

UM ESTUDO SOBRE A ESTRUTURA CRISTALINA DOS HIDRATOS DE METANO

José Antonio de Padua Neto¹; Victor Henrique Rocha Sales². Me. Carolina Rocha Luiz Vianna⁴.

Centro Universitário de Barra Mansa, Campus Cicuta, Área de Engenharia de Petróleo.
paduaneto.antonio@gmail.com, victorhrsales@gmail.com, carolina.vianna@ubm.br.

RESUMO

Hidratos de metano vêm se mostrando uma futura fonte de energia promissora que, em quantidade, pode superar as reservas de petróleo já exploradas e que ainda devem ser exploradas. Tem uma estrutura cristalina semelhante ao gelo que pode variar de uma cor mais escura a outra tão clara quanto o gelo. Sua estrutura é formada por gaiolas que aprisionam o metano ou outros gases leves, em menor quantidade. As gaiolas existentes nas estruturas hidratantes variam em três tipos básicos, em que cada um deles apresentam suas particularidades, bem como a preferência em aprisionar gases com um tamanho maior ou menor em relação ao metano. Sabe-se que os hidratos apresentam ocorrência em grandes extensões do leito marinho bem como em regiões congeladas em um solo conhecido como *permafrost*. A grande quantidade de reservas deste recurso natural supera em grande vantagem os recursos de gás explorados e que ainda serão explorados no decorrer dos anos. O objetivo deste trabalho é apresentar as possíveis estruturas cristalinas dos hidratos e as características de cada uma delas.

Palavras-chave: Hidratos de gás, Hidratos de metano, Clatratos, Estruturas cristalinas.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a principal fonte de energia no mundo é o petróleo e seus derivados. Já o gás natural tem tomado cada vez mais um lugar de destaque no que tange a sua utilização como fonte de energia tanto industrial como residencial, contudo o Brasil vem necessitando de importações cada vez maiores deste *commodity* para suprir sua demanda. Nesse contexto uma outra forma de exploração de hidrocarbonetos se torna interessante: a exploração das reservas de hidratos de gás, principalmente metano.

A distribuição de hidratos no planeta é heterogênea. Uma estimativa aponta que há em torno de 5000 GtC de carbono na forma de metano em hidratos, que representa uma significativa fração do carbono orgânico do mundo. A exploração de hidratos de gás poderia, então, suprir toda e qualquer necessidade existente de gás, visto que sua concentração no planeta é consideravelmente maior do que todas as reservas de petróleo convencionais já encontradas e estimadas no mundo.

Entretanto, como o metano exerce um impacto considerável no ambiente terrestre, observa-se a necessidade de pesquisas sobre o que são os hidratos, suas estruturas e características, bem como este recurso pode ser explorado, considerando que com suas estimativas de reserva, esta produção poderia no

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

futuro substituir o petróleo como fonte principal de energia.

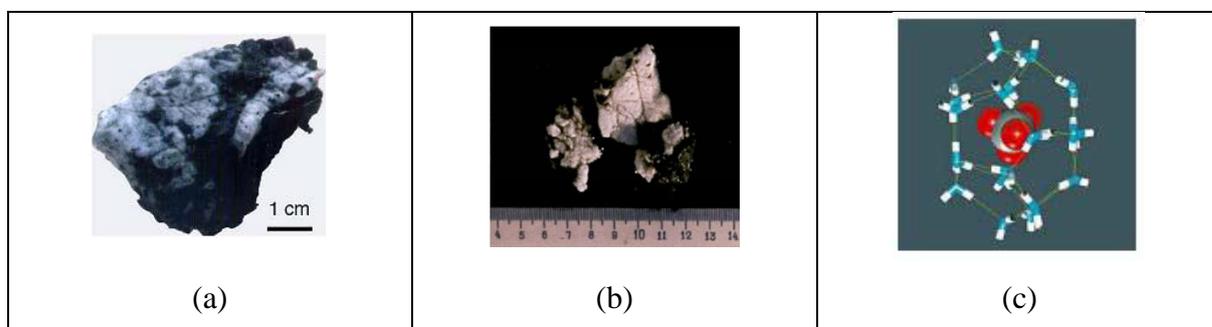
Com isso, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo de revisão bibliográfica que possa descrever as características de estruturas cristalinas dos hidratos de gás, suas características e diferenças.

2. METODOLOGIA

2.1 Hidratos de gás

Hidratos de gás ou clatratos, palavra vinda do latim que significa “gaiola”, é um sólido cristalino formado por moléculas de águas ligadas por interações intermoleculares do tipo “pontes de hidrogênio” umas às outras, que encapsulam moléculas de gás, como o metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (Sloan (1998)) *apud* (Clennell; (2000)). Sua estrutura é de grande semelhança á do gelo, entretanto, sua cor pode variar de uma cor mais clara a um cinza escuro (Frozen, 2014). Por sua estrutura cristalina ser estável permite que ele não venha a derreter em temperaturas acima de 0°C desde que se mantenha a grande pressão (Clennell (2000)). Visões macroscópicas e microscópicas dos hidratos de metano podem ser vistas nas figuras 1 (a), (b), (c).

Figuras 1 - Hidratos de metano: (a) e (b) imagens macroscópicas; (c) fórmula estrutural.



Fonte: (a) e (c) (Tanaka (2003) *apud* Barros (2009)); (b) (Clennell (2000)).

A figura 1 (a) mostra a visualização macroscópica de uma ocorrência natural de hidratos de gás metano em ambiente marinho. Já a figura 1(b) mostra cristais de hidrato de gás recuperados de 300 m embaixo do fundo marinho em sedimentos finos da margem da Costa Rica. A figura 1(c) demonstra a forma cristalina de um hidrato de gás metano.

De acordo com Paull *et al* (1999) *apud* Clennell (2000), o hidrato é formado quando há a decomposição da matéria orgânica por bactérias em profundidades menores que 1000 m, ou pela desestruturação do material orgânico com temperaturas que variam de 80 a 100°C , em profundidades superiores a 1000 m até 3000 m.

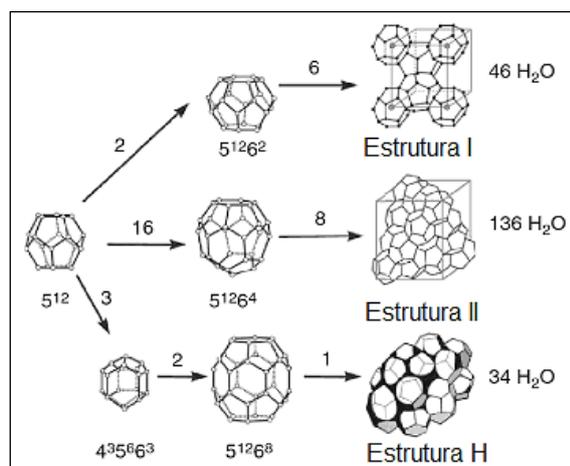
Conforme Max (2003), para a formação dos hidratos, três condições devem ser atendidas: a combinação correta entre temperatura e pressão; a presença de gases formadores de hidratos (metano (CH_4), etano (C_2H_6), e dióxido de carbono (CO_2); suficiente quantidade de água. As camadas de gelo (*permafrost*) e regiões de subsolo marinho na margem continental, são as principais localidades que favorecem a formação do hidrato, pois proporcionam as condições já mencionadas de temperatura e pressão adequadas (MAX (2003)).

Os gases aprisionados nos hidratos são formados de modo biogênico ou termogênico. Contudo, o gás em maior evidência é o metano biogênico, em seguida o termogênico que pode apresentar uma mistura de outros hidrocarbonetos entre C_2 até C_5 (SLOAN; KOH; SUM, (2010)).

2.2 A estrutura cristalina dos hidratos de gás

Para se compreender melhor os hidratos em sua microestrutura, as possíveis estruturas cristalinas de uma unidade de hidrato estão dispostas na figura 2.

Figura 2 - Possíveis estruturas cristalinas dos hidratos.



Fonte: Adaptada de Sloan; Koh; Sum, (2010).

De acordo com Sloan; Koh; Sum, (2010), a figura 2 mostra que os hidratos formados de acordo com a Estrutura I são compostos por gaiolas básicas com doze faces pentagonais, e sua capacidade se limita a abrigar moléculas menores, como o metano (CH_4), sendo assim sua formação está associada a origem biogênica. Já os hidratos formados de acordo com a Estrutura II contêm 12 faces pentagonais e duas faces hexagonais, e por seu tamanho superior, pode abrigar moléculas maiores como o etano (C_2H_6), por isto sua formação está associada a origem termogênica. Já os hidratos formados de

acordo com a estrutura formam um icosaedro irregular, um poliedro de 20 lados, que tem 12 faces pentagonais e 8 faces hexagonais. Estas moléculas são encontradas também em processos artificiais.

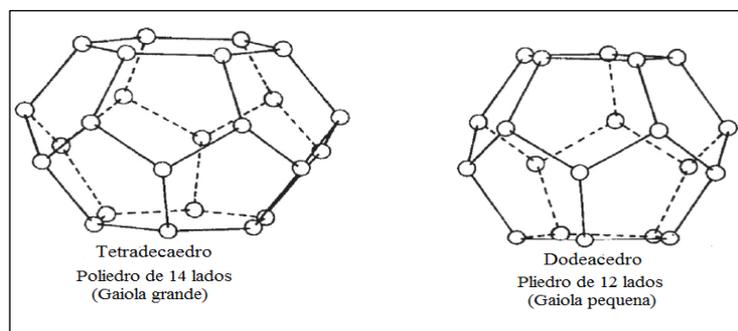
Como existe mais de um tipo de estrutura e gaiola na formação dos hidratos de gás, o perfeito ajuste da molécula de gás que foi capturada dentro da gaiola determinará qual será o tipo de estrutura cristalina que será formada (Sloan; Koh; Sum, (2010)).

Segundo Holder; Hand (1982) e Circone *et al.*, (2005) *apud* Frozen, (2014), para o hidrato de metano ser estável e necessário que penas 70% das gaiolas disponíveis estejam ocupadas por metano, embora tipicamente mais de 95 % das gaiolas estejam completas.

O arranjo mais simples de estrutura de hidrato é estrutura A (I). Esse arranjo é composto por dois tipos de gaiola, que podem ser vistos na figura 3:

- Gaiola em formato de um dodecaedro, um poliedro de 12 lados onde cada face é um pentágono regular;
- Gaiola em formato de um tetradecaedro, um poliedro de 14 lados com 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais.

Figura 3 - Gaiolas das estruturas A (I).



Fonte: Adaptada de Carroll (2014)

As gaiolas dodecaédricas são menores que as gaiolas tetradecaédricas; assim, os dodecaedros são frequentemente referidos como pequenas gaiolas, enquanto as gaiolas tetradecaédricas são referidas como grandes gaiolas.

O autor Sloan (1998) evidencia que hidratos tipo A (I), consistem de 46 moléculas de água. Considerando que cada molécula convidada (gás) ocupa cada uma das gaiolas existentes, a fórmula teórica apresentada por Carroll (2014) para a formação de hidratos do tipo A (I) é: $X \cdot 5\frac{3}{4} H_2O$, em que X é o gás formador de hidrato.

Alguns dos formadores comuns da estrutura A (I) de hidrato incluem os gases metano (CH_4), etano

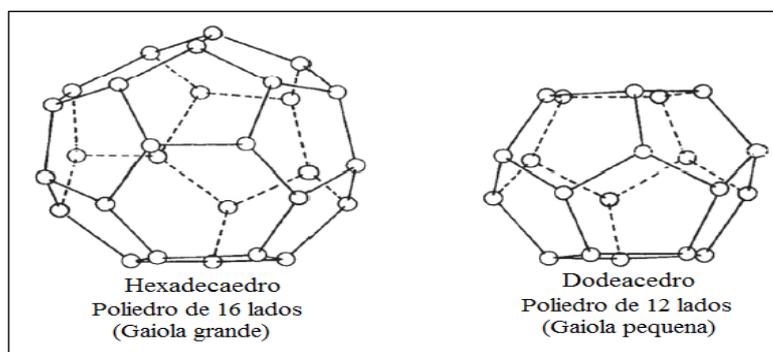
(C₂H₆) e dióxido de carbono (CO₂). As moléculas convidadas podem ocupar

tanto as pequenas quanto as grandes gaiolas. (ENGLISH; MACELROY, (2015)).

Observa-se que a estrutura dos hidratos tipo B(II) é significativamente mais complexa do que do tipo A (I). Os hidratos do tipo B (II) são também construídos a partir de dois tipos de gaiolas, como pode ser visto na figura 4. As estruturas unitárias de um hidrato tipo II são:

- Gaiola em formato de um dodecaedro, um Poliedro de 12 lados onde cada face é um pentágono regular;
- Gaiola em formato de um hexadecaedro, um poliedro de 16 lados com 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais.

Figura 4 - Gaiolas das estruturas B(II).



Fonte: Adaptada de Carroll (2014)

Observa-se que a estrutura I e a estrutura II possuem o arranjo dodecaedro, e o que irá diferenciá-lo é o diâmetro da gaiola, que se mostra ligeiramente maior da gaiola B do que para a gaiola A. As gaiolas dodecaédricas são menores que as hexadecaédricas.

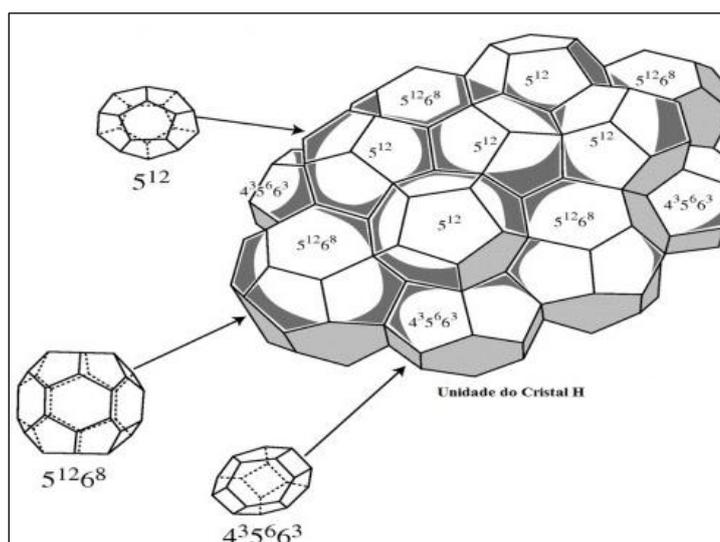
O hidrato formado pelas estruturas do tipo II consiste em 136 moléculas de água (SLOAN (1998)). Se um convidado da molécula ocupa todas as gaiolas, então a composição teórica é $X \cdot 5\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$, em que X é o formador de hidrato. Quando a molécula convidada ou hidratante ocupa apenas as gaiolas maiores, o que ocorre normalmente, então a composição teórica é $X \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ (CARROLL (2014)).

Entre os formadores mais comuns de hidratos do tipo B (II) estão o nitrogênio (N₂), propano (C₃H₈), e isobutano (C₄H₁₀). É interessante salientar que o nitrogênio pode ocupar tanto grandes quanto pequenas gaiolas do tipo B (II), (English e MacElroy (2015)). Entretanto, os hidratos do tipo I e os hidratos do tipo II não são estequiométricos, as

composições dos hidratos reais diferem dos valores teóricos.

Outro tipo de estrutura para os hidratos são as estruturas do tipo H, que pode ser visto na figura 5. Os hidratos tipo H são muito menos comuns do que os tipos I ou II. Para formar este tipo de hidrato, é requerido uma molécula pequena, como o metano (CH_4). Como tal, os hidratos do tipo H são sempre hidratos duplos (CARROLL, (2014)).

Figura 5 - Estrutura cristalina de hidrato do tipo H.



Fonte: Adaptada de Maslin *et al*, (2010).

A unidade cristalina é composta de 3 gaiolas dodecaédricas (pequenas), 2 gaiolas dodecaédricas irregulares (médio) e 1 gaiola icosaédrica, composto por vinte faces, (grande). Isto é, essa estrutura cristalina é composta por 34 moléculas de H_2O . Moléculas convidadas pequenas, tais como metano (CH_4), ocupam as pequenas, médias e algumas das grandes gaiolas da estrutura, enquanto uma molécula maior ocupa somente a grande gaiola, os gases convidados também podem ser metano ou cicloheptano (SLOAN (1998)).

De acordo com Carroll (2014), por possuir dois tipos obrigatórios de formadores, um hidrato do tipo H, oferece uma maior dificuldade para se determinar uma fórmula molecular teórica. No entanto, se assumir-se que as pequenas moléculas, (X), só entraram nas duas gaiolas menores e que a grande molécula, (Y), só entra nas maiores estruturas, então a fórmula teórica é: $Y \cdot 5X \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

Os gases formadores do tipo H incluem as seguintes espécies de hidrocarbonetos: 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, metilciclopentano e mais pesados,

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

ou seja, moléculas muito maiores do que as contidas nas estruturas I e II. A maioria desses componentes não são comumente encontrados no gás natural; ou talvez seja é melhor afirmar que a maioria das análises não testa esses componentes (CARROLL, (2014)); (ENGLISH; MACELROY, (2015))

É interessante salientar que os hidratos normalmente se formam em uma das três diferentes estruturas cristalinas que foram apresentadas (figuras 3, 4, 5). As estruturas I e II cristalizam-se em um sistema cúbico (isométrico), enquanto que a estrutura H cristaliza-se em um sistema hexagonal (SLOAN (1998), e Von STACKELBERG, MÜLLER (1954)) *apud* (ENGLISH; MACELROY, (2015)).

3. CONCLUSÕES

Observa-se que os hidratos podem ser usados como fonte obtenção de energia, sabendo que sua ocorrência esta associada a regiões de margens continentais e bem como as regiões congeladas conhecidas como *permafrost*.

A estrutura cristalina dos hidratos pode ser de três tipos básicos: I, II e H. Cada uma dessas estruturas permite o aprisionamento de gases leves, como hidrocarbonetos cuja composição química varia de 1 a 4 carbonos, bem como CO₂ e outros gases. Cada tipo de estrutura favorece o acúmulo de determinados tipos de gases, contudo, a predominância para todas as estruturas é do aprisionamento de metano (CH₄).

Cada estrutura possui uma particularidade, por exemplo, observando a estrutura I nota-se sua capacidade de conter somente gases leves, como o metano, devido ao raio da mesma ser relativamente pequeno, quando comparado com as duas outras estruturas. A estrutura de gaiolas II engloba gaiolas maiores como o hexadecaedro e seu raio interno maior permite a encapsulação de gases mais pesados como o propano, isobutano entre outros. A estrutura H se difere pelo fato de ser a única entre as duas a se cristalizar em um sistema hexagonal, contudo pela sua formação necessitar de 3 tipos diferentes de gaiolas ela pode armazenar gases de diferentes tamanhos.

4. REFERÊNCIAS

BARROS, Caio de Souza Barros. **Análise de Atributos Sísmicos Para Caracterização de Hidratos de Gás no Cone do Rio Grande**. 2009. N° 51. Trabalho de Conclusão de Curso de

Graduação em Geofísica - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

CARROLL, John. **Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers**. 3. ed. Waltham U.S: Grupo Paulo Pimentel, 2014. 317 p.

CLENNELL, M. B. **Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira**. Revista Brasileira de Geofísica, v. 18, n.3, pp. 397-410, 2000.

ENGLISH, Niall; MACELROY, Donal. **Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015. 133-156 p. v. 121.

FROZEN HEAT A GLOBAL OUTLOOK ON METHANE GAS HYDRATES. Nairobi, Kenya: UNEP, 2014.

MASLIN, Mark et al. **Gas hydrates: past and future geohazard**. 1. ed. [S.l.]: The Royal Society, 1010. 2369–2393 p.

MAX, D. , Michael. **Natural Gas Hydrates : Oceanic and Permafrost Environments**. 1. ed. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2003. 1 p. v. 1.

SLOAN, E. Dendy. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, Second Edition, Revised and Expanded. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1998. 709 p. v. 1

SLOAN, E. Dendy; KOH, Carolyn; SUM, Amadeu K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. Gulf Professional Publishing; Edição: 1, 23 de setembro de 2010.