

Estudo DFT da organização estrutural de hidratos formados pelos gases, H_2S , CH_4 , N_2 , CO_2 , C_2H_6 e C_3H_8

Camila Rocha de A. Neves^a, Daniel Garcez S. Quattrociochi^b, Victor Hugo M. da Silva^a, Leonardo M. da Costa^b, José Walkimar de M. Carneiro^b

^a Escola de Engenharia Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brazil,

^b Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brazil

Hidratos, ou clatratos, são sólidos cristalinos formados por macro arranjos de moléculas de água associadas por ligações de hidrogênio. Possuem cavidades que podem enclausurar moléculas de gases de pequena massa molecular, estabilizando a estrutura dos hidratos [1]. São comumente formados em poços de produção de petróleo ou gás em águas profundas devido à baixa temperatura e alta pressão. Causam obstrução de dutos e válvulas, danos nos equipamentos e estagnação da produção para manutenção e reparos, reduzindo a produtividade [2].

O objetivo desse trabalho é estudar a estabilidade de hidratos formados por arranjos de 20 moléculas de H_2O com as seguintes moléculas encapsuladas: CH_4 , CO_2 , H_2S , N_2 , C_2H_6 e C_3H_8 , a partir de parâmetros termodinâmicos.

Otimizações de geometria e cálculos de energia foram realizados com o método B97D/6-31+G(d), com o modelo de solvatação CPCM para simulação do meio aquoso e ajuste do erro de sobreposição de base. Foram avaliadas as entalpias e energias livres de Gibbs de encapsulamento dos gases em equações análogas à da Figura 1.

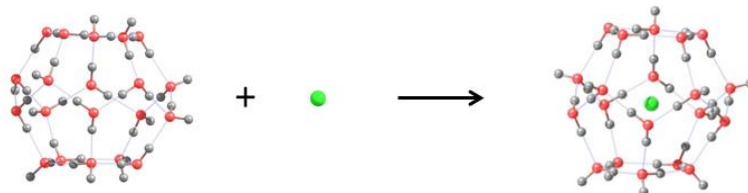


Figura 1- Reação genérica de encapsulamento da molécula convidada pelo arranjo com 20 moléculas de água, resultando na formação do hidrato.

A Figura 2 mostra as estruturas otimizadas dos hidratos encapsulando as moléculas dos gases. Nota-se que os arranjos das gaiolas de água modificam-se pouco após o encapsulamento da molécula convidada, com uma leve expansão no tamanho da gaiola, sendo esta expansão maior para o propano e menor para CH_4 , N_2 e H_2S . A Tabela 1 mostra os resultados dos cálculos de variação de entalpia e de energia livre de Gibbs para a formação dos hidratos.

XIX SBQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

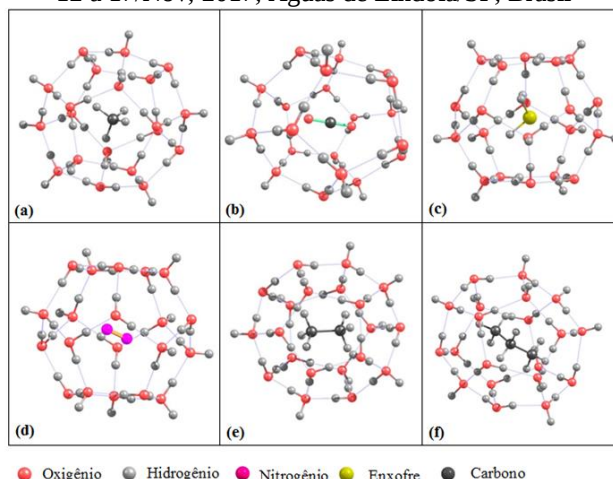


Figura 2- Estruturas dos Hidratos com as moléculas de (a) CH₄, (b) CO₂, (c) H₂S, (d) N₂, (e) C₂H₆ e (f) C₃H₈ encapsuladas.

Tabela 1 – Entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG^{298}) e 5°C (ΔG^{278}) em 78,95 atm de encapsulamento das moléculas gasosas convidadas, em kcal.mol⁻¹.

Gás	ΔH	ΔG^{298}	ΔG^{278}
CH ₄	-2,66	6,86	2,16
N ₂	-0,76	7,64	2,10
H ₂ S	0,35	10,86	5,04
CO ₂	2,11	11,20	4,40
C ₂ H ₆	1,17	12,96	6,69
C ₃ H ₈	13,34	25,68	17,98

A análise da Tabela 1 nos mostra que embora algumas reações sejam exotérmicas, todas possuem ΔG^{298} positivo. Entretanto, inclusão de efeitos de temperatura (baixa temperatura) e pressão (alta pressão) prevalentes nas condições experimentais de formação dos hidratos, reduz os valores de ΔG , tornando o processo de formação dos hidratos mais favorável. Observa-se que os gases com estruturas mais esféricas (CH₄, N₂ e H₂S) possuem variações de entalpia e energia livre de Gibbs mais negativas do que as moléculas com estruturas mais lineares (CO₂, C₂H₆ e C₃H₈).

Key-words: hidratos, pequenos gases, energia livre de Gibbs de encapsulamento, DFT.

Support: This work has been supported by CNPq, FAPERJ, PROPPi UFF

References:

- [1] Ningru Sun *et al*, J. Phys. Chem. A 121, 2620 (2017).
- [2] P. D. Dholabhai *et al*, Ind. Eng. Chem. Res. 35, 819 (1996).