

## CLATRATO IDRATO: IL GHIACCIO CHE BRUCIA

### Possibili e/o probabili conseguenze e/o concause dell'effetto serra

Si prevede un raddoppio della quantità di CO<sub>2</sub> in atmosfera entro la fine del prossimo secolo. Si avranno sicuramente conseguenze a vari livelli:

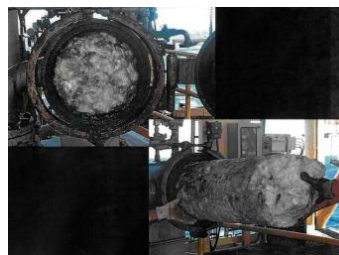
- 1) Sul ciclo dell'acqua: progressivo scioglimento dei ghiacciai e dei nevai (che riflettono la luce del sole) con formazione di masse di acqua liquida (che assorbono, invece, i raggi solari), peggiorando ulteriormente la situazione; Aumento del vapore d'acqua che è anch'esso un gas serra; Aumento delle nubi, che creano una copertura che trattiene il calore, con un effetto di riscaldamento, soprattutto notturno (le nubi però riflettono parte delle radiazioni nello spazio mitigando i loro effetti negativi).
- 2) Sulle foreste: secondo l'ipcc anche il cambiamento di un solo grado di temperatura metterebbe a repentaglio la vita di molte specie vegetali, che hanno degli ambiti di tolleranza assai ristretti.
- 3) Su praterie e pascoli: l'aumento dell'aridità potrebbe causare carestie e siccità sempre più gravi; aumenterà il contenuto di carbonio dell'erba a scapito dell'azoto, diminuendone il valore nutritivo per gli animali, favorendo invece lo sviluppo di specie legnose.
- 4) Su i deserti: essi saranno ancora più caldi con pochi, violenti temporali e possibilità di inondazioni e fenomeni erosivi.
- 5) Sulle montagne: si avrà una migrazione verso l'alto degli ecosistemi viventi, in maniera proporzionale all'aumento locale della temperatura. Lo spazio a disposizione sarà minore! Molte specie saranno quindi a rischio di estinzione.
- 6) Sui ghiacci: l'ipcc Indica che cambiamenti della criosfera, con il progressivo scioglimento dei ghiacciai e del perma-frost saranno la manifestazione dei mutamenti climatici più drammatica.
- 7) Su laghi fiumi e zone umide: si prevede una loro graduale diminuzione dovuta all'effetto delle perturbazioni del ciclo dell'acqua. Molte zone costiere e piccole isole potrebbero scomparire per il progressivo aumento del livello di mari ed oceani.
- 8) Conseguenze sulla salute: aumenteranno sia le zone colpite dalla siccità che quelle colpite da uragani e inondazioni, con tutte le conseguenze che ciò potrebbe comportare. Aumenterà inoltre l'incidenza di alcune forme di inquinamento, di varie forme di allergie da pollini e polveri; molti batteri e virus potrebbero diventare più virulenti.

Questo articolo dedicato ad un possibile inquinante dell'aria, "Idrato di Metano". Questo componente potrebbe essere impiegato in alternativa come energia futura, ma anche produrre notevoli problemi per l'effetto serra. L'idrato di metano si presenta sotto forma di ghiaccio, questo giace nei fondali degli oceani ed in territori molto freddi sotto il manto terrestre, ma il cambiamento del clima ed il riscaldamento delle acque produrrebbe uno scioglimento di questa formazione solida che sprigionerebbe gas che entrando a contatto dell'ossigeno ne favorirebbe una diminuzione, in quanto le molecole di questo gas avrebbero il sopravvento su quelle dell'ossigeno facendo aumentare l'effetto serra. Inoltre questo gas ha una particolarità si infiamma ma non esplosione.

### Composti clatrati inorganici

#### Clatrati idrati: Formazione

Molte specie molecolari relativamente non polari, incapaci di formare legami d'idrogeno con l'acqua, sono in grado di formare clatrati idrati. Il primo noto storicamente, come già accennato, fu quello che si forma quando una soluzione acquosa di cloro viene raffreddata sotto i 9.0 °C, a dare un solido di formula  $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , scoperto nel 1810 da Sir Humphrey Davy. La formula fu confermata da Michael Faraday nel 1823 e la scoperta fu seguita dalla preparazione di una ampia varietà di idrati contenenti ospiti diversi:  $\text{SO}_2$  da de la Rive nel 1829,  $\text{Br}_2$  da Alexeyeff nel 1876, alcani, compreso il metano, da Villard nel 1888, gas nobili da de Forcrand nel 1923, oltre a  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e molti altri. In tutti questi l'ospite è imprigionato in un vuoto reticolare nel cristallo di ghiaccio e non è coinvolto in interazioni forti (legami d'idrogeno, dipolo-dipolo etc.) con le molecole host d'acqua. Specie come alcoli, acidi,  $\text{NH}_3$ , in grado di formare interazioni forti non formano idrati, salvo pochi esempi in cui anioni (e.g.  $\text{F}^-$ ) sono incorporati nell'host senza produrre collasso. Questo tipo di inclusione è un tipico esempio di clatrizzazione, cosa ben diversa dalla formazione di sali metallici idrati stechiometrici come  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , che di fatto contiene il complesso ottaedrico  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . I clatrati idrati solidi si formano in condizioni molto specifiche di temperatura e pressione. E' notevole che ciò si realizzi ben al di sopra del normale punto di fusione del ghiaccio normale (Ih, ghiaccio esagonale, un network di legami d'idrogeno con struttura del tipo wurtzite o lonsdaleite). Per esempio, alcuni idrati di gas sono stabili fino a 31.5 °C. Questa alta stabilità termica rappresenta attualmente un problema per l'industria del gas naturale. Il trasporto del gas naturale (prima di tutto il metano) nei gasdotti dalle regioni di produzione a ghiacci perenni o a temperature molto basse (e.g. Alaska, Siberia e Mare del Nord) fino ai punti finali di consumo è soggetto a blocchi causati dalla formazione di clatrati idrati. Altri sono i costi annuali richiesti per attuare espedienti (deumidificazione e riscaldamento del gas, aggiunta di inibitori cinetici o termodinamici) atti a scongiurare il fenomeno.



Blocchi di idrato di metano intasano i tubi del gasdotto

## Strutture

Il ghiaccio normale, in oceano, Ih, è un network a legami d'idrogeno con canali esagonali non così grandi da poter ospitare specie molecolari.

### Proprietà

Poiché la frazione molare dell'acqua nei clatrati idrati è di solito maggiore dell'85% vale la pena di confrontare gli effetti che le molecole ospiti producono sulle proprietà fisiche degli idrati rispetto al ghiaccio.

I dati da misure  $^1\text{H}$  NMR in stato solido indicano che a temperature inferiori a 50 K le strutture degli idrati, come per il ghiaccio, sono rigide. A temperature superiori, singole molecole d'acqua nelle strutture degli idrati cominciano a subire ri-orientazione e diffusione traslazionale. A 273 K, la velocità di diffusione è più di 100 volte quella nel ghiaccio. La ri-orientazione in situ avviene circa ogni 10  $\mu\text{s}$ , contro i 21  $\mu\text{s}$  nel ghiaccio. Questa diffusione rapida ha anche effetto sulla costante dielettrica del materiale, che è circa la metà di quella del ghiaccio. I dati nell'IR lontano suggeriscono, tuttavia, che i legami d'idrogeno sono di forza simile a quelli del ghiaccio. Di fatto, le distanze di legame d'idrogeno determinate dalle strutture cristalline ai raggi X nelle gabbie 512 sono solo l'1% più lunghe che in Ih.

Un'altra notevole differenza tra gli idrati e Ih è la loro conduttività termica, maggiore in Ih di un fattore di circa 5. Si ritiene che ciò sia dovuto a scattering fotonico, conseguenza di vibrazioni e rotazioni anarmoniche delle molecole ospiti. Il fenomeno va ricondotto all'osservazione che il coefficiente di espansione termica è significativamente maggiore in genere per gli idrati rispetto al ghiaccio.



DISPERSIONE DI IDRATI DI METANO IN PROFONDITA' MARINE

## Applicazioni



La molecola dell'acqua con All'interno quella di metano.

Dal vocabolario Garzanti: **clatrato** deriva dal latino clathra<sup>tu(m)</sup>, deriv. di clathra<sup>re</sup> 'chiudere con sbarre', nel nostro caso è una molecola racchiusa in altre molecole.

Sono composti solidi simili al ghiaccio, caratterizzati da una struttura regolare di molecole di acqua nelle cui cavità sono intrappolate molecole di gas naturale costituite principalmente da metano.

Mentre la formazione degli idrati del gas naturale rappresenta attualmente un problema per l'industria del petrolio, con l'esaurimento dei combustibili fossili si può pensare che gli idrati del metano possano diventare una fonte combustibile di valore.

Il calcolo della densità del metano negli idrati di metano,  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , indica che gli idrati rappresentano una forma altamente compressa del gas.

L'energia reticolare dell'idrato di metano è tale che solo il 10 per cento dell'energia ricavabile dalla combustione del metano è necessaria per decomporre l'idrato.

Recenti stime collocano le riserve mondiali degli idrati di gas naturale nell'ordine di  $5 \times 10^{13} \text{ m}^3$  sulla terra, specialmente nei ghiacci dell'Alaska e della Siberia, e altri  $5\text{-}25 \times 10^{15} \text{ m}^3$  di gas negli oceani, specialmente attorno all'America Centrale.

Nella Federazione Russa l'enorme deposito di gas idrato di Messoyakha è stato utilizzato come fonte di gas dal 1971.

Oltre all'uso degli idrati esistenti, è stato suggerito che i clatrati idrati possono trovare applicazioni nelle tecnologie di immagazzinamento e separazione.

Bardhun ha mostrato nel 1962 la possibilità di utilizzare gli idrati nella desalinizzazione dell'acqua di mare.

Si è anche indagato la possibilità di usare gli idrati per l'immagazzinamento e il trasporto del metano senza l'uso di contenitori ad alta pressione.

## CLATRATO IDRATO, IL GHIACCIO CHE BRUCIA



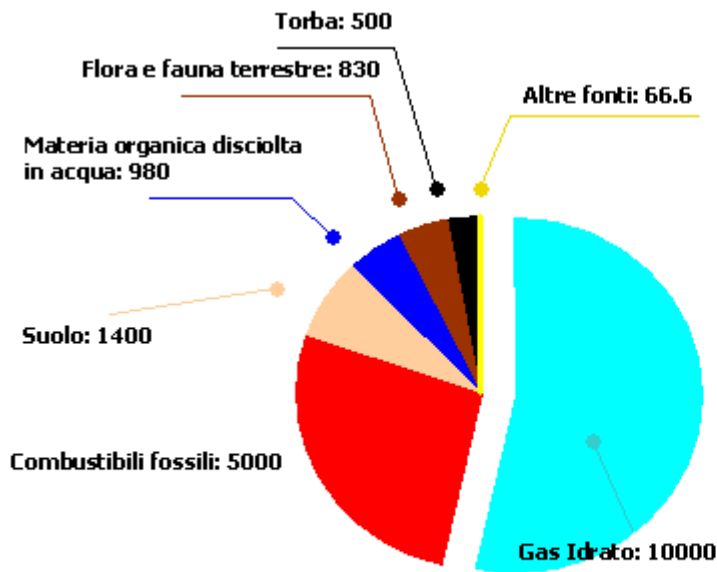
Un pezzo di Clathrate Idrato che brucia, tenuto in mano da un ricercatore.

### L'energia futura o catastrofe ambientale?

#### Storia

Il clathrate idrato fu scoperto all'inizio del 1800 da due scienziati: Humphrey Davy e Michael Faraday. Stavano sperimentando miscele di cloro e acqua congelate, e notarono che queste miscele congelavano a temperature superiori allo zero. Durante il resto del secolo, molti altri scienziati studiarono questi materiali sconosciuti, e scoprirono che la molecola dell'acqua ghiacciata poteva ospitare al suo interno una molecola più piccola di un'altra sostanza, e questo stabilizzava il ghiaccio a temperature al di sopra dello zero. Catalogarono molte molecole che potevano essere usate come "ospite", per ogni varietà fu definita la temperatura per il quale il composto era stabile. Tuttavia, siccome in natura questi composti non erano conosciuti, rimasero come curiosità accademiche. La ricerca sui gas idrati subì un nuovo impulso nella seconda metà degli anni '30, quando E.G. Hammerschmidt scoprì che l'idrato era il responsabile dei "tappi" di ghiaccio che si formavano nelle condutture di gas naturale, specialmente quelle situate nei climi freddi. Nei 40 anni successivi i ricercatori studiarono la fisica dei **clathrati** con lo scopo di comprenderne il modello e produrre degli additivi che ne impedissero la formazione. Verso la fine degli anni 60, l'interesse per i clathrati ha cominciato a cambiare drammaticamente quando "il gas naturale solido" o Methane Hydrates è stato osservato come costituente naturale dei sedimenti sotto la superficie nei giacimenti di gas giganti del bacino occidentale della Siberia. Successivamente l'idrato è stato trovato anche come giacimenti a se stanti nel permafrost del nord dell'Alaska. Gli scienziati, specialmente quelli della vecchia Unione Sovietica, cominciarono a supporre che le condizioni di pressione e temperatura necessarie per la formazione dei clathrati dovessero esistere non soltanto nelle regioni dove è presente il permafrost, ma anche sui fondali degli oceani.

Dove si trova e in quali quantità:



Da 1 m<sup>3</sup> di idrati si possono liberare circa 170 Nm<sup>3</sup> di gas

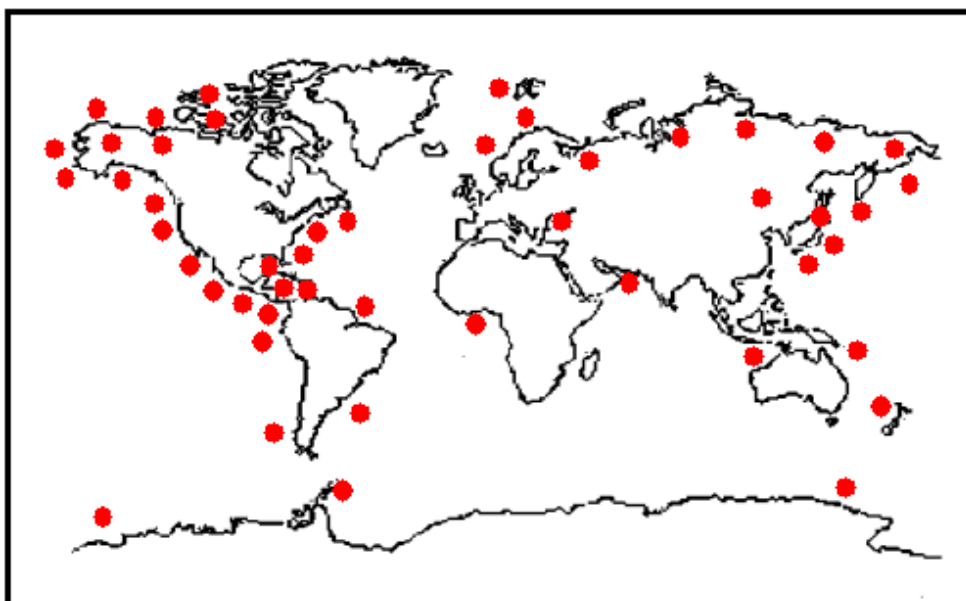


Distribuzione del carbonio organico nella Terra ( $10^{15}$  g di Carbonio)

Fonte: *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 715, 267-281, 1994

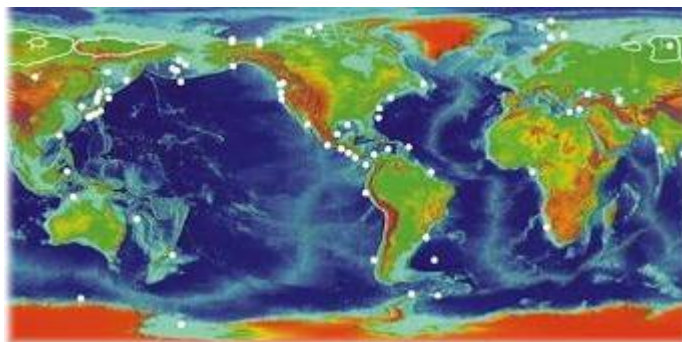
- I depositi di idrati sono abbondanti nei sedimenti marini in fondali superiori a 400-500 m e nelle aree continentali coperte da permafrost per profondità inferiori a 1000 m.
- Le stime delle riserve mondiali di metano sotto forma di idrati hanno ancora grandi margini di incertezza (intervallo  $1-104 \cdot 10^{14}$  Nm<sup>3</sup>): da 1 a 10.000 volte le riserve accertate di gas naturale.

Fonte: *Offshore Technology Conference 2001, Houston (USA)*



Distribuzione attualmente accertata di depositi di Clathrate Hydrates.





La mappa mostra la distribuzione dei depositi noti degli idrati di metano. Molti di questi depositi si trovano nei sedimenti marini sui margini continentali

Le maggiori quantità di idrati di metano si trovano sui fondali oceanici, dove sono stabili ad una profondità maggiore di 300 metri. I batteri nei sedimenti sul fondo degli oceani consumano materiale organico e generano metano. In condizioni di alta pressione e bassa temperatura, cioè ad elevata profondità, si forma l'idrato (o clatrato) di metano. Si stima che le riserve di idrato di metano sui fondali degli oceani contengano circa diecimila miliardi di tonnellate di carbonio, circa il doppio di quello contenuto in tutti i giacimenti di carbone, petrolio e gas naturale sulla Terra. Gli idrati di metano, quindi, costituiscono un'eccezionale riserva di gas metano, e potrebbero essere sfruttati come combustibile. Ciò potrebbe aiutare a risolvere temporaneamente i problemi energetici del nostro pianeta nella difficile fase di transizione verso fonti energetiche rinnovabili.

**Finora, però, lo sfruttamento dell'energia immagazzinata negli idrati di metano costituisce una grande sfida dal punto di vista ingegneristico ed ambientale. Infatti, oltre alle difficoltà da superare per poter operare ad elevata profondità, bisogna tener conto che la tecnologia attuale non ci permette di escludere il rischio di immettere nell'aria e nel mare grandi quantità di metano. Questo contribuirebbe ad accelerare il riscaldamento globale della Terra, considerando che l'effetto-serra provocato dal metano è venti volte più alto di quello provocato dal biossido di carbonio.**