



### Aprendendo com as esquisitices da água (Learning from the water's weirdness)

Marcia C. Barbosa\*

*Instituto de Física, Univeridade Federal do Rio Grande do Sul,  
Caixa Postal 15051, 91501-570, Porto Alegre, RS, Brazil.*

Neste artigo iremos discutir alguns comportamentos pouco usuais da água. Iremos mostrar igualmente como estas anomalias não somente são importantes para a manutenção da vida como podem ser usadas para resolver o problema de falta de água potável.

Palavras-chave: Anomalias da água; problema da falta de água.

In this article we discuss some unusual behavior of water. We show how such anomalies are not only important for the maintenance of life, but are also a key element to be used for solving the lack of fresh water problem.

Key words: water anomalies; lack of fresh water problem.

#### I. INTRODUÇÃO

A água é um líquido fascinante. Um material que ocupa 2/3 da superfície do nosso planeta e 70% do nosso corpo é seguramente muito importante. Apesar de abundante a quantidade de água doce no planeta corresponde a somente 2,5% do volume total de água. Hoje uma em cada seis pessoas sofre com escassez de água e no ano de 2025 uma em cada duas pessoas irão sofrer de “stress” hídrico [1]. Obviamente este problema preocupa. Uma estratégia para resolvê-lo é compreender o comportamento da água e através de suas propriedades buscar maneiras econômicas de obter mais água potável.

Mas que propriedades são estas? Dada a sua abundância e simplicidade, muitos subestimam a água. Isto é um erro. A água, apesar de ser uma molécula simples, tem 72 anomalias; ou seja, 72 comportamentos em que ela atua de maneira diferente dos demais materiais [2]. Mas o que há de tão especial na água para gerar estas anomalias? A água é formada por uma molécula de oxigênio e duas de hidrogênio. O oxigênio tem oito prótons e oito elétrons. Estes oito elétrons se distribuem em dois níveis energéticos: um com dois elétrons e outro com seis. Este último nível comporta, no entanto, oito elétrons. Para completar a banda de valência, o oxigênio precisa encontrar um material com o qual compartilhe dois elétrons. O hidrogênio tem somente um elétron, portanto para completar a camada de dois elétrons precisa

encontrar um outro material que compartilhe com ele um elétron. A ligação covalente é este compartilhamento de elétrons entre cada um dos dois hidrogênios e o oxigênio. A água possui, portanto, duas ligações covalentes.

Cada uma destas ligações covalentes entre um hidrogênio e o oxigênio envolve uma energia aproximada de 492,2148  $kJ/mol$  (1 mol é equivalente a  $3 \times 10^{23}$  moléculas) [3]. As duas ligações covalentes da água apresentam duas propriedades interessantes: essas duas ligações não se posicionam linearmente como no caso da maioria dos materiais, mas formam um ângulo de  $104^\circ$  como se apontassem para os vértices de um tetraedro, como ilustrado na figura 1. O oxigênio, por ter mais prótons que o hidrogênio, atrai mais os elétrons compartilhados. A combinação destes dois fenômenos, ângulo entre as ligações e eletronegatividade do oxigênio, faz com que a água seja uma molécula polarizada como mostra a figura 2. A molécula de água torna-se um dipolo que atrai outras moléculas de água formando ligações denominadas de ligações de hidrogênio. Cada ligação de hidrogênio tem uma energia de aproximadamente 23,3  $kJ/mol$  [4] o que é muito menor que a ligação covalente, mas cinco vezes maior que a energia térmica a  $25^\circ C$ . Cada molécula de água pode formar até quatro ligações em uma estrutura tetraédrica como ilustrada na figura 3. A ligação somente se forma se as moléculas estiverem a uma distância de 2,82 Å e ângulo de aproximadamente  $109^\circ$  conforme a figura.

O que podemos fazer com a informação de que água é um líquido diferente? Nesta artigo iremos discutir as anomalias na densidade, difusão e do fluxo. Estas anomalia-

---

\* marcia.barbosa@ufrgs.br

lias serão usadas não somente para explicar como a água está relacionada com a manutenção da vida na terra, mas igualmente para propor novas estratégias para obter água limpa.

O restante do artigo segue da seguinte forma. As anomalias da densidade e da difusão serão explicitadas no capítulo 2. No capítulo 3 iremos mostrar como é possível usar uma anomalia como para encontrar novas estratégias para limpar a água.

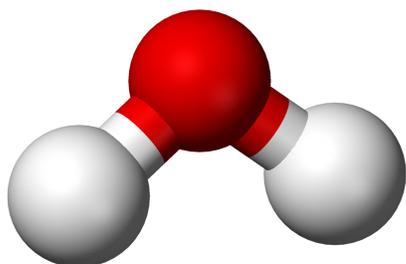


Figura 1: Ilustração da molécula de água mostrando a ligação covalente em V [5].

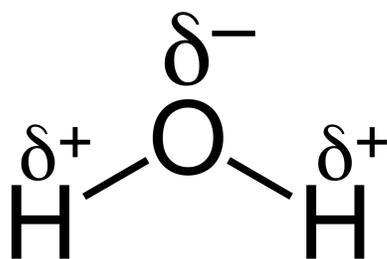


Figura 2: Ilustração da polarização da molécula de água [6].

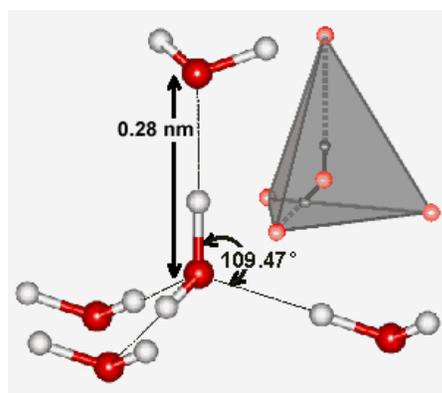


Figura 3: Ilustração com moléculas de água com quatro ligações de hidrogênio formando uma estrutura tetraédrica [7].

## II. AS ANOMALIAS: DENSIDADE E DIFUSÃO

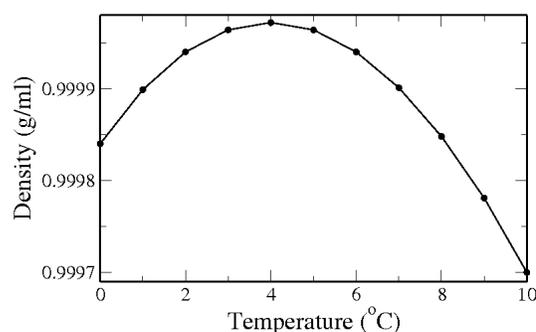


Figura 4: Densidade versus temperatura a 1 atm de pressão mostrando máximo na densidade [8].

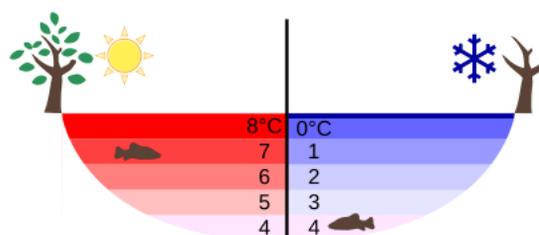


Figura 5: Ilustração do que ocorre nos rios com a água a 4°C no fundo por ter maior densidade [9].

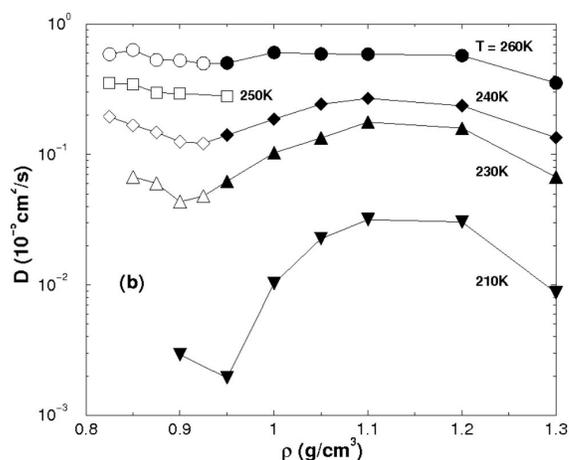


Figura 6: Coeficiente de difusão versus densidade para diferentes temperaturas, mostrando o máximo e o mínimo na difusão para diversas temperaturas [11].

A maioria dos materiais contraem ao serem resfriados. A água se comporta como um líquido normal, se contraindo com a diminuição da temperatura, em condições atmosféricas somente para  $T > 4^{\circ}C$ . Para valores menores de temperatura, a água se expande com a diminuição da temperatura o que é contraintuitivo. A densidade da

água tem, portanto, um máximo a  $T = 4^{\circ}\text{C}$  e  $1\text{ atm}$  como mostra a figura 4 [8].

Uma consequência desse máximo na densidade é que água a  $0^{\circ}\text{C}$  flutua em água a  $4^{\circ}\text{C}$ . Como gelo tem uma densidade ainda menor que água a  $0^{\circ}\text{C}$ , gelo flutua em água a  $0^{\circ}\text{C}$  que flutua em água a  $4^{\circ}\text{C}$  o que é surpreendente, pois na maioria dos materiais a fase sólida afunda na fase líquida. Esta estruturação tem uma consequência importante. O congelamento da água em rios e lagos em regiões de temperaturas negativas ocorre da superfície para o fundo o que permite a sobrevivência de peixes e plantas no fundo dos rios e lagos onde a água está  $4^{\circ}\text{C}$  como ilustrado no Figura 5.

Qual o mecanismo da anomalia na densidade? As ligações de hidrogênio ocorrem se as moléculas de água estiverem aproximadamente a  $0,28\text{ nm}(2,8\text{Å})$  de distância e um ângulo aproximado de  $109^{\circ}$  ilustrados na figura 3. A água tende a se estruturar formando agrupamentos de moléculas conectadas por ligações de hidrogênio. A baixas pressões e baixas temperaturas isto dá origem a uma estrutura aberta, de baixa densidade. A altas pressões e baixas temperaturas surge uma estrutura mais compacta, mais densa onde as ligações de hidrogênio estão distorcidas. A água líquida a temperaturas mais elevadas é uma mistura destes dois tipos de aglomerados: abertos e fechados. A  $1\text{ atm}$  e baixas temperaturas  $T \approx 0^{\circ}\text{C}$  as estruturas abertas dominam. A medida que a temperatura aumenta a competição entre a energia que favorece estruturas abertas e entropia que favorece a mistura dos dois tipos de aglomerados leva a um aumento do número de aglomerados fechados aumentando a densidade até o seu máximo em  $T = 4^{\circ}\text{C}$ . Para temperaturas ainda mais elevadas as ligações de hidrogênio se rompem diminuindo a densidade novamente.

Além da anomalia na densidade, a água tem 71 outras anomalias tais como alto valor da capacidade térmica e baixo valor da compressibilidade que aumentam significativamente para temperaturas muito baixas.

O alto valor da capacidade calorífica da água significa que é necessário dar muito calor para a água aumentar a temperatura em  $1^{\circ}\text{C}$  e uma subtração grande de calor para baixar em  $1^{\circ}\text{C}$ . Isto fica claro ao compararmos o que ocorre ao expormos ao sol a água e outro material como, por exemplo, a areia. Observa-se um aumento de temperatura mais significativo na areia do que na água. À noite, com a retirada de calor, a temperatura da areia diminui mais expressivamente do que a da água. A alta capacidade calorífica da água se explica, pois parte da energia dada à água é usada para romper as ligações de hidrogênio e não para aumentar a temperatura.

A compressibilidade, por sua vez, mede a reposta em termos de volume de uma pressão exercida sobre o sistema. No caso da água a compressibilidade é muito baixa, ou seja, é necessário exercer uma pressão muito alta para que a água varie seu volume. Neste sentido, a água é um líquido quase incompressível. Isto novamente se deve a alta conectividade da água em decorrência das ligações de hidrogênio.

A água não é somente anômala em suas propriedades termodinâmicas. As moléculas de água se movem de maneira estranha. As moléculas da maioria dos materiais se movem mais devagar, quando a densidade aumenta. A mobilidade, em geral, é proporcional ao espaço disponível e com a maior densidade este espaço diminui e as partículas se movem mais devagar. Por isso, as pessoas se movem mais depressa em um metrô vazio do que em um cheio, os carros se movimentam mais velozmente fora do horário de pico. A água, no entanto, faz algo extraordinário. As moléculas se movem mais depressa quanto mais partículas houver no sistema [10, 11] como ilustrado na Figura 6. Este fenômeno é conhecido como anomalia na difusão e ocorre para uma região de temperaturas e pressões que coincide com a região de anomalia na densidade.

Como explicar a anomalia na difusão? As moléculas de água ao se moverem procuram preservar as quatro ligações de hidrogênio. Como as ligações de hidrogênio só se formam se as partículas estiverem próximas, as moléculas se movem rompendo e formando ligações o que é mais fácil se as partículas estiverem formando os aglomerados mais densos explicitados acima. Assim, a medida que o número de aglomerados densos aumenta, ao aumentar a densidade, aumenta a difusão. Como os ângulos das ligações são específicos as moléculas não somente andam rapidamente como rodam rapidamente [12] a medida que a densidade aumenta. As moléculas de água dançam uma espécie balé em que enquanto uma molécula se move translacionalmente de forma rápida, suas vizinhas rodam agilmente [13]. A água se move como as pessoas em um salão de baile de carnaval. Apesar de cheio, todos se movem rapidamente em um movimento desordenado, mas localmente correlacionado.

### III. SUPERFLUXO DE ÁGUA

Um dos grandes problemas que enfrentamos é a falta de água limpa. Cerca de 70% da água consumida não é para nosso uso pessoal, mas é usada na produção de comida pela agricultura. Hoje com uma população de sete bilhões de habitante já sofremos de escasses de água. No ano de 2025 teremos oito bilhões para jantar. O que podemos fazer para produzir água e consequentemente comida para esta população?

Uma das estratégias é desalinizar a água do mar. Atualmente os países do Golfo e alguns locais na Califórnia já usam métodos de desalinização. O mais comum, usado no Golfo, é evaporar a água do oceano e depois condensá-la novamente. Outro método, usado na Califórnia, é usar filtros impermeáveis ao sal e a material orgânico por onde a água possa passar. Enquanto a evaporação tem custos energéticos elevados, a filtragem é pouco eficiente. Os dois processos enfrentam um problema fundamental. As tecnologias para melhorar a sua eficiência já estão muito próximas do limite termodinâmico o que implica que dificilmente ficarão mais baratos.

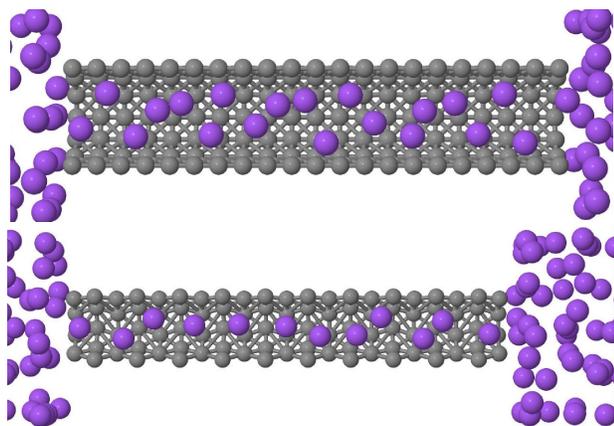


Figura 7: (A) Nanotubo em uma configuração onde não ocorre o superfluxo. Nota-se a forma de mais de uma fila. (B) Nanotubo em fila simples na configuração de superfluxo [19].

Urge buscar por processos que usem um fenômeno físico novo e que possa ter uma eficiência melhor que a evaporação e a filtragem usuais.

Recentemente descobriu-se que a água, quando confinada em tubos muito pequenos de diâmetro de menos de dois nanômetros, flui com uma velocidade de até mil vezes maior do que a prevista pela hidrodinâmica [14–19].

A água, ao se diminuir o diâmetro do tubo, passa por uma transição entre um fluxo desordenado e um fluxo em uma única fila como o ilustrado na figura 7. Esta organização permite um aumento da velocidade como mostra a figura 8. Esta alta velocidade de fluxo se assemelha à obtida quando um tubo de papel desliza dentro de outro tubo sem nenhum atrito. Este fenômeno ainda não está completamente compreendido.

Diferentemente da água, o sal não entra com facilidade em tubos ou superfícies confinantes [20]. A razão é que ao entrar no tubo os íons de sal são obrigados a perder a capa de água (camada de hidratação) que os reveste.

O sistema iônico para entrar em um tubo enfrenta, portanto, uma descontinuidade dielétrica elevada. Na natureza, o transporte de íons, por exemplo nos canais de sódio e potássio do nosso corpo, só é possível com um alto custo energético e via a introdução de uma carga no centro de um canal de transporte iônico.

Usando este alto fluxo de água e repulsão de sal nos nanotubos, recentemente foi proposto que nanotubos poderia ser uma estratégia interessante para dessalinizar a água; e já existem protótipos de filtros. Obviamente muito ainda há o que se explorar neste tema, analisando tipo, comprimento, diâmetro do nanotubo. Além disso, há efeitos como atrito, cargas e viscosidade que precisam ser melhor compreendidos para que o uso de filtros de nanotubo se torne uma solução de larga escala para o problema da falta de água no planeta.

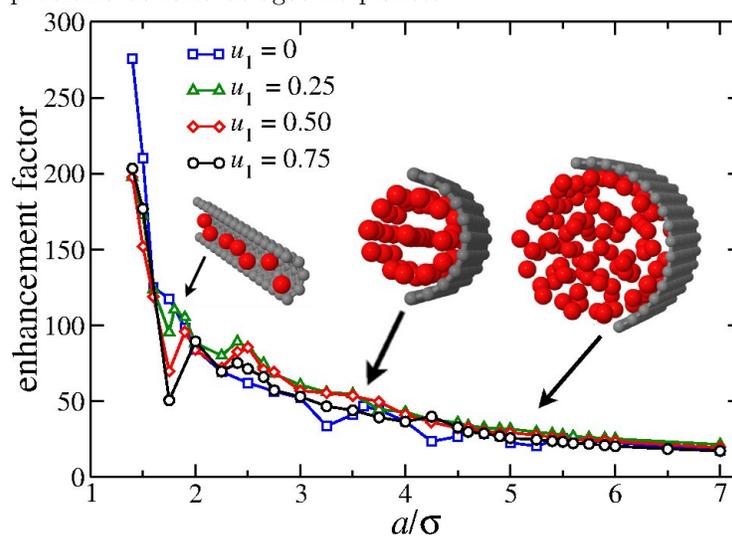


Figura 8: Superfluxo da água versus raio do nanotubo. As figuras ilustram a transição entre fluxo em camadas para fluxo em uma única camada [19].

- [1] United Nations, Water Scarcity, <http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>, visitado em Abril de 2015.
- [2] M. Chaplin, Seventh-two Anomalies of Water, <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, visitado em Abril de 2015.
- [3] P. Maksyutenko, T. R. Rizzo, and O. V. Boyarkin, *J. Chem. Phys.* **125**, 181101 (2006).
- [4] S. J. Suresh and V. M. Naik, *J. Chem. Phys.* **113**, 9727 (2000).
- [5] Ben Mills, Water 3D-balls, Creative Commons Attribution/Share-Alike License, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water-3D-balls.png>
- [6] Jü, H2O Polarization V.1 (talk- contris), Cre-

- ative Commons Attribution/Share-Alike License, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O-Polarization-V.1.svg>
- [7] Martin Chaplin, The tetrahedral configuration of water molecules due to hydrogen bonding, Creative Commons Attribution/Share-Alike License, [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetrahedral\\_hydrogen\\_bonding\\_in\\_water.gif](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetrahedral_hydrogen_bonding_in_water.gif)
- [8] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97 (1975).
- [9] Klaus-Dieter Keller, Anomalous expansion of water Summer Winter, Creative Commons [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anomalous\\_expansion\\_of\\_watersummerwinter.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anomalous_expansion_of_watersummerwinter.svg)
- [10] C. A. Angell, E. D. Finch, E. D. and P. Bach, *J. Chem. Phys.* **65**, 3065 (1976).

- [11] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, H. E. and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **115**, 344 (2001).
- [12] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. M. C. Barbosa, H. E. Stanley, *J. Mol. Liq.* **101**, 159 (2002).
- [13] M.G. Mazza, N. Giovambattista, H.E. Stanley, F.W. Starr, *Phys. Rev.* **76**, 31203 (2007)
- [14] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B. J. Hinds, *Nature* **438**, 4 (2005).
- [15] J. K. Holt, H. G. Park, Y. M. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, and O. Bakajin, *Science* **312**, 1034 (2006).
- [16] M. Whitby, L. Cagnon, and M. T. and N. Quirke, *Nanoletters* **8**, 2632 (2008).
- [17] X. Qin, Q. Yuan, Y. Zhao, S. Xie, and Z. Liu, *Nanoletters* **11**, 2173 (2011).
- [18] G. Hummer, J. C. Rasaiah and J. P. Noworytra, *Nature* **414**, 188 (2001).
- [19] J. R. Bordin, A. Diehl and M. C. Barbosa *J. Phys. Chem. B* **117**, 7047 (2013).
- [20] J. R. Bordin, A. Diehl, M. C. Barbosa and Y. Levin, *Phys. Rev. E* **85**, 031914 (2012).