

R·E·V·I·S·T·A

indústria da água

PONTO DE VISTA
Eng.º Netto de Almeida

AMBIENTE
EVOLUÇÃO DO CONCEITO
DE CONSUMIDOR

Trimestral . Ano 4 . Out/Nov/Dez 1994 . N.º 13 . 500\$00

A Água: Uma Substância com Características Raras

A Influência das Propriedades Físicas da Água no Meio Ambiente

Prof. Adélio A.S.C. Machado

Departamento de Química, Faculdade de Ciências do Porto, P 4000 Porto

A água é uma substância tão vulgarmente presente na vida do Homem civilizado que, em geral, não lhe desperta grande interesse. O Homem usa a água inconscientemente várias vezes por dia sem lhe prestar qualquer atenção, e só raramente, quando ela se faz notar ... por falta, toma consciência da sua importância. No entanto, a água, no que diz respeito às suas características, é uma substância excepcional, pois muitas das suas propriedades físicas são diferentes ou mesmo completamente distintas das outras substâncias, incluindo as suas análogas. Esta personalidade excêntrica merece desde logo atenção, por direito próprio, mas há outras razões que justificam a sua análise detalhada. De facto, as propriedades pouco triviais da água determinam, por um lado, as características fundamentais do meio ambiente do nosso planeta e, por outro, o comportamento químico da substância, em particular as suas propriedades como solvente e meio em que se realizam variadas reacções químicas, quer naturais quer artificialmente provocadas pelo Homem, no laboratório e na indústria. Quanto às primeiras, é de destacar que a água é o meio onde ocorrem, nos sistemas celulares, as reacções bioquímicas responsáveis pela manutenção da vida.

Este artigo tem como objectivo discutir a anomalia das propriedades físicas da água e mostrar a influência decisiva que tal anomalia tem nas características do ambiente da Terra, incluindo as da própria biosfera.

Aliás, a própria relação água - Terra mostra desde logo que a substância é muito especial: a água é a única substância que existe na Terra simultaneamente nos três estados físicos da matéria, isto é, não só como líquido, mas também como sólido e como gás, e é o único líquido inorgânico que ocorre naturalmente no nosso planeta.

COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ÁGUA COM AS DE OUTRAS SUBSTÂNCIAS

A anomalia do comportamento físico da água é notória, por exemplo, se se comparar o seu ponto de ebulição com o de compostos semelhantes. O ponto de ebulição da água é muito mais alto do que o

de outras substâncias análogas com massa molecular da mesma ordem de grandeza, por exemplo, o ponto de ebulição da água é cerca de 130°C superior ao do amoníaco, NH_3 , e 260°C superior ao do etano, CH_4 (veja-se a Tabela 1).

Se se compararem as propriedades físicas da água com as de outro líquido de comportamento normal com ponto de ebulição semelhante ao da água, as anomalias são ainda mais nítidas. Na Tabela 2 apresentam-se dados numéricos que permitem a comparação das propriedades da água com as do n-heptano (o alcano de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), cujo ponto de ebulição, cerca de 98°C, é próximo do da água. Esta comparação servirá de base para a discussão que se segue.

CALOR ESPECÍFICO

A Tabela 2 mostra que a água tem um calor específico elevado, mais de duas vezes o do n-heptano. Este elevado valor é o responsável pelo facto de as diferenças entre as temperaturas diurnas e nocturnas do nosso planeta não serem muito grandes. Cerca de 80% da superfície da Terra é recoberta por água, predominantemente pelos oceanos, que absorvem energia solar durante o dia e a transmitem para a atmosfera de noite, possibilitando deste modo que a temperatura do nosso planeta varie apenas entre valores limitados. Esta relativa constância da temperatura desempenha um papel importante na manutenção da vida animal e vegetal, tal como existe na Terra. Na Lua, por exemplo, onde não existe água a recobrir o planeta e as rochas que constituem a crosta têm um calor específico cerca de cinco vezes menor do que o da água, as flutuações de temperatura entre o dia e a noite são muito elevadas (entre valores da ordem dos +120°C a -150°C).

Para além desta termostatação global do nosso planeta, o elevado calor específico da água tem implicações nas características climáticas de muitas zonas da Terra, porque as correntes marítimas funcionam como enormes transportadores de calor de regiões quentes para regiões mais frias. Assim, por exemplo, o clima português é muito mais ameno do que o clima da região de Nova Iorque, apesar de as latitudes serem

Tabela 1
Comparação dos pontos de fusão e de ebulição da água com os dos hidretos dos elementos vizinhos do oxigénio
no Quadro de Classificação Periódica

	SUBSTÂNCIA				
	Metano	Amoníaco	Água	Fluoreto de hidrogénio	Néon
	CH4	NH3	H2O	HF	Ne
Ponto de fusão (°C)	-182,5	-78	0	-83	-249
Ponto de ebulição (°C)	-161,5	-33	100	19	-246
Diferença	21	45	100	102	3
	Água	Sulfureto de hidrogénio	Seleneto de hidrogénio	Telureto de hidrogénio	
	H2O	H2S	H2Se	H2Te	
	Ponto de fusão (°C)	0 (-100)*	-83	-66	-49
Ponto de ebulição (°C)	100 (-95)*	-62	-41	-2	
Diferença	100(5)*	21	25	47	

*) Entre parêntesis, valores obtidos por extrapolação linear dos referentes aos outros compostos H2X (ver discussão no texto)

muito aproximadamente as mesmas, devido à existência da corrente do Golfo. As quantidades de calor transportadas pelas correntes marítimas são enormes, como se pode demonstrar por um cálculo simples. Se 1,0 Km³ de água se movimentar de uma região para outra distante, onde a temperatura ambiente seja 20°C inferior à da primeira, a quantidade de calor transportado é de 8,4 x 10¹³ HJ. Esta quantidade de calor é igual à produzida pela combustão de 2,8 x 10⁶ Kg de antracite, cujo conteúdo calorífico é de cerca de 3,0 x 10⁴ KJ/Kg. Numa corrente de 100Km de frente e 500 m de profundidade e que se desloque à velocidade média de 2 Km/h, o volume de água movimentado será de 100 Km³/h, a que corresponde uma quantidade de calor transportado da região quente para a região fria de 8,4 x 10¹⁵ KJ/h. Esta quantidade de calor, equivalente à combustão de 2,8 x 10¹¹ Kg de antracite, é enorme: a combustão de todo o carvão extraído da crosta terrestre durante um ano (a produção mundial de carvão é de cerca de 4 x 10¹² Kg/h), produz a mesma quantidade de calor que a referida corrente transporta em apenas cerca de 14 horas!

O facto de o calor específico da água ser anormalmente elevado tem, portanto, uma enorme e diversificada influência nas condições ambientais do nosso planeta.

CALOR DE VAPORIZAÇÃO

O calor de vaporização da água é também extremamente elevado, mais de sete vezes do n-heptano (é mesmo o mais elevado de todos

os líquidos, quando a grandeza é expressa por unidade de massa). Este facto contribui também para a manutenção da temperatura da Terra a valores relativamente constantes, pois cerca de um terço da energia solar que atinge o nosso planeta é dissipada na vaporização da água dos oceanos, lagos, rios, superfícies geladas, etc.

Note-se, aliás, que este mesmo efeito contribui para que a temperatura do corpo humano se mantenha razoavelmente constante: o calor produzido pelo metabolismo celular é dissipado por meio da evaporação de água na respiração e por transpiração pelos poros da pele. Imagine-se só como surgiria o problema do "odor corporal" (e, em consequência, o tempo de anúncios de desodorizantes na televisão...) se a água tivesse um calor de vaporização mais baixo, por exemplo da ordem de grandeza do n-heptano! É também interessante referir que outros animais de sangue quente têm outros mecanismos de eliminação de calor por vaporização da água. Por exemplo, no Verão, é frequente os cães arfarem, mesmo quando antes não se movimentaram. Como a pele destes animais, recoberta por pelo, não tem glândulas sudoríferas e não proporciona, portanto, a eliminação do calor por transpiração, o aumento do ritmo da respiração dos cães é o processo que, no caso destes animais, a natureza desenvolveu para eliminar calor em excesso.

DENSIDADE

Um outro facto anormal no comportamento da água diz respeito ao modo como o respectivo volume (ou densidade) varia com a tempera-

Tabela 2
Comparação das propriedades físicas da água e do n-heptano

	Água	n-Heptano
Ponto de fusão (°C)	0	-90,6
Ponto de ebulição (°C)	100	98,4
Calor específico* (KJ/Kg K)	4,18	2,05
Tensão superficial* J/m ²	72,8x10 ⁻³	19,2x10 ⁻³
Calor de vaporização** (KJ/Kg)	2,26x10 ³	0,32x10 ³
Calor de fusão*** (KJ/Kg)	0,33x10 ³	0,14x10 ³
ΔV de fusão*** (dm ³ /Kg)	-93x10 ⁻⁶	+79x10 ⁻⁶
Viscosidade* (Kg/m s)	1x10 ³	0,5x10 ⁻³

*) A 20°C

**) Ao ponto de ebulição

***) Variação do volume por unidade de massa, ao ponto de fusão

tura. Na Fig. 1 apresenta-se, em paralelo, para comparação, as variações com a temperatura do volume da unidade de massa de água e de n-heptano. A água é uma das poucas substâncias que se contrai ao fundir, em vez de se expandir, ou seja, que aumenta de densidade ao fundir. Em consequência, à temperatura de fusão, o líquido é mais denso que o sólido, o que é uma situação raríssima, que só ocorre para menos de meia dúzia de outras substâncias.

Além disto, o comportamento da água líquida, quando se aquece a partir de 0°C é ainda mais raro: a substância contrai-se (a sua densidade aumenta) até se atingir uma temperatura de cerca de 4°C, à qual o seu volume por unidade de massa apresenta um mínimo (e a densidade, um máximo); só acima desta temperatura é que a água se expande com o aquecimento, como sucede com as outras substâncias.

Também este comportamento tem consequências muito importantes no que respeita à existência da vida na Terra. Quando um lago arrefece no Inverno e atinge à superfície uma temperatura inferior a 4°C, a água à superfície é menos densa que a água mais profunda; a água mais fria permanece à superfície, e não ocorre arrefecimento da água mais profunda, por convecção. Se o arrefecimento é intenso, acaba por provocar congelação da água, mas só à superfície, já que a camada de gelo formado, por ser menos denso que a água, não se submerge, e isola a água mais profunda das baixas temperaturas atmosféricas. Se a água fosse uma substância normal, o gelo afundar-se-ia e seria substituído à superfície por água que subia do fundo, a qual, posta em contacto com o ar frio, gelaria por sua vez, afundando-se o gelo produzido, e assim sucessivamente. Em consequência, os lagos e mares das regiões frias gelariam completamente e não apenas à superfície, no Inverno, e descongelariam muito lentamente (e, talvez, incompletamente!) na primavera e no Verão, o que impossibilitaria a existência de vida aquática tal como existe actualmente. (O processo de obter peixe congelado por congelação global dos mares, lagos e rios pode parecer teoricamente atraente, mas é claro que, sendo destrutivo, seria utópico...).

Como se ilustra na Fig.2, a variação da densidade da água com a

temperatura é também responsável por um remeximento e homogeneização das águas dos lagos duas vezes por ano, que têm importância decisiva para a manutenção da respectiva vida aquática, já que proporcionam transporte de oxigénio, da camada superficial para a zona mais profunda, e de nutrientes, do fundo para a zona superior.

PONTO DE FUSÃO E PONTO DE EBULIÇÃO

Mencionou-se já que o ponto de ebulição da água é bastante mais elevado que os de compostos análogos com massas moleculares da mesma ordem de grandeza. A primeira parte da Tabela 1 permite comparar o ponto de ebulição normal e o ponto de fusão normal de uma série de compostos nestas condições. Trata-se dos compostos formados com hidrogénio pelos elementos do mesmo período do Quadro de Classificação Periódica que o oxigénio, vizinhos deste no Quadro; inclui-se, também, para comparação, o gás nobre do mesmo período, o néon. Todas estas substâncias são isoeléctricas (as suas moléculas têm o mesmo número total de electrões, 10), e têm massas moleculares todas da mesma ordem de grandeza, entre 16 e 20, aproximadamente. A tabela mostra que os pontos de ebulição e de fusão têm valores máximos para água; esses valores são respectivamente bastante maiores que os referentes ao amoníaco e ao fluoreto de hidrogénio, e muito maiores que os referentes ao metano e ao néon. A tabela evidencia, portanto, que também estas propriedades físicas da água são excepcionais. Os calores de vaporização das substâncias seguem para a mesma tendência, apresentando um máximo para a água.

Na segunda parte da Tabela 1 comparam-se o ponto de ebulição e ponto de fusão dos compostos de fórmula H₂X, em que X são elementos do mesmo grupo que o oxigénio no Quadro de Classificação Periódica. Enquanto a primeira parte da Tabela 1 possibilitou uma comparação horizontal no Quadro de Classificação Periódica, esta figura possibilita, portanto, uma comparação vertical. A tabela mostra que os valores das duas grandezas para a água são anormalmente altos

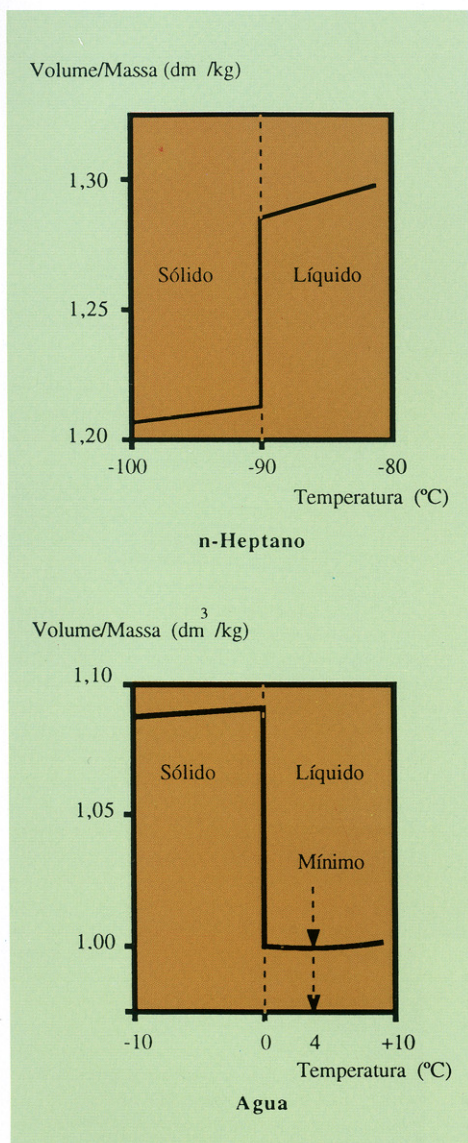


Fig. 1 - Variações com a temperatura do volume da unidade de massa de água e do n-heptano na vizinhança da respectiva temperatura de fusão. A água contrai-se ao fundir e continua a contrair-se no estado líquido até 4°C.

comparados com os das restantes três substâncias. Quer os pontos de fusão quer os pontos de ebulição destas últimas três substâncias mostram a existência de correlações aproximadamente lineares com a massa molecular do composto, crescendo do sulfureto de hidrogénio para o telureto de hidrogénio. Este comportamento é normal e deve-se a que os líquidos moleculares (constituídos exclusivamente por moléculas não dissociadas, como os presentes) são mantidos agregados por forças atractivas fracas entre as respectivas moléculas, as chamadas forças de dispersão de London, que crescem com o tamanho das moléculas. Se a água satisfizesse as referidas correlações, o seu ponto de ebulição seria da ordem dos 95°C, e o seu ponto de fusão da ordem dos 100°C, valores bastante distantes dos reais!

Estes factos provam que as interacções entre as moléculas que mantêm a água agregada no estado líquido são muito mais fortes que as que mantêm os outros líquidos: na água, a desagregação que corresponde à passagem à fase gasosa será mais difícil, exigindo temperaturas mais elevadas e maior quantidade de energia, de que resulta o ponto de ebulição e o calor de vaporização comparativamente elevados. Semelhantemente, as forças que conservam as moléculas de água agregadas na estrutura cristalina do estado sólido são mais fortes do que as que mantêm agregados os outros sólidos moleculares (sólidos constituídos, como os presentes, por moléculas neutras, não por iões); assim se explica o ponto de fusão elevado da água.

Na Tabela I inclui-se, também, a diferença entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição das substâncias. Esta diferença é muito maior para a água (100°C) do que para qualquer das outras substâncias, com excepção do fluoreto de hidrogénio. O facto de a gama de temperaturas em que a água se mantém no estado líquido ser comparativamente muito ampla é que permite que a água líquida recubra grande parte da Terra (é também responsável para a água ser o solvente mais utilizado pelos químicos, seja no laboratório seja na indústria).

O DIAGRAMA DE FASES DA ÁGUA E A VARIAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO COM A PRESSÃO

A raridade de fenómenos que ocorrem na transição gelo->água líquida resulta de uma peculiaridade do diagrama de fases (ou diafragma P-V) da água.

Na Fig.3 apresentam-se, em paralelo, os diagramas de fases do n-heptano e da água. A comparação dos dois diagramas mostra uma importante diferença: para a água, o declive da linha sólido-líquido (linha do ponto de fusão) é negativo, enquanto que para o n-heptano (bem como para a quase totalidade das outras substâncias!) é positivo. Em consequência, além do raro comportamento já referido para a variação de densidade na fusão, o ponto de fusão da água decresce com o

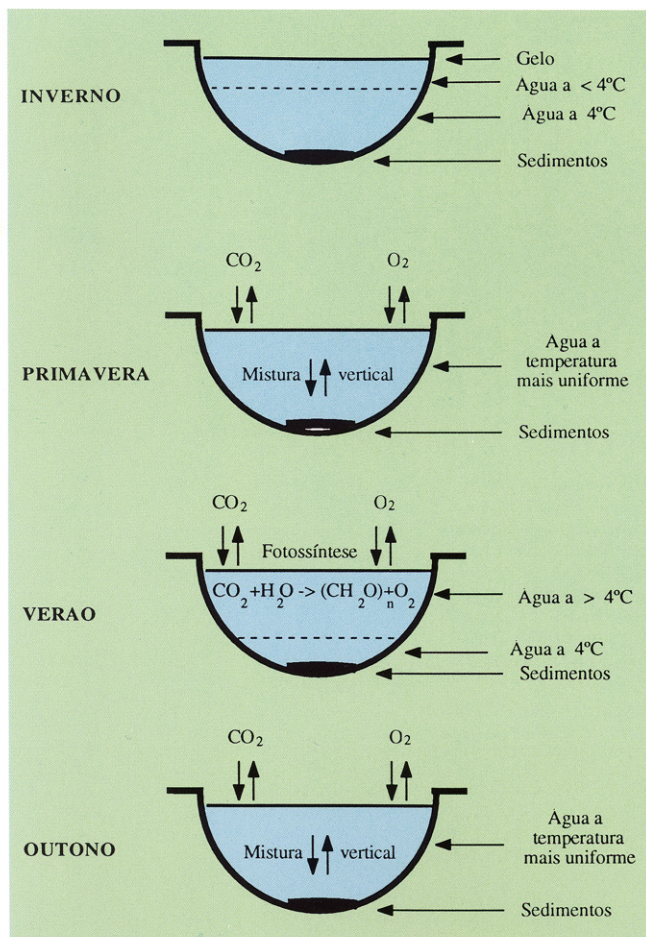


Fig. 2 - Movimentação das águas dos lagos em consequência das variações na densidade da água: na Primavera, à medida que a água superficial aquece e se torna mais densa, desce por gravidade e é substituída à superfície por água mais fria, até que a temperatura se uniformiza. Este processo arrasta como consequência a distribuição de oxigénio e nutrientes por todo o lago. O processo repete-se no Outono.

aumento de pressão, ao contrário do que sucede para as outras substâncias.

OUTRAS PROPRIEDADES

Há outras propriedades físicas que têm valores anormalmente elevados, como, por exemplo, a tensão superficial e o calor de fusão (veja-

se a Tabela 2).

O calor de fusão elevado contribui, como as outras propriedades térmicas, para a termostatação global da Terra - é especialmente responsável por uma relativa estabilização do estado líquido da água em regiões frias.

A tensão superficial elevada é responsável por fenómenos de formação e comportamento de gotas e por fenómenos de capilaridade - ascensão da água, contra a gravidade, em tubos de pequeno diâmetro. Tais fenómenos de capilaridade são responsáveis, por exemplo, pelo movimento ascensional da água nos vasos circulatorios das plantas e pela retenção da água nos pequenos interstícios entre as partículas do solo.

Na Tabela 3 resumem-se as considerações desenvolvidas neste artigo sobre a anormalidade de propriedades da água e as respectivas consequências sobre as características de meio ambiente na Terra e os fenómenos bioquímicos que suportam a vida animal e vegetal. Incluem-se na tabela, além das propriedades que foram discutidas, outras propriedades físicas e químicas com efeitos importantes.

CONCLUSÕES

Em conclusão, quanto às suas propriedades, a água é uma substância rara, e é esta personalidade muito própria que é responsável pelo meio ambiente da Terra, incluindo a existência e características da biosfera. Se acaso as propriedades da água fossem mais normais, isto é, mais semelhantes às da maioria das substâncias, o nosso planeta teria um aspecto global muito distinto do que efectivamente tem e a vida seria algo completamente diferente da que actualmente existe (se é que existiam mesmo quaisquer seres vivos!).

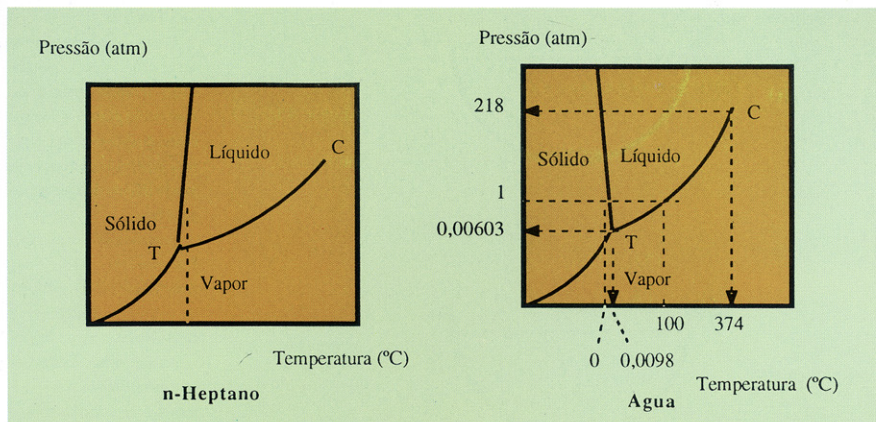


Fig. 3 - Comparação dos diagramas de fases do n-heptano e da água na zona de baixas pressões em que existe o gelo ordinário (T, ponto triplo; C, ponto crítico): para a água, o declive da linha sólido-líquido é negativo, enquanto que para o n-heptano (e para a maioria das substâncias!) é positivo.

No artigo seguinte, mostrar-se-á que a anormalidade de propriedades e de comportamento da água provém da sua muito peculiar estrutura, que resulta do estabelecimento de um certo tipo de ligações químicas entre as respectivas moléculas, as chamadas ligações de hidrogénio. Estas ligações, embora fracas como ligações químicas, são bastante mais fortes que as forças de agregação física que se estabelecem normalmente entre as moléculas das substâncias. Além disso, ocorrem no gelo e na água líquida em grande número. Estes dois factores determinam a estrutura muito especial da água, e esta, por sua vez, a personalidade excepcional da substância.

SUGESTÕES PARA LEITURA ADICIONAL

D. Eisenber e W. Kaizmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford, 1969
 F. Franks, "Water", Royal Society of Chemistry, U.K., 1983
 F. Franks, "Water": The Unique Chemical", Chem. Brit., 12, 278 (1976)
 E.W. Lang e H.D. Ludemann, "Anomalies of Liquid Water", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 315 (1982)

Tabela 3
Efeitos das propriedades da água

Propriedade	Comparação com substâncias normais	Efeitos
Calor específico	Mais elevado do que qualquer outro sólido ou líquido (excepto NH ₃)	Termostatação global da Terra Transporte do calor por convecção Termostatação do corpo humano
Calor de vaporização	Mais elevado do que o de qualquer outro líquido	Transferência de calor entre a atmosfera e as grandes massas de água (oceanos, lagos, etc.)
Ponto de fusão e ebulição	Substância líquida (e não gasosa como H ₂ S, NH ₃ e CH ₄)	Meio para os processos bioquímicos (e para transportar nutrientes e seus desperdícios) Solvente muito frequentemente usado
Calor de fusão	Mais elevado do que o de qualquer outra substância (excepto NH ₃)	Termostatação da temperatura ao ponto de fusão Estabilização da água no estado líquido
Condutibilidade térmica	Muito elevada	Transmissão de calor por condução em sistemas parados (como os sistemas celulares)

Tabela 3 (cont.)
Efeitos das propriedades da água

Densidade	Mais elevada no líquido do que no sólido; no líquido apresenta variação anormal com máximo a 4°C	Congelação só à superfície das massas de água Distribuição de temperatura e circulação vertical da água nas grandes massas de água
Tensão superficial	Mais elevada do que a de qualquer outro líquido	Determina a formação e comportamento de gotas e outros fenómenos de superfície (capilaridade, etc.) Controla fenómenos fisiológicos incluindo fenómenos de transporte através de biomembranas
Transparência	Elevada para radiação visível e ultravioleta próxima Baixa para radiação infravermelha	Luz requerida pela fotossíntese atinge elevadas profundidades nas grandes massas de água Contribuição para o efeito de estufa
Constante dieléctrica	Muito elevada	Desagrega (e dissolve) sais inorgânicos
Dissociação molecular	Embora pouco intensa, produz H ⁺ e HO ⁻	Comportamento anfiprótico Poder nivelador em reacções de ácido-base
Oxidação/Redução	Oxidada a O ₂ , reduzida a H ₂	Poder nivelador em reacções de oxidação-redução
Poder solubilizante	Dissolve mais substâncias que qualquer outro líquido (e em maior quantidade)	Numerosas implicações em fenómenos diversos a nível celular e ambiental Solvente poderoso e versátil