

R·E·V·I·S·T·A

indústria da água

**EXPLORAÇÃO DE ÁGUA EM MEIO
EMPRESARIAL PORTUGUÊS**

Anibal Santos, F. Melo Franco e João A. Bártolo

PONTO DE VISTA

Quercus - Luís Filipe Mendes

Trimestral . Ano 4 . Jan/Fev/Mar 1995 . N.º 14 . 500\$00

A estrutura da água

A estrutura da água determina as suas características raras

Prof. Adélio A. S. C. Machado
Departamento de Química, Faculdade de Ciências do Porto, P4000 Porto

Neste artigo, vai-se descrever a estrutura da água, sucessivamente, no estado gasoso (vapor de água), no estado sólido (gelo) e no estado líquido (água líquida), e explicar como é que as características raras da substância descritas no artigo anterior resultam das estruturas muito especiais do gelo e da água líquida.

A ÁGUA NO ESTADO GASOSO: A MOLÉCULA DE ÁGUA

O cálculo da massa molecular da água, a partir da densidade do respectivo vapor, conduz a um valor cerca de 18, de onde se conclui que não ocorre, no estado gasoso, agregação significativa entre as moléculas de água. No estado gasoso a substância existe, portanto, sob a forma de moléculas bem individualizadas.

A estrutura da água nos estados condensados, principalmente no estado líquido, é muito mais complicada, mas pode ser explicada a partir da geometria e distribuição da densidade de carga electrónica na molécula individualizada, razão por que se vão descrever as ligações químicas nesta com um certo pormenor.

Na molécula da água (veja-se a Fig. 1.a), os dois átomos de hidrogénio estão ligados ao átomo de oxigénio por ligações covalentes cujo comprimento é de 9,6 nm. A molécula não é, porém, linear: as

ligações fazem entre si um ângulo de cerca de 105°. Além dos dois dupletos compartilhados, cada um com seu átomo de hidrogénio, o átomo de oxigénio tem outros dois dupletos não envolvidos em ligações químicas. As duas ligações e as concentrações de carga electrónica correspondentes a estes dois dupletos dispõem-se em torno do átomo de oxigénio num arranjo tetraédrico distorcido (Fig. 1.b). As ligações oxigénio-hidrogénio são fortemente polares e a nuvem electrónica respectiva apresenta-se deslocada do átomo de hidrogénio para o átomo de oxigénio. Como, além disso, existem os dupletos não compartilhados no átomo de oxigénio, a este átomo da molécula, está associada uma abundância relativa de carga electrónica, sendo esta maior do que no átomo de oxigénio livre; também em consequência da polaridade das ligações, nos átomos de hidrogénio da molécula, há, pelo contrário, deficiência de carga electrónica. A molécula de água é, portanto, fortemente polar, com as cargas positivas dos dipolos associados às ligações nos átomos de hidrogénio e as respectivas cargas negativas no átomo de oxigénio (Fig. 1.c).

É devido à natureza polar da molécula da água que, nos estados condensados, ocorre a formação de um tipo especial de ligação química entre as moléculas de água, a ligação de hidrogénio. Esta ligação desempenha um papel fundamental na estrutura da substância nos estados sólido e líquido, e é, por isso, o responsável último pelas propriedades anómalas da água.

A ÁGUA NO ESTADO SÓLIDO: A ESTRUTURA DO GELO E A LIGAÇÃO DE HIDROGÉNIO

A ligação de hidrogénio no gelo e a sua especificidade. No que se refere ao estado sólido, a determinação da estrutura do gelo por difracção de raios X permitiu concluir que esta substância é constituída por conjuntos estruturais do tipo representado na Fig. 2.a. Cada átomo de oxigénio está rodeado por outros quatro átomos do mesmo elemento, dispostos segundo um tetraedro regular e à distância de 27,6 nm do primeiro. Entre o oxigénio central e cada um dos outros existe um átomo de hidrogénio; há, portanto, quatro átomos de hidrogénio em torno do oxigénio central, dispostos também tetraédricamente. A sua distribuição, porém, não é regular: dois dos átomos de hidrogénio situam-se a 9,9 nm do oxigénio, os outros dois a uma distância substan-

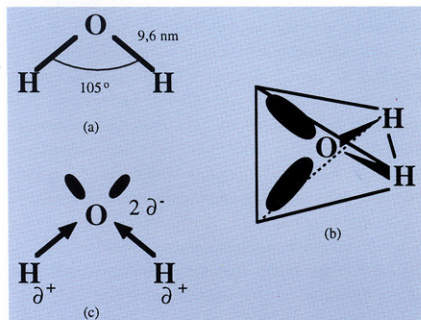


Fig. 1 - A molécula de água no estado gasoso: (a) Parâmetros das ligações; (b) No átomo de oxigénio existem dois dupletos não envolvidos na ligação; (c) Natureza polar das ligações e polaridade da molécula

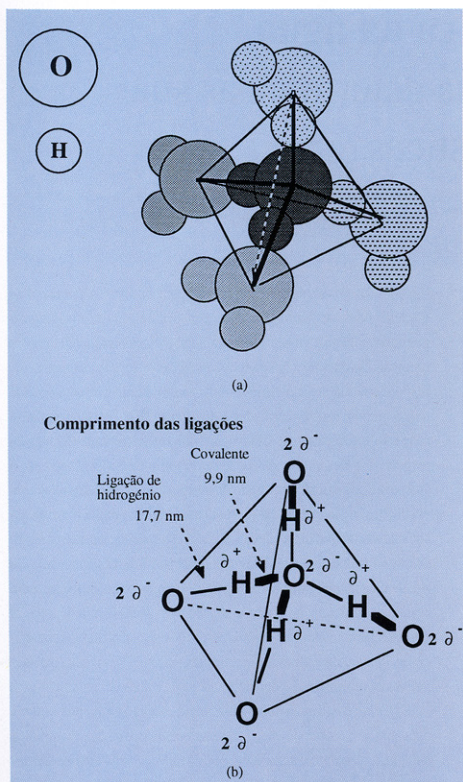


Fig. 2 - A unidade estrutural básica do gelo: (a) O conjunto básico da estrutura, mostrando a que moléculas de água pertencem os átomos de hidrogênio; (b) Na unidade coexistem ligações covalentes e ligações de hidrogênio.

cialmente maior, 17,7 nm (veja-se a Fig. 2.b). As ligações oxigênio-hidrogênio de comprimento 9,9 nm são ligações covalentes polares idênticas às da molécula de água no estado gasoso. As outras duas ligações, bastante mais longas (17,7 nm), formam-se entre o oxigênio de uma molécula de água e átomos de hidrogênio de outras duas moléculas de água vizinhas. Como o primeiro átomo tem carga electrónica excessiva disponível, já que nele se situam as cargas negativas dos dipolos associados às ligações covalentes polares, compartilha esse excesso e forma ligações químicas com átomos de hidrogênio de moléculas vizinhas, que têm deficiência de carga electrónica, pois neles se situam as cargas positivas dos referidos dipolos. Estas duas ligações são, portanto, de natureza substancialmente diferente das covalentes. Chama-se-lhes ligações de hidrogênio, por ocorrerem exclusivamente com este elemento.

As ligações de hidrogênio não são exclusivas da água; na realidade, são muito vulgares e por isso, apesar de não serem muito fortes, são muito importantes nos mais diversos tipos de compostos, por exemplo, nas macromoléculas bioquímicas. As ligações de hidrogênio ocorrem em compostos em que existam átomos de hidrogênio ligados por ligações covalentes a átomos de outros elementos muito electronegativos, que deslocam para si a carga electrónica das ligações covalentes, por exemplo, além do oxigênio, azoto e flúor. Quando se ligam a átomos de elementos electronegativos, os átomos de hidrogênio ficam com disponibilidade para aceitar carga electrónica de outros átomos que a tenham em excesso, e ligam-se a estes por uma ligação em que os efeitos electrostáticos dipolo-dipolo têm um papel importante (veja-se a Fig. 2.b, que ilustra este ponto para o caso do gelo). No entanto, a ligação é mais forte do que seria de esperar da grandeza dos momentos dipolares envolvidos, pelo que é considerada uma ligação química, embora fraca (10-50 k/mol), e não uma simples interacção física. O átomo de hidrogênio ligado deste modo forma uma ponte entre os dois átomos a que está ligado (a um por ligação covalente polar, a outro por ligação de hidrogênio), razão pela qual se chama também ponte de hidrogênio à ligação de hidrogênio. Em geral, nas fórmulas químicas, a ligação de hidrogênio é representada a tracejado (ou pontilhado), com o fim de evidenciar a diferença da sua natureza relativamente à ligação covalente.

Semelhantemente ao que sucede no caso da água, quer o amoníaco quer o fluoreto de hidrogênio, por terem ligações polares e átomos com dupletos não compartilhados, podem também formar ligações de hidrogênio. A sua formação nestas substâncias explica por que é que os respectivos pontos de fusão e de ebulição e os seus calores de vaporização, embora inferiores aos da água, são substancialmente superiores aos do metano e do néon, nos quais a ligação de hidrogênio não pode ocorrer, por não haver, respectivamente, átomos com dupletos não compartilhados e átomos de hidrogênio (ver a Tabela 1 no artigo anterior e a discussão a seu propósito). No entanto, as estruturas cristalinas do amoníaco e do fluoreto de hidrogênio sólidos são muito diferentes das do gelo, porque, neste último, as ligações de hidrogênio podem actuar globalmente de modo mais eficaz. De facto, na molécula de fluoreto de hidrogênio (veja-se a Fig. 3) existem três dupletos não compartilhados no átomo de flúor e um único átomo de hidrogênio; na de amoníaco existem três átomos de hidrogênio, mas o átomo de azoto só possui um duplete não compartilhado; só no caso da molécula de água, com dois átomos de hidrogênio e dois dupletos não compartilhados no átomo de oxigênio, se atinge o balanço óptimo que permite a formação dos conjuntos estruturais de elevada simetria representados na Fig. 2.

Nestes conjuntos, com a formação de duas ligações de hidrogênio, em complemento das duas ligações covalentes, o átomo de oxigênio central fica a satisfazer à regra do octeto e atinge um estado de grande

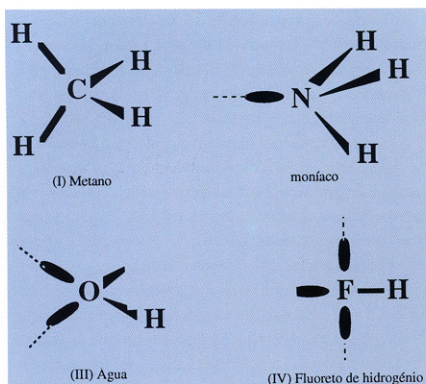


Fig. 3 - Importância da relação entre átomos de hidrogénio e dupletos não compartilhados para a estabilização de uma rede tridimensional de ligações de hidrogénio: esta ocorre só no caso da água, em que o número de átomos de hidrogénio iguala o número de dupletos não compartilhados.

estabilidade. Isto sucede apesar de as ligações de hidrogénio serem muito mais fracas que as covalentes: a energia das ligações de hidrogénio no gelo é de 20 kJ/mol de ligações, ao passo que a energia das ligações covalentes da água é de 426 kJ/mol.

A estrutura do gelo. A estrutura do gelo consiste numa repetição dos conjuntos tetraédricos representados na Fig. 2 nas três dimensões do espaço, funcionando cada átomo de oxigénio como centro de um conjunto e vértice de outros quatro, os centrados nos átomos de oxigénio ligados ao primeiro por pontes de hidrogénio. A agregação a duas dimensões destes conjuntos estruturais dá origem a camadas constituídas por unidades hexagonais justapostas, que são formadas com base em seis moléculas de água e contêm seis pontes de hidrogénio (veja-se a Fig. 4). A estrutura do gelo resulta da agregação destas camadas, justapostas em paralelo, ligadas entre si por ligações de hidrogénio, três para cada lado por cada anel hexagonal. A ocorrência deste motivo hexagonal na rede cristalina é a razão pela qual se observam frequentemente, nos flocos de neve, formas cristalinas nitidamente hexagonais.

Uma característica típica da estrutura do gelo é o espaço vazio que a rede cristalina contém: a formação das ligações de hidrogénio impede um empacotamento compacto das moléculas e ocasiona uma separação mínima entre átomos de oxigénio vizinhos relativamente elevada (27,6 nm). Em consequência, existe um volume apreciável de espaço não ocupado por átomos no meio das unidades hexagonais e, por isso, diz-se que **a estrutura do gelo é muito aberta**.

Note-se que, além da estrutura descrita, que é a estável à pressão atmosférica, conhecem-se outras oito estruturas para o gelo, que são estáveis a pressões elevadas ($2 \times 20 \times 10^3$ atm). As densidades destas outras formas cristalinas são mais elevadas do que a da forma mais vulgar. Um tal aumento de densidade é conseguido mediante distorções da rede de ligações de hidrogénio, que permitem uma maior aproximação

dos átomos de oxigénio.

Efeito da estrutura nas propriedades do gelo. A estrutura do gelo, por si só, permite compreender algumas das propriedades anómalas da substância água.

O facto de a estrutura do gelo conter um volume apreciável de espaço não ocupado explica a **baixa densidade do sólido**, quando comparada com a de outros sólidos semelhantes. E explica também por que é que **a fusão do gelo é acompanhada por uma contracção de volume**: o colapso da estrutura regular do sólido permite que, no líquido, as moléculas de água se aproximem mais, desaparecendo o espaço vazio (embora apenas parcialmente, como se verá adiante).

A existência de ligações de hidrogénio no sólido explica também por que é que **o calor de fusão e o ponto de fusão do gelo são excepcionalmente elevados**, quando comparados com outras substâncias semelhantes: para fundir o gelo, isto é, desagregar a sua estrutura, é necessário quebrar ligações de hidrogénio, e este processo requer, por si só, uma quantidade apreciável de energia (para além da necessária para provocar a desordenação propriamente dita das moléculas no cristal).

Em resumo, a ligação de hidrogénio entre as moléculas de água, que está intimamente relacionada com a natureza polar da molécula da substância, tem um papel decisivo nas características da estrutura do gelo e nas anormalidades das suas propriedades físicas. Como se verá a seguir, entre as moléculas de água líquida existe também uma certa agregação por meio de ligações de hidrogénio, a qual é responsável

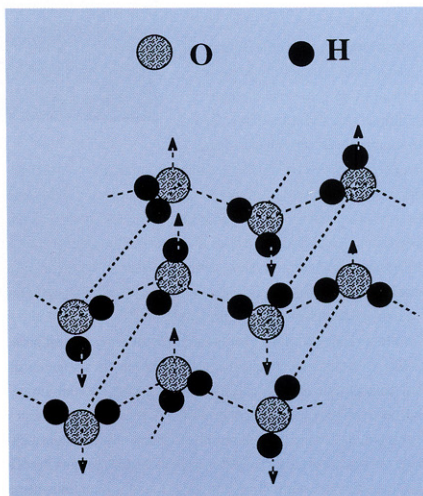


Fig. 4 - A estrutura do gelo: os conjuntos básicos da estrutura agregam-se em camadas constituídas por unidades hexagonais justapostas. A estrutura é aberta por empilhamento de camadas paralelas, que se ligam entre si por ligações de hidrogénio, conforme é indicado pelas setas.

pelas propriedades anómalas que, por sua vez, a substância líquida apresenta. A ligação de hidrogénio é, portanto, algo de muito fundamental no que diz respeito ao comportamento da substância água (e não só).

A ESTRUTURA DA ÁGUA LÍQUIDA

Quebra parcial das ligações de hidrogénio na fusão do gelo.

Pode-se tomar consciência de alguns aspectos da estrutura da água líquida por análise do que sucede quando o gelo funde.

O calor de fusão do gelo é $\Delta H_{\text{fusão}} = 6 \text{ kJ/mol}$. Referiu-se atrás que a energia da ligação de hidrogénio no gelo é de 20 kJ/mol de ligações. No gelo, como cada ligação de hidrogénio é estabelecida entre duas moléculas de água e cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogénio, a cada molécula de água podem ser atribuídas duas ligações de hidrogénio para efeitos de contagem de ligações. Daqui se conclui que a energia das ligações de hidrogénio no gelo, **por mole de substância**, é de 40 kJ/mol . O calor de fusão do gelo, 6 kJ/mol , é apenas uma fracção relativamente pequena da energia necessária para

romper todas as ligações de hidrogénio que mantêm de pé a estrutura do gelo.

A partir dos dois valores pode-se concluir que, na fusão, só se quebram qualquer coisa como 6/40 ou 15% das ligações de hidrogénio. Na água líquida, portanto, mantém-se uma fracção apreciável das ligações de hidrogénio existentes no sólido e é de esperar que a sua estrutura seja, até certo ponto, semelhante à do gelo. Esta hipótese é confirmada pelo facto de a diminuição de volume observada aquando da fusão, $\Delta V_{\text{fusão}} = 93 \times 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{kg}$, ser muito inferior à prevista se ocorresse um colapso total da estrutura cristalina do gelo e as moléculas de água passassem a estar bem empacotadas, sem espaços vazios, como sucede com a maior parte dos líquidos (prevê-se que, neste caso, a densidade da água teria um valor aproximadamente duplo do real). Em conclusão, esta análise sugere que a estrutura da água líquida deve ter aspectos bastante semelhantes à do gelo.

Os agregados de moléculas e a estrutura da água. Na realidade, admite-se presentemente que a água líquida contém agregados de moléculas em que estas estão ligadas entre si por ligações de hidrogénio, como no gelo, mas de uma forma menos rígida que neste. Estes agregados, de forma e tamanho variável, estão submersos num meio muito menos estruturado, constituído por moléculas de água livres e pequenos agregados (dímeros, trímeros, etc), estando continuamente a fixar moléculas de água deste meio e a perder outras para ele. Os agregados são constituídos por um grande número de moléculas e desenvolvidos nas três dimensões, e possuem, eventualmente, cavidades

no seu interior, também com moléculas de água individualizadas a ligarem-se e desligarem-se repetitivamente do agregado estruturado.

Os agregados, embora mantidos por ligações de hidrogénio, semelhantemente ao que sucede no gelo, não têm nem a rigidez nem a regularidade encontradas no sólido.

Na realidade, é possível sobrearrefecer água líquida, desde que seja muito pura, à temperatura de -40°C , sem provocar a sua congelação; é muito pouco provável que este comportamento pudesse ocorrer se a água contivesse agregados microcristalinos de gelo, que funcionariam como núcleos para cristalização e provocariam a congelação logo que a temperatura descesse abaixo do ponto de fusão.

Em suma, embora ocorram em fase líquida agregados de grande número de moléculas de água tetraligadas umas às outras por ligações de hidrogénio, a microgeometria das ligações é diferente da do sólido, pois é flexível e variável, mais regular a temperaturas mais baixas e tornando-se mais irregular à medida que a temperatura sobe. O aquecimento provoca, também, uma diminuição no tamanho dos agregados e um aumento na fracção de moléculas de água livres. A 20°C , a percentagem de moléculas de água desagregadas anda à volta de 30%,

conservando-se ainda cerca de 46% das ligações de hidrogénio do gelo, a manter unidas os cerca de 70% de moléculas que existem sob a forma de agregados. À medida que a temperatura sobe, com a diminuição do tamanho dos agregados, ocorre aumento da percentagem de água individualizada e diminuição da percentagem de ligações de hidrogénio que se mantêm no estado líquido. Os agregados estão continuamente a desmornar-se e a reformar-se (a sua vida média é extre-

maamente curta, da ordem dos 10^{-10} a 10^{-11} segundos), em consequência da agitação térmica que possibilita o embate, constantemente repetido, das moléculas livres contra eles.

Moléculas desagregadas e pequenos agregados. Por outro lado, no que respeita às moléculas desagregadas, elas não são completamente livres: sendo as moléculas de água polares, existirão atracções electrostáticas entre os pólos de sinais contrários e repulsões electrostáticas ente os pólos de sinais iguais de moléculas adjacentes. Em consequência, mesmo na região das moléculas desagregadas haverá, apesar da constante movimentação das moléculas resultante da agitação térmica, uma certa estruturação do meio, isto é, uma certa ordem na orientação relativa das moléculas, que tenderão a justapor pólos de sinal contrário e a afastar pólos do mesmo sinal.

Neste meio desagregado, as forças electrostáticas tendem a colocar as moléculas de água em posições relativas favoráveis ao estabelecimento de ligações de hidrogénio e, em consequência, existem também agregados com um pequeno número de moléculas (dímeros, trímeros,

A estrutura da água líquida é algo bastante complexo, alvo do interesse dos químicos, pois não há ainda um modelo único que explique, quantitativamente, as anomalias de propriedades da água

etc). Dum modo geral para cada número de moléculas são possíveis vários tipos de agregados; há, por exemplo, três tipos de dímeros (veja-se a Fig. 5). Cálculos teóricos das respectivas estruturas electrónicas revelam que o dímero linear (I) é mais estável que o bifurcado (II), e este que o cíclico (III); segundo esses cálculos, a energia da ligação no dímero linear é da ordem de 25 kJ/mol e a respectiva distância O...O é da ordem de 27-28 nm. A ordem de grandeza destes valores é confirmada experimentalmente por dados obtidos por espectroscopia de infra-vermelho. Ocorrem, também, diversos tipos de trímeros (o linear e o cíclico parecem ser os mais estáveis), tetrameros, etc.

Finalmente, note-se que o modelo de estrutura da água líquida foi aqui apresentado apenas qualitativamente (na representação esquemática da Fig. 6 procura-se evidenciar os seus aspectos mais importantes). A estrutura da água líquida é algo bastante complexo que, presentemente, continua a ser alvo de muito interesse pelos químicos, porquanto não se obteve ainda um modelo único que explicasse quantitativamente todas as anomalias de propriedades da água.

Efeito da estrutura nas propriedades da água. Apesar de qualitativo, o modelo apresentado parece incluir os aspectos mais fundamentais da estrutura da água, pois permite explicar muitas das suas propriedades.

O modelo permite compreender, por exemplo, por que é que o **ponto de ebulição da água e o seu calor de vaporização são muito elevados**, quando comparados com os de outras substâncias análogas. No caso da água, a vaporização requer mais energia do que no caso dos outros líquidos porque é necessário romper as ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, nos respectivos agregados, rompendo este que consome energia.

O modelo explica também as **variações de densidade (ou de volume por unidade de massa) com a temperatura**, observadas para a água acima da temperatura de fusão: o volume por unidade de massa decresce de 0 a 4°C, temperatura a que atinge um mínimo (máximo de densidade), passando a crescer com a temperatura acima deste valor (ver a Fig. 1 do artigo anterior). À medida que a temperatura sobe, os agregados vão-se desfazendo, formando unidades mais pequenas e libertando moléculas de água; este facto tem como efeito a diminuição de volume não ocupado existente na estrutura dos agregados, e tende a provocar uma diminuição do volume por unidade de massa. Por outro lado, em consequência do aquecimento e semelhantemente ao que sucede em qualquer líquido, as moléculas da água tendem a afastar-se ligeiramente, isto é, o meio líquido em

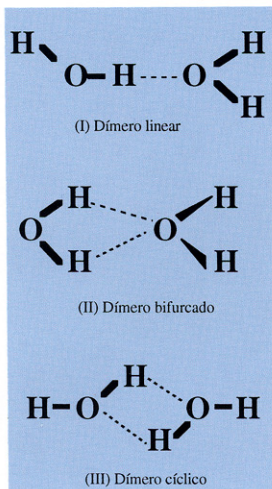


Fig. 5 - Tipo de dímeros possíveis por água: o dímero linear (I) é mais estável que o bifurcado (II) e este que o cíclico (III).

que os agregados estão imersos dilata-se; este facto tem como efeito um aumento de volume por unidade de massa, que se opõe à diminuição anterior. A intensidade do primeiro efeito, máxima a 0°C, diminui com o aumento de temperatura, pois, à medida que os agregados vão diminuindo de tamanho e rigidez com o aumento de temperatura, vão tendo cada vez menos espaço livre no seu interior e a diminuição do volume por unidade de massa quando colapsam vai sendo cada vez menor. Entre 0°C e 4°C, este efeito de contracção é mais intenso que a expansão do líquido desagregado provocada trivitalmente pelo aquecimento, pelo que, por sobreposição dos dois efeitos, se nota uma diminuição do volume por unidade de massa quando a temperatura aumenta. A 4°C, os dois efeitos contrabalançam-se, e o volume por unidade de massa apresenta um mínimo. A temperaturas superiores a este valor, o efeito de expansão do líquido desagregado passa a prevalecer sobre o de "libertação de volume" provocado pelo colapso dos agregados, e

passa a observar-se aumento de volume por unidade de massa quando a temperatura aumenta. Como se vê, o modelo permite explicar cabalmente a variação da densidade da água com a temperatura, que, conforme se referiu no artigo anterior, tão fortes implicações tem na estabilidade térmica de oceanos e mares quando a temperatura ambiente desce para valores próximos ou abaixo de 0°C.

O modelo permite compreender também, por que é que o **calor específico da água é bastante elevado**: quando se faz o aquecimento de uma massa de água, além de energia para aumentar a energia cinética das moléculas desagregadas, como no aquecimento de qualquer líquido, é também necessária energia extra para romper as ligações de hidrogénio, que mantêm os agregados. Em consequência, o calor específico da água é mais elevado do que para líquidos comparáveis não estruturados.

Igualmente é fácil de compreender por que é que a **tensão superficial da água é elevada**: as ligações de hidrogénio entre as moléculas de água provocam a ocorrência de maior rigidez na película superficial da água do que para substâncias semelhantes e dificultam a penetração através dessa película. Muitos insectos leves andam sem quaisquer problemas de estabilidade sobre a superfície da água de rios e lagos, justamente porque a relativa rigidez da película superficial da água é suficiente para suportar o seu peso.

CONCLUSÕES

As propriedades raras da água decorrem das suas propriedades estruturais, que são muito vincadamente determinadas pelas ligações

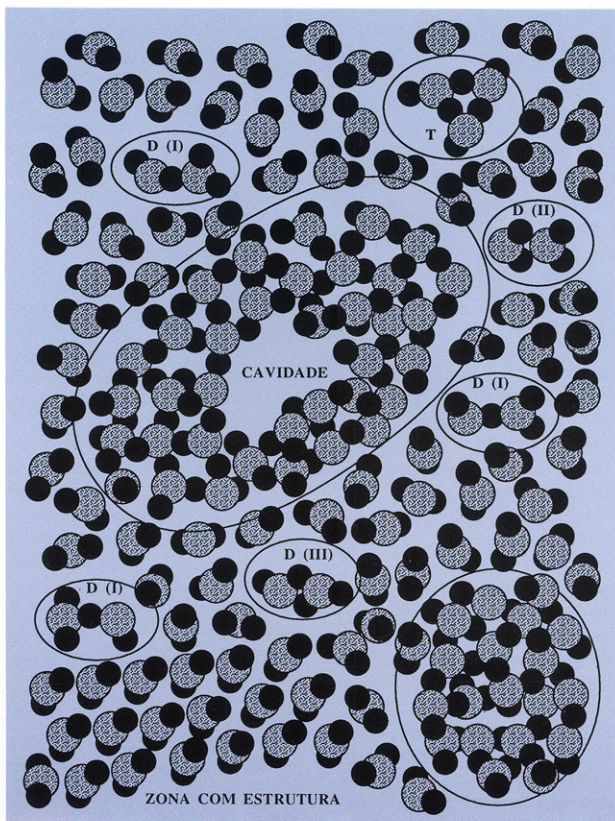


Fig. 6 - Estrutura da água: a par de grandes agregados de tamanho variável, existem moléculas desagregadas e pequenos agregados (dímeros, D, trímeros, T, etc) e mesmo as moléculas desagregadas adquirem uma certa estrutura (canto inferior esquerdo).

de hidrogénio, já que estas ligações ocorrem de uma forma muito característica quer no gelo quer na água líquida. As ligações de hidrogénio, embora não sejam muito fortes, são responsáveis (porque ocorrem em grande número) não só pela estabilidade anormal do gelo como sólido molecular, como também pela forte agregação que existe entre as moléculas de água no estado líquido. A especificidade das ligações de hidrogénio que lhe confere tão grande importância no caso da água, resulta da molécula de água conter dois átomos de hidrogénio e igual número de dupletos não compartilhados no átomo de oxigénio, relação óptima para se constituir uma estrutura tridimensional estabilizada por uma acção cooperativa global das ligações de hidrogénio. Uma grande parte das propriedades raras evidenciadas pela água, que tanta influência têm nas características de meio ambiente da Terra e na

manutenção da vida, têm como causa última, afinal, a ocorrência de ligação de hidrogénio.

SUGESTÕES PARA LEITURA SUPLEMENTAR

- D. Eisenberg e W. Kaizmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford, U.K., 1969
 F. Franks, "Water", Royal Society of Chemistry, U.K., 1983
 H. S. Frank, "The Structure of Ordinary Water", Science, 169, 635 (1970)
 F. H. Stillinger, "Water Revisited", Science, 209, 451 (1980)
 M. C. R. Symons, "Liquid Water: The Story Unfolds", Chem. Brit., 25, 491 (1989)