crescendo exponencialmente, consolidando-o como um recurso estratégico essencial na sociedade moderna. Esse aumento é impulsionado principalmente pelo uso em baterias recarregáveis de íon-lítio, fundamentais para veículos elétricos e para a transição energética rumo à descarbonização. Além das baterias, o lítio é amplamente aplicado em ligas metálicas, vidros, cerâmicas, fármacos e lubrificantes. Entre 2013 e 2024, o consumo global de lítio septuplicou, passando de 30.000 para 220.000 toneladas (USGS, 2025). Projeções estimam que a demanda poderá ultrapassar 2 milhões de toneladas até 2030. Esse cenário pressiona o aumento da produção mundial e eleva o preço do metal, gerando preocupações sobre possível escassez no final do século XXI (GARCIA et al., 2023; HOU et al., 2021).

O Li é obtido de depósitos minerais, como o espodumênio, e de recursos aquosos, principalmente salmouras de lagos salinos e aquíferos, que concentram cerca de 64% das reservas globais (KAYA, 2022). Ambos os métodos apresentam desafios como alto consumo energético, elevado custo, uso intensivo de reagentes e água doce, além da geração de resíduos e da difícil purificação, especialmente devido à presença de magnésio (Mg^{2+}). Outra limitação importante, sobretudo em tecnologias recentes como membranas seletivas, é a separação do Li^+ de cátions monovalentes como Na^+ e K^+ , cujos raios iônicos semelhantes reduzem a seletividade. Essa dificuldade exige modificações estruturais nos materiais empregados para aprimorar a eficiência de extração (GARCIA et al., 2023; HOU et al., 2021; XIAO et al., 2022).

As MOFs (Metal-Organic Frameworks) são materiais porosos promissores para membranas seletivas, sendo a UiO-66 amplamente estudada devido à sua alta estabilidade em água, poros uniformes subnanométricos e métodos de síntese viáveis comercialmente (HOU et al., 2021; TIAN et al., 2025; XIAO et al., 2022). O principal mecanismo de separação é a exclusão por tamanho, determinada pelas janelas de poro que funcionam como filtros de seletividade. Na UiO-66, a janela triangular é a mais restritiva, com diâmetro experimental de cerca de 6,0 Å, geralmente menor que o diâmetro hidratado dos cátions, exigindo que eles passem por desidratação parcial para atravessar os poros e permitir transporte seletivo (LIU et al., 2015).

A seletividade da UiO-66 favorece cátions monovalentes em relação aos divalentes, embora a distinção entre monovalentes seja limitada. Para aumentar a eficiência da separação, é necessária a modificação estrutural das MOFs, por exemplo, pela introdução de grupos ou polímeros funcionais. Essa funcionalização pode regular a afinidade iônica e o tamanho de poro, aumentando a seletividade para o Li^+ (XU et al., 2020).

A modelagem molecular (MM), incluindo simulações quânticas e clássicas, é uma ferramenta essencial para o design racional de membranas a base de MOFs com seletividade para Li^+ . Essas técnicas permitem entender, em nível atômico, os mecanismos da separação iônica, o papel das interações cátion-MOF e cátion-água no processo e ainda o efeito de modificações estruturais ou funcionais das MOFs, reduzindo assim a necessidade de múltiplos experimentos de bancada (FIROOZ et al., 2022; LE et al., 2024).

2. Objetivos

Investigar, por meio da modelagem molecular, como as interações cátion–MOF e cátion–água, bem como a funcionalização dos ligantes, influenciam o processo de separação iônica na MOF UiO-66, visando contribuir para o design racional de membranas mais seletivas para lítio.

3. Métodos Computacionais

A estrutura representativa da MOF UiO-66 foi construída a partir de sua célula unitária, obtida na CCSD (CAVKA et al., 2010), conforme descrito em Prates e Correia (2024). Os sistemas de simulação continham 100 moléculas de água (w) em um volume cilíndrico de 28 Å de comprimento e raio de 16 Å, no qual foi inserido o fragmento triangular representativo do poro da UiO-66, reproduzindo um ambiente de microsolvatação. Os cátions Li⁺, Na⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ foram posicionados a 10 Å do centro geométrico do poro, e cálculos de *scan relaxado* foram conduzidos variando essa distância de +10 a -10 Å, em incrementos de 1 Å. Em cada ponto, o cátion e o fragmento da MOF foram mantidos fixos, enquanto as moléculas de água eram relaxadas. As energias de interação do cátion com o sistema MOF@água ($E_{int(M-MOF@w)}$, Equação 1) foram calculadas ao longo do percurso, bem como a interação do cátion com 100 moléculas de água ($E_{int(M-w)}$, Equação 2).

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

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

$$E_{int(M-L)} = E_{M-L} - (E_M + E_L) \quad (3)$$

Para compreender o papel do ligante e o efeito de grupos funcionais, foram calculados os mapas de potencial eletrostático (MPE) e as energias de interação cátion–ligante ($E_{int(M-L)}$, Equação 3) para o ligante BDC e suas formas dissubstituídas empregadas em MOFs derivadas (UiO-66–2NH₂, UiO-66–2OH e UiO-66–2OCH₃). Considerando que os pontos isoelétricos das UiO-66–2NH₂ e UiO-66–2OH são 7,1 e 3,8, respectivamente (MO et al., 2024), foram avaliadas as formas neutra (BDC–2NH₂, BDC–2OH), protonada (BDC–NH₃⁺) e desprotonada (BDC–2O⁻) dos ligantes, representando o efeito do pH sobre as interações cátion–MOF.

A montagem e visualização dos sistemas foram realizadas com Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009), Avogadro (HANWELL et al., 2012), VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e Mercury (MACRAE et al., 2020). Os cálculos de *scan relaxado* e otimizações dos sistemas M–w foram conduzidos com o programa xTB (BANNWARTH, EHLERT e GRIMME, 2019), utilizando o Hamiltoniano semiempírico GFN2-xTB. As energias $E_{int(M-MOF@w)}$ e $E_{int(M-w)}$ foram obtidas pela abordagem ONIOM (DFT/GFN2-xTB), com o funcional B97-3c e o modelo de solvatação implícita SMD, implementados no ORCA 6 (NEESE et al., 2020). A camada de alto nível incluiu o cátion, as 20 moléculas de água mais próximas e os ligantes do centro do poro. As otimizações dos sistemas M–L, bem como os cálculos de cargas atômicas (CHELPG), também foram realizados no ORCA 6, e os MPE foram gerados com o Multiwfn (LU e CHEN, 2012).

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise da passagem dos cátions pelo poro triangular da UiO-66

Os perfis de energia de interação dos cátions com o sistema MOF@w ($E_{\text{int}(M-\text{MOF}@w)}$) e os números de coordenação (NC) considerando o raio do poro triangular da UiO-66 ($R_p = 3,00 \text{ \AA}$) são apresentados na Figura 1a-d. A comparação entre cátions monovalentes ($M^+ = \text{Li}^+$ e Na^+) e divalentes ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ e Ca^{2+}) evidencia diferenças marcantes nos perfis energéticos e no comportamento de solvatação. Os M^+ exibem perfis de $E_{\text{int}(M-\text{MOF}@w)}$ mais rasos e regulares, indicando interações predominantemente mediadas por moléculas de água, com menor contribuição direta do poro. Em contraste, os M^{2+} apresentam energias muito mais negativas e oscilações acentuadas ao longo da trajetória, sugerindo interações fortes e pontuais com o sistema.

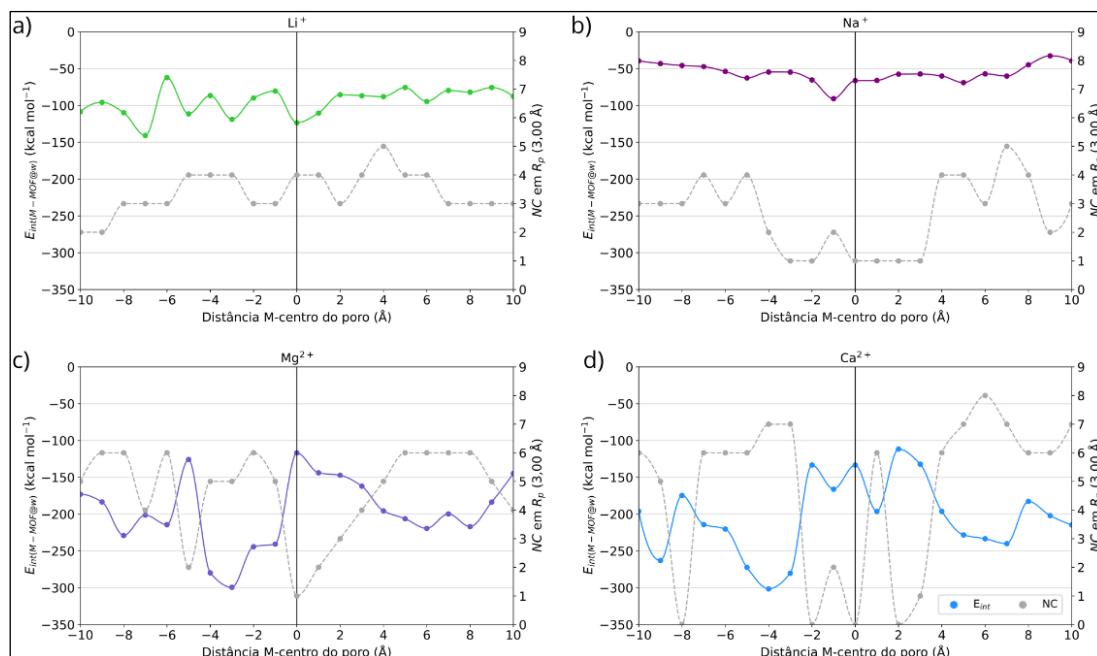


Figura 1. Perfis de energia de interação dos cátions (a) Li^+ , (b) Na^+ , (c) Mg^{2+} e (d) Ca^{2+} com o sistema MOF@w e número de moléculas de água coordenadas ao cátion ao longo da passagem pelo poro.

Tabela 1. Valores experimentais de entalpia de hidratação (ΔH_{hid} , kcal mol^{-1}) (SMITH, 1977), raio de hidratação (R_{hid} , NIGHTINGALE, 1959) e da primeira camada de solvatação (R_{solv} , OHTAKI; RADNAI, 1971) (em \AA) e valores calculados de energia de interação M-w ($E_{\text{int}(M-w)}$) e dos números de moléculas de água coordenadas a M no R_{hid} (NC_{hid}) e no R_{solv} (NC_{solv}).

ΔH_{hid}	$E_{\text{int}(M-w)}$	R_{hid}	NC_{hid}	R_{solv}	NC_{solv}
-124,04	-108,10	3,82	12	2,28	4
-97,75	-80,24	3,58	8	2,50	6
-459,13	-291,99	4,28	20	2,15	6
-376,91	-268,96	4,12	15	2,70	6

O Li^+ apresenta perfil de energia intermediário, variando entre $-140,81$ e $-62,14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1a). No centro do poro ($z = 0$), a $E_{\text{int}(\text{M-MOF}@w)}$ é $-123,47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. O NC mantém-se praticamente constante, entre três e quatro moléculas de água, indicando que o íon preserva sua primeira camada de solvatação durante a travessia. Essa estabilidade reflete seu pequeno raio e alta densidade de carga, que favorecem forte afinidade por moléculas de água. O Na^+ , por sua vez, apresenta o perfil mais suave, com energias variando entre $-90,75$ e $-32,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1b) e maiores flutuações de NC, entre uma e duas moléculas de água nas proximidades do poro, evidenciando maior desidratação. Esse comportamento está de acordo com sua menor energia de hidratação (Tabela 1).

Para M^{2+} , observam-se valores de energia mais negativos e poços energéticos mais profundos. O Mg^{2+} apresenta $E_{\text{int}(\text{M-MOF}@w)}$ entre $-299,36$ e $-125,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto o Ca^{2+} varia entre $-301,35$ e $-111,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1c,d). O menor raio iônico e a maior carga dos metais alcalino-terrosos conferem maior densidade de carga em relação aos metais alcalinos, resultando em energias de hidratação mais elevadas (Tabela 1). Consequentemente, Mg^{2+} e Ca^{2+} exibem maiores NC e raios de hidratação (R_{hid}). O Mg^{2+} sofre redução gradual do NC, de 6 para 1, ao aproximar-se do poro (a partir de 5 \AA), acompanhada de diminuição progressiva de $E_{\text{int}(\text{M-MOF}@w)}$, indicando desidratação energeticamente custosa. Ao sair do poro, o íon volta a se hidratar e $E_{\text{int}(\text{M-MOF}@w)}$ aumenta. O Ca^{2+} , por sua vez, apresenta comportamento mais irregular, com NC variando entre sete e zero moléculas de água. No centro do poro, $E_{\text{int}(\text{M-MOF}@w)}$ é de $-116,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Mg^{2+} e $-133,77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Ca^{2+} .

Esses resultados indicam que a interação com o fragmento da UiO-66 afeta menos a estrutura de solvatação dos M^+ , sobretudo do Li^+ , indicando interações M-MOF mais fracas. Já os M^{2+} apresentam maior competição entre as interações M-MOF e M-w, exigindo maior desidratação e implicando custo energético mais alto. Assim, a UiO-66 mostra-se seletiva para M^+ , cujo fluxo é favorecido em relação a M^{2+} . Entre os monovalentes, porém, as diferenças são pequenas, reforçando que modificações estruturais na MOF seriam necessárias para aumentar a seletividade para o cátion desejado.

4.2. Avaliação das interações cátion–ligante (M-L)

A energia de interação cátion–ligante $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ segue a ordem $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ (Figura 2). As interações mais intensas ocorrem com os M^{2+} , devido à maior densidade de carga positiva desses íons e à carga negativa da maioria dos ligantes (Figura 3). O ligante BDC mantém-se negativamente carregado mesmo no ambiente da UiO-66, indicando que essa região da MOF favorece interações eletrostáticas mais fortes com os cátions.

Entre as regiões estruturais dos ligantes, o anel aromático apresenta as menores $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ (Figura 2a), pois exibe densidade de carga positiva ou levemente negativa, conforme indicado pela coloração verde-amarelada nos MPEs (Figura 3). Assim, essa região contribui pouco para a atração dos cátions. Em contrapartida, os grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) e os grupos funcionais substituintes do anel exercem papel determinante nas variações da interação cátion–ligante (Figura 3c). Os carboxilatos representam a porção mais negativa e mantêm o mesmo padrão de $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ para todos os cátions, variando apenas em intensidade (Figuras 2b e 3).

A introdução de grupos amino ($-\text{NH}_2$) no anel aumenta a interação dos cátions com as laterais do ligante (Figura 2c). Entretanto, ao considerar o efeito do pH, o $\text{BDC}-\text{NH}_3^+$ apresenta redução acentuada de $E_{\text{int}(\text{M-L})}$, podendo atingir valores inferiores aos do BDC neutro. Isso ocorre porque a protonação torna o ligante neutro: os grupos $-\text{NH}_3^+$ cedem prótons aos $-\text{COO}^-$, porém ainda assim o grupo lateral fica menos negativo que em $\text{BDC}-\text{NH}_2$, reduzindo a componente eletrostática da interação. Como consequência, há também diminuição da $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ nas regiões do anel e do carboxilato.

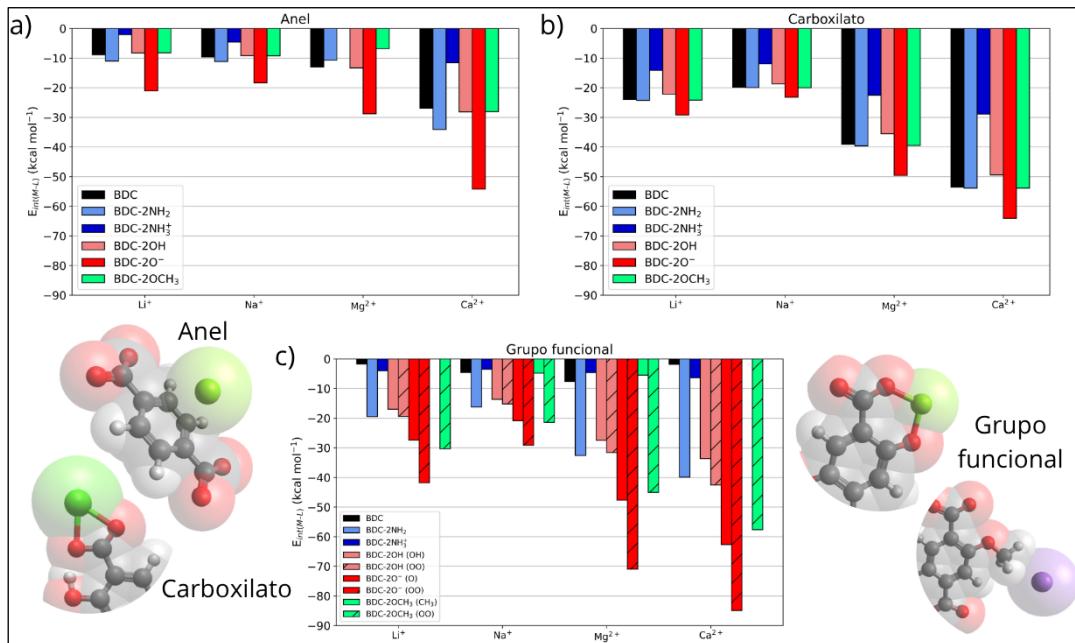


Figura 2. Energia de interação dos cátions com o ligante BDC e com seus derivados dissubstituídos ($E_{\text{int}(\text{M-L})}$).

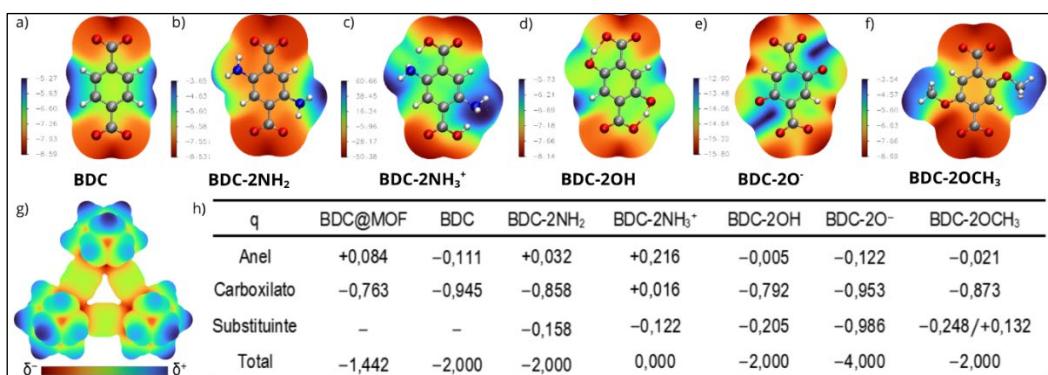


Figura 3. Mapa de potencial eletrostático e distribuição de carga (q , em e^-) no ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), nos seus respectivos derivados dissubstituídos e no fragmento triangular da UiO-66 (BDC@MOF).

Por outro lado, a substituição por grupos hidroxila ($-\text{OH}$) aumenta a densidade de carga negativa nas laterais do ligante, elevando a $E_{\text{int}(\text{M-L})}$. Incluindo o efeito do pH, a forma desprotonada ($-\text{O}^-$) torna-se ainda mais negativa, aumentando as interações em todas as regiões. A substituição por $-\text{OH}$ (ou $-\text{O}^-$) permite que o cátion interaja diretamente com o oxigênio (O) ou por ponte envolvendo oxigênios do carboxilato e da hidroxila (OO), sendo

essa última configuração energeticamente mais favorecida. A introdução de grupos metil ($-\text{OCH}_3$), por sua vez, reduz a $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ em todos os sítios, devido à menor densidade de carga.

A ordem geral de $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ entre os ligantes é $\text{BDC}-2\text{O}^- > \text{BDC}-2\text{OCH}_3 > \text{BDC}-2\text{NH}_3^+ > \text{BDC}$. Esses resultados concordam com dados experimentais (MO et al. 2024), que apontam maior seletividade para cátions monovalentes na UiO-66-2OH em relação à UiO-66-2NH₂. O aumento da $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ com o $\text{BDC}-2\text{O}^-$ é mais significativo para M^{2+} , o que dificulta seu transporte. Já o grupo metil, embora reduza a energia de interação, aumenta a seletividade M^+/M^{2+} por efeito estérico, atuando como barreira física à passagem dos íons divalentes.

5. Conclusões

Os resultados ajudam a elucidar os mecanismos de transporte de cátions pela UiO-66, mostrando que diferenças sutis no comportamento de M^+ tornam necessários ajustes estruturais para aprimorar a separação seletiva do lítio. A funcionalização dos ligantes, especialmente com grupos com grande densidade de carga negativa, como OH (O^-), intensifica as interações eletrostáticas e podem modular a seletividade iônica. Esses dados contribuem para o *design* racional de membranas mais eficientes para a extração estratégica de lítio.

6. Agradecimentos

Ao MCTI e ao CNPQ pela bolsa de pesquisa concedida (processo n° 301437/2025-4), 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. 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.
- FIROOZ, S.K. et al. Metal-Organic Frameworks in Separations: A Review. *Anal. Chim. Acta.*, v. 1234, p. 340208, 2022.
- GARCIA, L.V. et al. Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review. *Processes*, v. 11, p. 418, 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.
- LE, T.-H.T. et al. Combined DFT and Kinetic Monte Carlo Study of UiO-66 Catalysts for γ -Valerolactone Production. *J. Phys. Chem. C*, v. 128, n. 3, p. 1049-1057, 2024.
- 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. 69997002, 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.
- OHTAKI, H.; RADNAI, T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 1157-1204, 1993.
- PRATES, L.M.; CORREIA, J.C.G. Estudo da interação de cátions com a MOF UIO-66 por modelagem molecular para aplicação em membranas seletivas para lítio. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL, 13.; 2024, Rio de Janeiro. Anais [...] Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2024.
- SMITH, D.W. Ionic Hydration Enthalpies. *J. Chem. Educ.*, v. 54, n. 9, p. 540, 1977.
- TIAN, X. et al. Enhancing Membrane Materials for Efficient Li Recycling and Recovery. *Adv. Mater.*, v. 37, p. 2402335, 2025.
- USGS. Mineral Commodity Summaries 2025. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2025. 212 p. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2025>. Acesso em: 01 nov. 2025.
- 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. 115733, 2022.
- XU, T. et al. Engineering Leaf-Like UiO-66-SO₃H Membranes for Selective Transport of Cations. *Nano-Micro Lett.*, v. 12, p. 51, 2020.