



## COLUNA OCTETO

QUÍMICA • INDÚSTRIA • TECNOLOGIA

# ÁGUA

### A Beleza em Suas Anomalias

Desde os primeiros anos escolares, crianças aprendem noções básicas sobre a água: “incolor”, “insípida”, “inodora”, “solvente universal”, “fonte de vida”. Tais descrições, embora úteis como introdução, revelam-se rapidamente insuficientes aos olhos de um químico, para quem a água se apresenta como uma substância de notável complexidade estrutural, riqueza fenomenológica e amplitude de aplicações tecnológicas. Sua singularidade, decorrente de propriedades físico-químicas intrínsecas, continua a motivar profissionais de diferentes áreas de atuação da química. Ciente de que nenhuma síntese esgota a vastidão desse tema, esta coluna dedicará suas próximas duas edições à discussão da água destinada ao abastecimento humano (potável) e da água em aplicações industriais. Neste primeiro texto, por coerência, iniciaremos pela base: os aspectos físico-químicos fundamentais da água.

Água: substância anômala. Sua estrutura eletrônica, dinâmica intermolecular e características termodinâmicas conferem propriedades essenciais à organização da matéria viva e à evolução geoquímica do planeta. Seu conjunto de peculiaridades estruturais, espectroscópicas e termodinâmicas a coloca entre as substâncias mais complexas do ponto de vista químico. Atualmente, catalogam-se cerca de 70 anomalias da água, muitas das quais não têm paralelos com outras substâncias simples, reforçando o caráter extraordinário desse

composto. E, quando em fase sólida, são conhecidas de 20 a 23 estruturas cristalinas do gelo, a serem discutidas posteriormente.

Dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio em ligações covalentes, por hibridização  $sp^3$ , conforme abordagem clássica, formam a molécula de água com angulação aproximada de  $104,5^\circ$  entre hidrogênios, devido à repulsão dos pares de elétrons não ligantes, gerando momento dipolar elevado (1,85D). Essa assimetria eletrônica confere à água a característica de solvente dipolar prótico altamente eficaz em processos de solvatação por mecanismos de associação hidrogênio-íon, hidrogênio-dipolo e dipolo-dipolo.

Em termos intermoleculares, ligações dipolos permanentes são observadas (mais fortes do que as ligações de Van der Waals). Então, até quatro ligações são possíveis, por dois sítios doadores e dois sítios receptores de elétrons. Esta é a chave para o entendimento da rede tridimensional dinâmica da água líquida. Tem-se então que a água não é um líquido homogêneo, em termos moleculares, mas um mosaico dinâmico de clusters de moléculas efêmeras com distribuição em equilíbrio termodinâmico de estruturas geométricas tetraédricas (de menor densidade) e arranjos compactos. Modelos contemporâneos, incluindo interpretações espectroscópicas e simulações computacionais de dinâmica molecular, sugerem que tais flutuações estruturais estão intimamente ligadas à presença de dois regimes líquidos metastáveis (*high-density liquid* e *low-density liquid*), especialmente sob condições extremas de pressão e temperatura.

As propriedades macroscópicas do sistema água decorrem dessa rede intrincada de ligações intermoleculares. A sua autoionização, embora limitada, confere-lhe caráter anfíprotico, permitindo que atue tanto como ácido quanto como base segundo o sistema químico. Além disso, a estrutura cooperativa das ligações de hidrogênio influencia diretamente parâmetros como entalpia de vaporização, calor específico, compressibilidade, expansividade térmica e constante dielétrica, sendo esta última excepcionalmente alta (~80 a 25 °C), refletindo a facilidade de orientação dipolar frente a campos elétricos externos e a capacidade de estabilizar cargas através da solvatação. Daí temos a famosa alcunha de “solvente universal”.

Por se tratar de uma molécula de massa molar pequena ( $18g/mol$ ) formada por dois elementos também de massa molar pequena, seriam esperados, em função da massa molar e em comparação a outras moléculas, alguns comportamentos macroscópicos. O que se observa, porém, são situações contraintuitivas, divergentes portanto do esperado. É daí que elencamos as chamadas anomalias da água.

Entre as dezenas (70) de anomalias conhecidas destacam-se a **expansão ao congelar**, resultando em densidade do gelo inferior à da água líquida, fenômeno associado à formação de uma rede tetraédrica mais aberta; **máximo de densidade a 4 °C**, comportamento contrário ao praticamente todos os líquidos simples, cujos volumes diminuem monotonicamente com a queda da temperatura; **calor específico elevado**, entre os maiores para substâncias comuns, devido à energia substancial exigida para romper e reorganizar a rede de ligações de hidrogênio; **elevada entalpia de vaporização**, devida ao momento dipolar elevado que, por sua vez, é resultado também da coesão molecular em função das ligações de hidrogênio; **constante dielétrica extremamente alta**, fundamental para a solvatação e dissociação de eletrólitos; **compressibilidade anômala**, particularmente baixa em comparação com outros líquidos, mas que apresenta aumento não monotônico com a diminuição da temperatura; **tensão superficial elevada**, consequência da forte coesão intermolecular, novamente, tornando a água um dos líquidos mais difíceis de se romper na interface ar-líquido; **viscosidade anômala**, que não segue as tendências típicas observadas em líquidos simples quando variam pressão e temperatura, embora seja um fluido newtoniano em condições não extremas de temperatura e pressão.

Cabe então também destacar as anomalias da água em fase sólida com um parágrafo inteiro de dedicação. Está aqui neste tema desde fonte de inspirações artísticas a objeto de estudo de matemáticos que se dedicam a entender os sistemas não lineares, e seus fractais. Dizemos que o gelo é intrigante pelo seu polimorfismo, ou seja, maneiras pelas quais uma mesma substância pode cristalizar-se em mais de uma estrutura cristalina estável ou metaestável, cada uma caracterizada por arranjos distintos dos átomos ou moléculas na rede cristalina, seja com a possibilidade de observações macroscópicas ou não. Na água, o polimorfismo emerge da capacidade das unidades estruturais organizarem-se em diferentes topologias de ligações de hidrogênio em função de pressão e temperatura. Seu diagrama de fases (sólidas) revela uma grande variedade de formas cristalinas, cada qual com simetria, densidade, parâmetros de rede e padrões de coordenação diferentes. A estrutura mais comum é denominada gelo Ih, com estrutura hexagonal e arranjo tetraédrico aberto. Observa-se também comumente o gelo Ic, de estrutura cúbica, metaestável em condições atmosféricas baixas e com empacotamento ligeiramente diferente, embora igualmente baseado em uma rede tetraédrica de ligações de hidrogênio. As demais formas são divididas em grupos de três faixas de pressões mais elevadas, totalizando 22 formas atualmente conhecidas.

Essas propriedades, quando consideradas de maneira integrada, tornam a água um sistema cuja complexidade supera em muito o que se poderia antecipar de uma molécula tão

pequena. A extraordinária combinação de estrutura eletrônica, rede de ligações de hidrogênio cooperativa e comportamento termodinâmico singular fundamenta seu papel central não apenas na química da vida e na estabilidade dos ecossistemas, mas também nos processos geofísicos do planeta e tecnologias do ser humano. Nas próximas duas edições desta coluna, essa base química permitirá explorar de forma mais aplicada dois temas complementares: a água de abastecimento humano e seus processos de tratamento, essenciais para garantir potabilidade e segurança; e as águas industriais, cujas propriedades físico-químicas definem seu uso eficiente em processos produtivos e qualidade de produtos.

*Prof. Anderson Dantas de Souza*

*É Engenheiro Químico, Docente de Indústria Química e Petroquímica do Instituto Federal de Sergipe e Conselheiro Titular do CRQ VIII Região/SE*