UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MARIA REJANE MOREIRA

Estudo dielétrico da interação da água com substâncias hidrofílicas
em baixas temperaturas

São Carlos
2014

MARIA REJANE MOREIRA

Estudo dielétrico da interação da água com substâncias hidrofílicas
em baixas temperaturas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Moreira, Maria Rejane

Estudo dielétrico da interação da água com
substâncias hidrofílicas em baixas temperaturas /
Maria Rejane Moreira; orientador Milton Ferreira de
Souza - versão corrigida -- São Carlos, 2014.
115 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Substâncias hidrofílicas. 2. Água confinada. 3.
Ligações de hidrogênio. 4. Espectroscopia de
impedância. I. Ferreira de Souza, Milton, orient.
II. Título.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza pela orientação desde sempre, pelas oportunidades e confiança depositada e pelos princípios que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo pela paciência e pelo tempo concedido e por estar sempre disposto a ajudar.

Aos amigos do laboratório, Pedro R., Wellington K., Jeison T. e Conceição pelas boas conversas, pela ajuda e pelo apoio.

Ao pessoal do Serviço de Pós-Graduação: Silvio, Ricardo e Patrícia pelo ótimo serviço prestado e pela boa vontade desde o mestrado.

À Cristina, da biblioteca do IFSC, pela paciência e por toda a ajuda na formatação da tese.

Aos amigos todos que me animaram, consolaram e ofereceram apoio e ajuda quando eu precisei: Filipi S., Mariane A., Fabio A., Juliana V. e Juliana C., Márcio Sabino, Renata B.

Aos amigos de ontem e aos de hoje.

Meu agradecimento especial à minha mãe, Nilma, meu pai, José, à Marly e ao Marcos, pelo suporte incondicional, pela confiança, pelo carinho e incentivo.

Ao Celso e à Júlia, com todo o meu amor.

Ao CNPq pelo apoio financeiro no começo do doutorado.

Agradeço a Deus por todas as portas que se abriram.

“Feito é melhor do que perfeito. Mirar a perfeição causa frustração, no melhor cenário, e paralisa, no pior.”

Sheryl Sandberg - COO - Facebook

RESUMO

MOREIRA, M. R. **Estudo dielétrico da interação da água com substâncias hidrofílicas em baixas temperaturas**. 2014. 115p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O propósito deste trabalho é aumentar o conhecimento existente sobre as interações dielétricas da água confinada em materiais hidrofílicos, no regime de baixas temperaturas. Os materiais hidrofílicos (sílica gel, gesso, colágeno e álcool polivinílico - PVA) foram analisados com os recursos disponíveis na técnica de Espectroscopia de Impedância – permissividade dielétrica e impedância elétrica. Como objetivo específico procurou-se estabelecer experimentalmente o papel das ligações hidrogênio nos processos de condução observados na água confinada e verificar a existência da transição dinâmica da água super-resfriada em $T = -45^{\circ}\text{C}$ (228K). As substâncias examinadas possuem redes ou cadeias moleculares, com grupos polares superficiais capazes de se ligarem às moléculas de água por meio de ligações hidrogênio. Em espaços restritos de natureza hidrofílica, a água pode ser super-resfriada além do ponto de nucleação homogênea, permanecendo líquida para temperaturas inferiores a 0°C . O entendimento de sistemas envolvendo materiais hidrofílicos – tais como sólidos, géis e macromoléculas – e a água, contribui para o desenvolvimento de novos materiais e para o entendimento dos sistemas vivos. De acordo com os resultados obtidos a condução dos íons na água confinada se dá por meio da rede formada, via ligações hidrogênio, entre as moléculas de água e a cadeia dos materiais. O espectro elétrico dos materiais estudados exhibe dois processos de condução, comuns a todas as substâncias. O primeiro, é influenciado pelo nível de hidratação das amostras e está relacionado as moléculas de água distantes das superfícies. O segundo, é próprio da água confinada e possui tempos de relaxação elétricos com transições observadas em -60°C (210K) na sílica gel, e -45°C nos outros materiais. Também constatou-se que o tamanho da cadeia polimérica do PVA altera a dinâmica do confinamento de água: cadeias de menor peso molecular não são capazes de gerar sítios que propiciem o confinamento da água.

Palavras-chave: Substâncias hidrofílicas. Água confinada. Ligações hidrogênio. Espectroscopia de Impedância.

ABSTRACT

MOREIRA, M. R. **Dielectric study of water near hydrophilic surfaces at low temperatures.** 2014. 115p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

This work aims to increase the existing knowledge on the dielectric interactions of water confined in hydrophilic materials at low temperatures. The hydrophilic materials (silica gel, gypsum, collagen and polyvinyl alcohol - PVA) were studied with the available functions of Impedance Spectroscopy - dielectric permittivity and electrical impedance. The specific goal of this thesis is to establish the role of hydrogen bonds in the conduction processes observed in confined water and to verify the existence of the supercooled water dynamic crossover at $T = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (228K). The chosen substances have molecular chains or networks with polar surface groups connected to water molecules through hydrogen bonds. When confined in small geometries, water does not crystallize and can be supercooled below its homogeneous nucleation temperature. This allows the indirect investigation of supercooled confined water. The studies of systems involving hydrophilic materials - such as solids, gels and macromolecules - and water, contributes to the development of new materials and to the understanding of living systems. This study demonstrated that the conduction in the confined water occurs through the network formed by hydrogen bonds between water molecules and the chain materials. The impedance spectra of all material exhibits two conduction processes common to all the analyzed samples. While the level of hydration of the samples can influence the process of higher frequencies, the one found in lower frequencies is independent of the amount of water in the samples. The first was associated to bulk water molecules and the second is related to confined water and show the expected dynamic crossover. In addition, the size of the PVA polymeric chain alters the dynamics of water: lower molecular weight polymers are not capable of displaying the supercooled dynamic crossover.

Keywords: Hydrophilic molecules. Confined water. Hydrogen bonds. Impedance spectroscopy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVA	Álcool polivinílico
LDA	Low Density Amorphous
HAD	High Density Amorphous
QENS	Quasielastic Neutron Scattering
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
MCM	Sílica mesoporosa: Mobil Crystalline Materials
VTF	Vogel –Tammann – Fulcher
DH	Gesso di-hidrato
HH	Gesso hemidrato
EI	Espectroscopia de Impedância
CPE	Constant phase elemento
TEOS	Tetraortosílicato de etila
LMA	Largura a meia altura

LISTA DE SÍMBOLOS

τ	Tempo de relaxação
D	Variável relacionada à fragilidade do líquido, equação VTF
T_o	Temperatura de transição vítrea
E_a	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
ω	Frequência angular
Z^*	Impedância elétrica
Z'	Resistência
Z''	Reatância
ϵ^*	Permissividade complexa
ϵ'	Permissividade relativa
ϵ''	Perda dielétrica
$\Delta\epsilon$	Força dielétrica
R	Resistência
C	Capacitância
ω_o	Frequência máxima
κ	Constante de Boltzmann
M_w	Molecular weight (peso molecular)
τ_ϵ	Tempo de relaxação dielétrico – permissividade dielétrica
τ_Z	Tempo de relaxação elétrico – impedância elétrica
α	Parâmetro de largura na equação de Havriliak-Negami
f	Frequência
T_s	Temperatura de singularidade
T_2	Tempo de relaxação transversal

SUMÁRIO

1 Introdução	21
2 Água	25
2.1 Ligação hidrogênio	25
2.2 Diagrama de fases e anomalias da água	26
2.3 Água confinada	29
2.4 Águas em sistemas confinados	31
2.4.1 Sílica gel	32
2.4.2 Gesso	35
2.4.3 Proteínas	38
2.4.4 Álcool polivinílico (PVA)	41
3 Espectroscopia de impedância	45
3.1 Impedância e permissividade elétrica	45
3.2 Circuitos equivalentes	47
3.3 Tempo de relaxação e dependência da temperatura	49
3.3.1 Dependência de Arrhenius	50
3.3.2 VFT	51
4. Materiais e Métodos	53
4.1 Preparo das amostras	53
4.1.1 Sílica gel	53
4.1.2 Gesso	54
4.1.3 Colágeno	55
4.1.4 Álcool polivinílico (PVA)	56
4.2 Medidas elétricas	57

4.3 Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN)	58
5 Resultados.....	59
5.1 Medidas dielétricas – Gelo.....	59
5.2 Sílica gel	62
5.2.1 Impedância e permissividade da sílica gel.....	63
5.2.2 Espectros de impedância e permissividade de amostras de sílica gel com diferentes porcentagens de água	69
5.2.3 Espectros de impedância e permissividade de amostras de sílica gel dopadas com substâncias que interferem nas ligações hidrogênio	73
5.3.4 Ressonância magnética.....	76
5.3.5 Discussão	78
5.4 Gesso	79
5.5 Colágeno	85
5.6 Álcool polivinílico (PVA)	91
6 Conclusão	99
Referências.....	103

1 Introdução

No século XVI, Paracelsus escreveu que a “água é a matriz do mundo e de todas as suas criaturas”¹ evidenciando que há tempos o comportamento da água intriga e estimula o interesse e o trabalho de muitos pesquisadores de diferentes áreas de conhecimento.

A água é o único líquido inorgânico espontaneamente observado na natureza e a única substância naturalmente encontrada nas fases sólida, líquida e gasosa. Quimicamente, a água é o solvente mais comum, sendo um reagente importante e o produto final da reação ácido-base. Também é a personagem principal para a biologia e a vida, como atualmente conhecida, não poderia existir sem ela. A molécula de água é a segunda mais abundante do planeta, atrás apenas de H_2 . A meteorologia, como ciência é amplamente baseada no rastreamento e na predição do movimento da água e o congelamento e derretimento das calotas de gelo polar são de extrema importância para entender o aquecimento global.

Na geologia, é necessário compreender o movimento da água através do solo, nos rios e cursos de água. A água é a principal fonte de erosão e o efeito do fluxo de água através de rachaduras nas rochas é importante para várias linhas de pesquisa. Nessa escala, o estudo das propriedades microscópicas da água se torna especialmente relevante. Os campos de microfluidos e nanofluidos estão florescendo² e podem levar a muitas aplicações práticas em microeletrônica, células de combustível, processos farmacêuticos, entre outros³⁻⁵. Dessa forma, a água confinada em geometrias tão pequenas é um tópico próspero de pesquisa.

Embora a água líquida seja muito comum e importante na vida cotidiana, ela tem um amplo número de propriedades anômalas que a diferenciam dos outros líquidos⁶⁻⁸. Uma das suas propriedades atípicas mais conhecidas é a fase cristalina ser menos densa que a líquida para uma vasta gama de pressões. Ordinariamente, a natureza desordenada da fase líquida faz com que as moléculas tenham menos vizinhos próximos que a fase sólida, de cristais ordenados. Entretanto, na estrutura tetraédrica do gelo hexagonal, cada molécula tem apenas quatro vizinhas próximas, menos do que o encontrado na estrutura líquida. Vizinhas próximas são expulsas durante a cristalização, levando a diminuição da densidade.

O fato de a água ser um líquido em condições ambientes é, em si mesmo, inesperado. Por extrapolação dos pontos de ebulição dos hidretos mais pesados do grupo 6A, isto é, H_2Se , H_2Te , etc., o ponto de ebulição da água seria de aproximadamente 200K⁹. Uma extrapolação similar prediz que o ponto de fusão da água seria de cerca de 180K.

A energia de transporte também é atípica na água líquida, que tem a maior condutividade térmica de todos os líquidos conhecidos, com exceção dos metais líquidos¹⁰. Em condições estáveis, esse valor aumenta durante o aquecimento, quando é esperado que o aumento da desordem durante o aquecimento previna a transferência de energia.

Nas últimas décadas, a ideia de que a água é composta por uma estrutura organizacional maleável e complexa foi imposta como um fundamento irrefutável, mesmo sem que a compreensão das leis que regem o comportamento dessa estrutura organizacional tenha sido alcançada.

As moléculas de água são mantidas unidas por interações fortes chamadas de ligações hidrogênio. Entretanto, estão muito próximas de superfícies hidrofílicas tais como biomoléculas, materiais inorgânicos como vidro ou superfícies nas quais residem muitas cargas elétricas, experimentam uma perturbação em sua habilidade em formar ligações hidrogênio com outras moléculas de água e passam a sofrer a influência das superfícies próximas⁸. Vários autores¹¹⁻¹⁴ debatem até que ponto a água próxima às superfícies retém as propriedades da água livre e têm chegado a opiniões bastante distintas entre si e espera-se que este trabalho contribua para aumentar o conhecimento existente sobre o assunto.

O papel da água como matriz, no lugar de plano de fundo, é o tema central desta tese, a qual estuda a interação da água próxima às superfícies de sílica gel, colágeno, gesso e álcool polivinílico (PVA). Em todos esses tópicos, diferentes entre si, as mesmas dúvidas surgem: quão móvel ou imóvel é a água próxima da superfície? Qual o papel das ligações hidrogênio no comportamento da água confinada? É possível prever quais materiais terão água confinada em sua estrutura?

As medidas elétricas realizadas forneceram, entre outros parâmetros, a permissividade dielétrica e a impedância das amostras analisadas. A variável mais comum para estudar a água confinada é a permissividade dielétrica, mas nem sempre é possível separar a contribuição da matriz do material da contribuição da água.

Quando o material é caracterizado a partir da impedância, os mesmos processos são observados, porém sem a influência direta da matriz do material.

Os materiais selecionados para a análise foram: a sílica gel, o gesso, o colágeno e o polivinil álcool. Todos eles têm características fortemente influenciadas pela presença da água e são importantes em seus campos de aplicação. A sílica gel (estudada com mais profundidade), o colágeno e o álcool polivinílico foram escolhidos porque apesar da vasta literatura existente, não existe consenso sobre como a água se comporta quando confinada em suas estruturas. O gesso possui características marcantes, descobertas nos últimos anos neste Laboratório de Ciência dos Materiais, que justificaram sua escolha.

Foi possível, para a maior parte das substâncias examinadas, fazer a correlação entre os processos observados tanto no espectro dielétrico (permissividade) quanto no elétrico (impedância). Dos materiais estudados, o colágeno, o gesso e o álcool polivinílico de alta densidade exibiram a singularidade característica da água em $T = 228\text{K}$ (-45°C). Entretanto, a sílica gel apresentou uma singularidade em $T = 213\text{K}$ (-60°C).

Esta tese está organizada da seguinte forma: o capítulo 2 discorre sobre as propriedades da água livre, da água confinada e sobre o estado da arte com respeito ao confinamento da água e o capítulo 3 apresenta a técnica utilizada para a caracterização elétrica/dielétrica dos materiais estudados. No capítulo 4, discutem-se a metodologia de preparo das amostras e a forma como os experimentos foram conduzidos. Já o capítulo 5 trata da apresentação e discussão dos resultados obtidos, enquanto o capítulo 6 traz as conclusões derivadas dos experimentos conduzidos e as perspectivas de trabalho futuro.

2 Água

2.1 Ligações hidrogênio

Muitas das propriedades únicas da água são derivadas de sua habilidade de formar ligações hidrogênio, quando um átomo de hidrogênio de uma molécula é intensamente atraído para o oxigênio de uma molécula próxima. Essas ligações são muito fortes, com energias de ligação de 23,3 kJ/mol^{9,15}, e contribuem para a alta coesão da água líquida. Para que um átomo de hidrogênio possa participar de uma ligação, é necessário que ele esteja corretamente situado entre dois átomos de oxigênio. Os dois átomos de hidrogênio da molécula de água estão situados aproximadamente a 104,5° um do outro na fase gasosa¹⁶, Figura 01, próximo do ângulo tetraédrico de 109,5°. Portanto, em seu estado fundamental, a molécula de água pode ser vista aproximadamente como um tetraedro, com o oxigênio no centro e um hidrogênio em dois vértices. Os outros dois vértices estão livres para serem ocupadas por átomos de hidrogênio de moléculas vizinhas, que podem se ligar com o oxigênio central. Esse arranjo tetraédrico satisfaz os requisitos de valência das moléculas envolvidas e é a estrutura do gelo tipo I.

Figura 01 – Ligações hidrogênio entre moléculas de água, traços pontilhados em azul. Vermelho = átomos de oxigênio. Branco = átomos de hidrogênio.

Fonte: LIQUID...¹⁷.

Ligações hidrogênio são cooperativas e a formação de uma única ligação leva à polarização posterior dos átomos envolvidos^{8,18}. Como resultado, ligações sucessivas têm energia menor e são formadas mais facilmente¹⁹.

O tempo de vida médio de uma ligação hidrogênio é de cerca de 1-20 picossegundos²⁰ de tal forma que sua concentração permanece constante em um determinado volume de água. Estudos prévios em sistemas confinados mostraram que o tempo de relaxação das ligações hidrogênio em micelas é maior que o da água livre²¹. Para água confinada no interior de nano tubos de carbono, o tempo de vida pode ser maior²² ou menor²³ do que o observado na água livre, dependendo das condições do sistema.

2.2 Diagrama de fases e anomalias da água

Como forma de otimizar suas ligações hidrogênio, as moléculas de água se arranjam em tetrâmeros, como ilustra a Figura 02. Em pressões e temperaturas mais altas, as ligações hidrogênio são quebradas, o que permite a aproximação de dois tetrâmeros e a consequente formação de uma estrutura mais densa, como mostra a estrutura A da Figura 02. Já para pressões e temperaturas mais baixas, a formação de ligações hidrogênio entre os tetrâmeros é facilitada, resultando em um arranjo octaédrico menos denso, como ilustra a estrutura B da Figura 02.

Figura 02 – Arranjos octaédricos das estruturas que as moléculas de água podem formar. A maior aproximação dos tetrâmeros resulta na estrutura A, que é mais densa, enquanto a formação de ligações hidrogênio resulta na estrutura B, menos densa.

Fonte: WATER...⁶

Observa-se que à pressão ambiente fixa, quando a temperatura do sistema aumenta, a densidade da água também aumenta devido à quebra das ligações hidrogênio e depois volta a diminuir, apresentando um máximo em $T = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{8,24} (Figura

03). Essa anomalia na densidade distingue a água dos líquidos normais, nos quais o esperado é que a densidade diminua com o aumento da temperatura à pressão fixa, sem apresentar um valor máximo.

Figura 03 – Dependência da densidade água em função da temperatura para $p = 1\text{ atm}$.

Fonte: Adaptada de KELL²⁵.

A região do diagrama de fases da água, Figura 04, que mais gera interesse compreende uma transição hipotética entre dois líquidos²⁶⁻²⁸ um de baixa densidade, com estrutura mais aberta, com cadeia de ligações hidrogênio completamente desenvolvida, e outro com de alta densidade, com estrutura mais fechada e cadeia de ligações hidrogênio incompletamente desenvolvidas²⁹. Experimentalmente, foram observadas duas fases amorfas, uma de baixa densidade e outra de alta densidade³⁰, o que levou à hipótese da existência de duas fases líquidas. No final dessa transição líquido-líquido, há evidências teóricas da existência de um segundo ponto crítico, previsto por modelos de simulação computacional³¹⁻³³.

Figura 04 – Diagrama esquemático de fases P-T da água.

Fonte: Adaptada de DEBENEDETTI et al³⁴.

Uma das evidências da existência do segundo ponto crítico é a resposta das funções do sistema à pressão ambiente, como a compressibilidade isotérmica e o calor específico que apresentam um comportamento divergente próximo a $T = 228\text{K}$ (-45°C)³⁵⁻³⁶. Temperaturas abaixo de $T = 228\text{K}$ são inacessíveis experimentalmente, o que torna difícil identificar empiricamente se o ponto crítico e as duas fases líquidas realmente existem. Entretanto, a transição líquido-líquido foi observada para outros materiais, tais como o carbono³⁷⁻³⁸, sílica³⁹, silício⁴⁰ e fósforo⁴¹.

Ainda de acordo com a Figura 04, pode-se notar que, à pressão atmosférica, a água congela abaixo da temperatura de nucleação $T_H = 235\text{K}$ e os sólidos amorfos cristalizam acima de $T_X = 150\text{K}$ ⁴², tornando a região entre essas duas temperaturas experimentalmente inacessíveis. Só é possível estudar o comportamento da água nesses pontos indiretamente ou utilizando-se simulações numéricas, fazendo com que a região ficasse conhecida como *terra de ninguém* (*no man's land*). A Figura 05 exibe o mesmo diagrama visto de um ângulo diferente e enfatizando a região super-resfriada⁴³.

Além da *terra de ninguém*, na qual ocorre a transição líquido-líquido e o suposto ponto crítico, pode-se visualizar a transição entre as duas formas amorfas de água, a

de baixa densidade (LDA – low density amorphous) e a de alta densidade (HAD – high density amorphous), conforme referenciado nos parágrafos anteriores. Em $T_g = 136\text{K}$, ocorre uma transição entre água amorfa e água líquida altamente viscosa, havendo cristalização para $T > T_x$.

Figura 05 – Visão global do comportamento da água em diversas temperaturas.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.3 Água confinada

O confinamento da água em diversas geometrias tem sido proposto⁴⁴ como alternativa para o estudo da região em que a água não pode ser estudada diretamente. Uma interface sólida, por exemplo, é responsável pela distorção das ligações hidrogênio, enquanto que paredes confinantes hidrofóbicas diminuem o número médio dessas ligações por molécula, evitando a cristalização da água⁴⁵⁻⁴⁸. Somado a isso, há grande interesse em aplicações práticas, tais como o estudo da atividade enzimática de proteínas em sistemas biológicos e o entendimento da água confinada em minerais e meios porosos em sistemas geológicos⁴⁹⁻⁵⁰.

Sabe-se que o confinamento geométrico leva a modificações tanto nas propriedades estruturais⁵¹ quanto nas dinâmicas^{12,52} da água livre. No confinamento, a ordem tetraedral existente na água sofre uma redução com consequente distorção da rede de ligações hidrogênio. O confinamento também induz à estratificação na água e à formação de camadas distintas de água com características próximas à superfície e, longe dela, faz surgir uma dinâmica bimodal na “nano-piscina” de água⁵³. A primeira componente dessa dinâmica ocorre no regime de pico-segundos e é similar a observada na água livre. Entretanto, a segunda componente não existe na água líquida e ocorre na escala de centenas de milhares de picos segundos. Experimentos

posteriores⁵⁴⁻⁵⁵ mostraram uma relaxação mais lenta da água quando em contato com biomoléculas tais como proteínas.

Além disso, na última década, uma série de publicações indicou a possibilidade de extrair propriedades da água em baixas temperaturas a partir dos experimentos realizados com água confinada^{27,56-58}. O confinamento da água em poros com 2,5 nm (ou menos) abriu novas possibilidades de validar experimentalmente as simulações computacionais com água livre dentro da região de temperatura inacessível. Os resultados dos ensaios mostram que algo acontece cerca de 10K (228K) abaixo da temperatura de nucleação da água livre⁵⁹. Acredita-se que o fenômeno observado é resultado da presença de um ponto crítico líquido-líquido que surge ao cruzar a linha de Widom⁶⁰. Esta é uma extensão da linha de coexistência LDL-HDL na região monofásica do diagrama^{42-43,56,58}, conforme a Figura 04.

Os estudos mencionados no parágrafo anterior apresentaram vários resultados pioneiros na pesquisa da água. Particularmente, três fenômenos distintos são encontrados em experimentos sobre água confinada:

- a. Transição entre duas fases distintas de água caracterizada pelo desenvolvimento diferente da rede de ligações hidrogênio, observadas por medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, na sigla em inglês)⁶¹.
- b. Um mínimo de densidade em cerca de 210K (63°C), derivado da mudança induzida de temperatura no sinal de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS, na sigla em inglês)^{58,62,63}.
- c. Mudança brusca da dependência da relaxação característica das moléculas de água em função da temperatura, incluindo uma “transição fraca-forte” e a violação da relação de Stokes-Einstein, observada por diversas técnicas experimentais, tais como espalhamento quasielástico de nêutrons de alta resolução (QENS, na sigla em inglês)^{32,64-66} e ressonância magnética nuclear (RMN)⁵⁶, entre outros.

Todas as ocorrências listadas anteriormente são atribuídas à mesma região de temperatura de ~ 210K – 228K (-60°C a -45°C) em pressão atmosférica e os dados experimentais foram obtidos com água confinada em poros de aproximadamente 1,5 – 2,0 nm. A existência desses fenômenos é inquestionável, porém a conexão entre eles e as propriedades da água livre é debatida entre os cientistas. Alguns alegam que não há influência do confinamento nas propriedades da água além da estabilização da fase líquida em temperaturas muito baixas⁶⁷. Outros questionam essa afirmação, uma vez que confinar a água em poros tão pequenos, para prevenir o

congelamento, faz o líquido progressivamente ser menos livre e as interações entre ele e o substrato começam a influenciar sua estrutura, dinâmica e funções termodinâmicas⁶⁸⁻⁶⁹.

Os experimentos em água confinada levam a resultados que podem não ser aplicáveis em água não confinada⁷³. Koga et. al.⁷⁴ mostraram, através de simulações computacionais, que a água confinada em nano tubos de carbono pode congelar em formas ainda não vistas quando congelada de forma livre(sem restrições de confinamento), além de apresentar um ponto crítico sólido-líquido. Transições de fase sólido-líquido também possuem evidências experimentais para confinamentos em matrizes de nano poros⁷⁵.

O confinamento de água em paredes planas hidrofóbicas também tem sido foco de bastante estudo. Observou-se que paredes hidrofóbicas submersas em água apresentam evaporação⁷⁶⁻⁷⁷, porém, quando a água está confinada apenas na região entre as paredes, mudanças em sua estrutura e dinâmica foram reportadas. Com relação à estruturação de moléculas de água, as paredes são responsáveis pela formação de camadas, sendo que o número de camadas dependerá da separação entre as paredes⁷⁸⁻⁷⁹. Ainda, a estrutura da parede, que pode ser lisa ou rugosa, influencia na dinâmica das moléculas confinadas⁸⁰. Kumar et al.⁸¹ confinaram a água entre paredes lisas e hidrofóbicas separadas entre si por $d = 1,1$ nm. Essa separação entre as placas permite a estruturação das moléculas de água em duas ou três camadas e os autores observaram que a temperatura de máxima densidade se deslocou para regiões de temperaturas menores.

2.4 Matrizes de confinamento de água

De forma geral, sistemas hidrofílicos interagem intensamente com a água devido à preponderância de grupos funcionais hidroxilas. Em condições ambientes normais, a superfície desses materiais pode ter de uma até muitas camadas moleculares de água associadas a ela. As propriedades, tanto da água quanto dos materiais, podem ser influenciadas dependendo do grau de associação física ou química entre eles. As matrizes, ou sistemas de confinamento, mais utilizadas para estudar experimentalmente a água confinada são os nano tubos de carbono, sílica mesoporosa MCM-41 e sistemas biológicos (membranas e proteínas). A seguir, são

descritos os dados existentes na literatura com relação à água confinada nos materiais escolhidos neste trabalho.

2.4.1 Sílica gel

A forma de sílica mais utilizada para o confinamento de água é a sílica mesoporosa MCM-41 cujos poros têm diâmetros da ordem de ângstrons^{73,82}. Entretanto, também é comum utilizar vidro amorfo de sílica (vidro vycor)⁸³ e hidrogel de sílica⁸⁴⁻⁸⁵.

Liu et al^{33,70} estudaram a água confinada em nano poros de sílica MCM-41, através do método de espalhamento quasielástico de nêutrons (QENS) de alta resolução para análise do tempo de relação que está diretamente relacionado com a viscosidade do fluido. A Figura 06 ilustra o espectro medido para pressões de 800 bar e 1600 bar, indicando uma possível mudança de comportamento para $T = 220\text{K}$.

Figura 06 – Dados experimentais do espectro da água confinada em nano poros de sílica obtida com o método de espalhamento quasielástico de nêutrons.

Fonte: LIU et al.⁷⁰

A Figura 07 reproduz o tempo de relaxação translacional, obtido nos experimentos, em diferentes condições de temperatura e pressão e é possível notar a existência de dois comportamentos distintos.

Figura 07 – Dados experimentais para água confinada em nano poros de sílica mostrando a dependência do tempo de relaxação médio τ com a temperatura para diferentes pressões.

Fonte: CHANG et al.⁷¹

Primeiramente, uma lei Vogel –Tammann – Fulcher (VTF) é observada para temperaturas e densidades maiores, Equação (1):

$$\tau_T = \tau_1 \exp\left(\frac{DT_o}{T - T_o}\right) \quad (1)$$

Na equação anterior, D é uma medida da fragilidade do sistema e T_o é a temperatura de transição vítrea. Conforme a temperatura diminui, o tempo de relaxação também diminui e passa a exibir um comportamento do tipo Arrhenius, Equação (2):

$$\tau_T = \tau_1 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

em que E_A é a energia de ativação para o processo de relaxação e R é a constante universal dos gases. Isso evidencia uma transição dinâmica do tipo frágil-forte, ou seja, transição líquido-líquido, de alta densidade (frágil) para baixa densidade (forte) em temperaturas que variam de 216K-225K, dependendo da pressão. A definição de fraco e forte é derivada do comportamento de polímeros perto da transição vítrea: líquidos fortes são aqueles cuja estrutura forma redes tetraedrais e que manifestam a resistência a degradações estruturais por meio de pequenas mudanças em sua capacitividade térmica na temperatura vítrea ($C_p(\text{liq})/C_p(\text{vid}) \approx 1$); líquidos fracos não têm ligações direcionais, têm geralmente caráter iônico e apresentam grandes aumentos na capacitividade térmica na temperatura vítrea (60-80%)⁷².

Chen et al⁷³ realizaram experimentos de espalhamento de nêutrons quasielástico na água confinada em sílica mesoporosa MCM-41 com poros de diâmetro de 15 ângstrons e também identificaram um fenômeno de transição dinâmica ocorrendo em $T = 225\text{K}$ (-48°C).

Entretanto, experimentos conduzidos em baixas temperaturas de espalhamento de Raios-X⁸⁶ e espectroscopia dielétrica de banda larga^{85,87-88} com água confinada em sílica gel (hidrogel de sílica) mostraram que a distribuição da água dentro dos poros da sílica gel não é uniforme. Cammarata et al⁸⁶ estudaram o comportamento da permissividade dielétrica da sílica gel em função do nível de hidratação da amostra.

Figura 08 – (a) Representação em 3D da perda dielétrica (ϵ'') como função da frequência e da temperatura para uma amostra seca de sílica gel. (b) Representação de Arrhenius dos dois tempos de relaxação retratados em (a).

Fonte: CAMMARATA et al.⁸⁶

O tempo de relaxação dielétrico do processo de baixas frequências, Figura 08b, obedece à equação de VTF, típica de sistemas vítreos frágeis e de líquidos super-resfriados, cuja natureza cooperativa é realçada pelo confinamento. Essa relaxação é atribuída⁸⁵⁻⁸⁶ às moléculas de água que interagem fortemente com a matriz de sílica, conectando-se completamente por meio das ligações hidrogênio as outras moléculas de água e aos grupos SiO_2 , não relaxando cooperativamente. Entretanto, alguns autores⁸⁷ atribuem essa relaxação ao percolamento dos portadores de carga na superfície fractal que conectam os poros.

2.4.2 Gesso

O controle do processo de crescimento dos cristais de sulfato de cálcio hidratado, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso di-hidrato DH), permite a obtenção de cristais com as características adequadas para o desenvolvimento de fortes forças de adesão⁸⁹. Experimentos recentes mostraram que as propriedades mecânicas das peças de

gesso são determinadas pela adesão entre os seus cristais e que essa adesão se estabelece através de películas de água confinada.

Desenvolveu-se neste laboratório um novo processo⁹⁰ de obtenção de gesso de alto desempenho pela compressão do pó de gesso hemihidrato (HH) ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) com o mínimo necessário de água para ocorrer a reação química que o transformará em gesso di-hidrato. A compressão do pó úmido leva a água para os poros do material compactado, proporcionando as condições necessárias para o crescimento de cristais de gesso longos e perfeitos, chamados de *whiskers*, Figura 09. A formação de uma rede emaranhada de cristais gesso é possível pela forte adesão dos cristais por uma fina camada de água existente nas regiões de contato entre eles⁸⁹.

Figura 09 – Micrografia da região de fratura de uma plaqueta de gesso.

Fonte: SOUZA et al.⁹⁰

Medidas de resistência à flexão⁹¹ mostraram que a curva de resistência à flexão em função da temperatura das pastilhas de gesso possuía uma singularidade em -45°C (228K), conforme ilustra a Figura 10.

Figura 10 – Dependência com a temperatura da medida da resistência à flexão de plaquetas de gesso secas (preto) e úmidas (vermelho).

Fonte: KANNO⁹¹.

Acredita-se que a água confinada é a responsável pela adesão dos cristais de gesso, Figura 11, e que sua expansão em -45°C (228K) causou o rompimento das pastilhas secas.

Figura 51 – Desenho esquemático do confinamento da água entre dois cristais de gesso.

Fonte: KANNO⁹¹.

Os resultados de resistência à flexão apresentados na Figura 12 mostram o efeito da adição, na água de hidratação das pastilhas de gesso, de moléculas ou íons capazes de reduzir a concentração de ligações hidrogênio na água confinada⁹²⁻⁹³. O valor médio da resistência à flexão das pastilhas sem a introdução desses íons ou moléculas é de 25,0 MPa. Observou-se que a introdução de uma solução de dimetilformamida (DMFA) 0,1 mol/l causou uma drástica redução de 25 Mpa para 9 MPa. De forma menos drástica, o mesmo comportamento também pôde ser observado quando outras substâncias foram adicionadas.

Figura 62 – Efeito da adição de íons e moléculas orgânicas na água de hidratação do HH sobre a resistência mecânica.

Fonte: KANNO⁹¹.

Posteriormente, experimentos de RMN⁹⁴ confirmaram que parte da água líquida permanece confinada em pequenas regiões da amostra do gesso, mesmo depois de a amostra ser seca. Além disso, foi possível distinguir duas populações de água confinada para as amostras que sofreram compressão. Esse comportamento somado às mudanças observadas na distribuição de tempos de relaxação durante a reação de hidratação $\text{HH} \rightarrow \text{DH}$, levou os pesquisadores a concluir que os espaços de confinamento permitiram a formação de cristais de gesso com grandes áreas superficiais e que os cristais, em contato um com o outro, produzem regiões de forte adesão por nanocamadas de água.

2.4.3 Proteínas

É um fato conhecido que a água que está em contato próximo com as superfícies das proteínas não cristaliza em baixas temperaturas⁹⁵. Atribuíram-se à dinâmica das proteínas hidratadas em baixas frequências as relaxações α e β , típicas dos sistemas vítreos com os quais as biomoléculas se assemelham. Essas relaxações estão ligadas às transições observadas nas proteínas, próximas de 225K e de 200K⁹⁶⁻⁹⁸.

Experimentos recentes com QENS constataram que a água de hidratação exibia uma transição dinâmica em $T = 225 \text{ K}$ para três biomoléculas: proteína lisozima⁹⁷, DNA⁹⁹ e RNA¹⁰⁰, conforme ilustram as figuras a seguir:

Figura 73 – Tempos de relaxação extraídos dos espectros de QENS para amostras de (A) lisozima (B) DNA e (C) RNA.

Fonte: Adaptada de VOGEL⁹⁶; CHEN⁹⁷; SWENSON et al.⁹⁸

Entretanto, Swenson et al⁹⁸ afirmaram que a transição frágil-forte proposta para a água super-resfriada confinada em pequenas geometrias e em biomoléculas não é uma transição verdadeira. O comportamento de Arrhenius observado em baixas

temperaturas (abaixo de 225K) seria devido ao transporte de prótons, facilitado pela migração de defeitos que estão presentes tanto na água super-resfriada quanto no gelo e da fusão das relaxações α e β que ocorre nessa temperatura. Além disso, em experimentos de QENS e espectroscopia dielétrica com mioglobina e uma mistura 50% água – 50% glicerol, os pesquisadores visualizaram uma transição dinâmica, tanto para a proteína quanto para o solvente, por volta de 200K. Segundo eles, essa transição ocorre porque a relaxação β do solvente funde-se com uma relaxação α não visível nessa temperatura, dando origem a uma relaxação composta α - β observável em temperaturas mais altas.

Existe ainda uma vertente¹⁰¹ que afirma existirem duas transições dinâmicas para a água de hidratação da proteína lisozima, Figura 14. Utilizando espectroscopia dielétrica e modelos de simulação computacional, Stanley et al. relataram a existência de duas transições dinâmicas em pressão atmosférica: uma em aproximadamente 252K, causada pela flutuação na formação de ligações hidrogênio, e outra em 181K, devida a reorganização cooperativa da rede de ligações hidrogênio.

Figura 84 – Transições dinâmicas no tempo de relaxação τ da água de hidratação da lisozima em $T = 252\text{K}$ e $T = 181\text{K}$. Linha pontilhada: função de Arrhenius. Linha sólida função VTF. (A) Dados experimentais obtidos a partir da espectroscopia dielétrica. (B) Dados obtidos a partir da simulação de Monte Carlo.

Fonte: MAZZA et al.¹⁰

Por fim, outra parte dos autores¹⁰²⁻¹⁰⁵ defende que a água confinada em proteínas (tanto fibrilares quanto globulares) não sofre transição frágil-forte. Medidas dielétricas e de RMN mostraram que a água de hidratação que envolve a elastina e o

colágeno^{102-103,105} exibe comportamento de Arrhenius para toda a faixa estudada pelos autores (273K – 140K). Da mesma forma, Pawlus et al¹⁰⁴ estudaram os espectros dielétricos da proteína lisozima e observaram que a condutividade resultante variava suavemente com a temperatura em todo o intervalo medido. Essa observação sugeria que nenhuma transição dinâmica frágil-forte ocorria na água de hidratação da proteína, uma vez que nenhuma mudança brusca foi visualizada em $T = 228\text{K}$.

2.4.4 Álcool polivinílico (PVA)

As ligações hidrogênio intra e intermoleculares são parte fundamental na estrutura do PVA¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ assim como a interação das cadeias do polímero com a água.

Experimentos de QENS¹¹⁰ com hidrogéis de álcool polivinílico mostraram que existe um forte acoplamento entre a água e a rede dos hidrogéis e que quanto mais rígida a matriz polimérica, mais pronunciado será o confinamento da água entre as cadeias. Os coeficientes de difusão da água confinada entre as cadeias do PVA obtidos desses ensaios exibiram comportamento de Arrhenius para todo o intervalo de temperaturas estudado, conforme ilustra a Figura 15:

Figura 95 – Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão da água estudada em hidrogéis: (▲) PVA e (Δ) água livre.

Fonte: PANAGOPOULOU et al.¹⁰⁸

Um estudo comparativo publicado por Cervený et al.¹¹¹ reportou o mesmo comportamento termicamente ativo para o tempo de relaxação dielétrico da água confinada no hidrogel de PVA (Figura 16):

Figura 106 – Dependência da temperatura para a água confinada em diversos sistemas, incluindo o PVA.

Fonte: Adaptada de CERVENÝ et al.¹¹¹

Entretanto, simulações computacionais¹¹²⁻¹¹³ e experimentos de espectroscopia de infravermelho e DSC (Differential Scanning Calorimetry, em inglês)¹¹⁴ obtiveram outros resultados. Para esses autores, a água confinada em matrizes de PVA aparenta ter o comportamento de um líquido frágil (não dependência de Arrhenius da temperatura), conforme ilustra a Figura 17:

Figura 117 – Dependência do tempo de relaxação em função da temperatura obtido a partir de simulações computacionais para amostras de PVA com diferentes níveis de hidratação.

Fonte: TAMAI et al.¹¹²

Esses estudos também reportaram que o tempo de relaxação da água confinada não se confunde com o das cadeias do polímero uma vez que aquele é uma ordem de grandeza menor do que o das cadeias laterais e de 3 a 4 vezes menor do que o da cadeia principal do PVA.

3 Espectroscopia de Impedância

3.1 Impedância e permissividade elétrica

A Espectroscopia de Impedância, EI, permite obter informações sobre sistemas de alta complexidade e é uma técnica não-destrutiva utilizada na caracterização de materiais condutores e dielétricos em geral e, mais especificamente, de eletrólitos sólidos e líquidos¹¹⁵. Essa técnica consiste em medir a impedância do eletrólito, presente entre dois eletrodos, em uma ampla escala de frequências.

Durante o procedimento experimental, aplica-se voltagem senoidal do tipo $V = V_o \sin(\omega t)$, sendo V_o a amplitude máxima e ω a frequência, à célula de medida e determina-se a corrente senoidal obtida como resultado dessa perturbação – $I = I_o \sin(\omega t + \theta)$, sendo θ a diferença de fase entre a perturbação e a resposta. O fator de proporção entre V e I representa a impedância, Z , da célula:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (3)$$

A impedância complexa é descrita em termos da parte real Z' , chamada de resistência e da parte imaginária Z'' , chamada de reatância:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (4)$$

A impedância complexa pode ser representada no diagrama de Argand, ou plano complexo, de tal forma que, na abscissa tem-se a parte real Z' e, na ordenada, a parte imaginária ($-Z''$), como na Figura 18:

Figura 128 – Representação da impedância na forma vetorial.

Fonte: Elaborada pela autora.

Quando amostras dielétricas são estudadas sob tensão alternada, os resultados podem ser descritos em termos da permissividade dielétrica complexa, ε^* , que pode ser descrita como

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (5)$$

Ou

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon(T)}{1 + [2\pi i \omega \tau(T)]^\beta} \quad (6)$$

sendo ε' o coeficiente de armazenamento dielétrico; ε'' o coeficiente de perda dielétrica; $\Delta\varepsilon$ é a força dielétrica (*dielectric strenght*) e $\tau(T)$ é o tempo de relaxação do sistema.

A permissividade elétrica também pode ser obtida através da impedância de acordo com a equação¹¹³:

$$Z^* = \frac{1}{i\omega C_o \varepsilon^*} \quad (7)$$

sendo C_o a capacitância da célula de medida vazia.

A análise da permissividade no plano complexo segue princípios semelhantes aos da impedância, porém caracteriza processos com origens diferentes¹¹⁴. Enquanto a impedância representa processos oriundos da condução de íons no material, a permissividade caracteriza processos provenientes da polarização dos dipolos existentes no eletrólito, polarizados pelo campo elétrico aplicado¹¹². A representação de $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ no diagrama de CC é similar ao de $Z'' \times Z'$ e, da mesma forma, a simulação dos circuitos equivalentes fornece os valores de resistência e capacitância utilizados para calcular os parâmetros de interesse do material.

3.2 Circuitos equivalentes

A análise da impedância no plano complexo em função da frequência permite associar os processos de condução do material a um circuito elétrico, através do qual os parâmetros característicos poderão ser obtidos. A representação mais utilizada é a de um circuito em paralelo resistência/capacitor para processos de condução e um circuito em série resistência/capacitor para processos de polarização.

A representação de Z' e Z'' no plano complexo é conhecida por Diagrama de Cole-Cole (CC) ou Nyquist. A simulação de circuitos equivalentes – através da qual os valores dos resistores e capacitores equivalentes são obtidos – é feita com base nesses diagramas. Os valores resultantes de capacitância e resistência encontradas são utilizados para obter os parâmetros característicos dos materiais, tais como resistividade, condutividade, tempo de relaxação, etc.

Para ilustrar o procedimento de tratamento dos dados, um circuito resistor ($Z_R = R$) conectado em paralelo com um capacitor ($Z_C = \frac{1}{i\omega C}$) foi analisado. A impedância segue as mesmas leis de soma dos resistores; assim, depois de poucas manipulações matemáticas, obtém-se:

$$Z_{rc} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - i \frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (8)$$

Derivando a parte imaginária (em módulo) em relação à ω e igualando a zero, obtém-se a frequência máxima característica do processo de condução:

$$\omega_o = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau} \quad (9)$$

sendo τ o tempo de relaxação e ω_o a frequência máxima do arco no gráfico de CC, Figura 19.

Figura 139 – Diagrama de impedância característico de um material com dois processos de condução, em que cada processo é simulado por um circuito composto por um circuito RC em paralelo.

Fonte: Elaborada pela autora.

A resposta do circuito em paralelo desenhada acima é equivalente, matematicamente, à solução encontrada no modelo de Debye¹¹⁵ para a permissividade de um líquido apolar, representada por um circuito R-C em série. Entretanto, os sistemas estudados geralmente apresentam inomogeneidades que tornam o uso dos circuitos RC impreciso. As impurezas ou heterogeneidades presentes nas amostras causam uma depressão no semicírculo com relação ao eixo das abscissas¹¹².

Para compensar as heterogeneidades presentes nas amostras, o capacitor ideal pode ser substituído por um elemento de fase constante, chamado de CPE – *constant phase element*, que permite obter melhor ajuste dos pontos experimentais durante as simulações. Nesse caso, é possível medir experimentalmente o efeito médio da propriedade como um todo^{112,116}.

A impedância complexa de um circuito composto pela associação em paralelo de um resistor e de um CPE é dada pela seguinte expressão¹¹²⁻¹¹³, Figura 20:

$$Z_{R\parallel CPE}^*(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega\tau_o)^\alpha} \quad (10)$$

sendo $0 \leq \alpha \leq 1$ uma variável relacionada com o ângulo de descentralização, θ , por meio da expressão:

$$\theta = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \quad (11)$$

Figura 20 – (a) Circuito elétrico composto por uma resistência conectada em paralelo a um CPE. (b) Resposta de impedância do circuito mostrado em (a).

Fonte: Adaptada de MACDONALD¹¹⁴.

Diversos outros modelos, que variam de complexidade, podem ser utilizados para estudar um sistema de interesse, tais como o modelo de Debye (mais simples) até o de Havriliak Negami (mais elaborado). A escolha do modelo a ser empregado depende do nível de heterogeneidade do material a ser estudado.

3.3 Tempo de relaxação e dependência da temperatura

Uma vez que o tempo de relaxação tenha sido determinado por meio dos procedimentos descritos nas seções anteriores, a dependência do tempo de relaxação com o temperatura pode ser determinada. Na prática, duas expressões são mais usadas para expressar essa dependência. A primeira é a equação de Arrhenius, originalmente utilizada para descrever reações químicas, já a segunda é dependência

do tipo Vogel- Tamman- Fulcher (VTF), introduzida para descrever comportamentos do tipo não-Arrhenius em sistemas do tipo vítreo.

3.3.1 Dependência de Arrhenius

Uma derivação da equação de Arrhenius foi feita por Eyring¹¹⁷, baseada na analogia entre as reações químicas e a rotação de um dipolo que superou uma barreira de potencial. Considerando uma reação química entre dois componentes A e B que formam um novo composto C, Eyring supôs que um complexo ativado AB* deveria ser formado, requerendo uma determinada quantidade de energia. Pode-se identificar A + B e C como o estado inicial e final do dipolo e AB* como o estado no qual o dipolo tem energia suficiente para cruzar a barreira de potencial. Segundo Eyring:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (12)$$

em que h é a constante de Plank, ΔS a entropia molar de ativação e ΔH a entalpia molar de ativação.

Para que a equação acima seja de fato a equação de Arrhenius, assume-se que o fator pré-exponencial que contém a entropia, e ΔH são essencialmente independentes da temperatura. A equação de Arrhenius é normalmente apresentada na forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (13)$$

em que τ_0 e E_a também não dependem da temperatura.

A equação de Arrhenius descreve a dependência da temperatura de tempos de relaxação de processos nos quais o potencial de barreira que deve ser superado é independente da temperatura. A linearização dessa equação pode ser obtida por meio de gráficos com abscissa $1/T$ e ordenada $\ln \tau$ e os processos que seguem essa dependência são geralmente conhecidos como termicamente ativados.

3.3.2 Equação de Vogel-Tammam-Fulcher (VTF)

A equação VTF foi introduzida como uma função para descrever tempos de relaxação de líquidos com fases vítreas e é normalmente representada na forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_o}{T - T_o}\right) \quad (14)$$

na qual τ_0 é o limite de alta temperatura para o tempo de relaxação, D está relacionado à fragilidade de formação da fase vítrea e T_o é a temperatura de Vogel. Quando $T_o = 0$, a equação de VTF se transforma na equação de Arrhenius.

As adaptações ao modelo foram feitas para relacionar o comportamento da viscosidade a outras variáveis, tais como coeficiente de difusão e condutividade. A primeira consideração feita assume que os movimentos moleculares em um líquido não são termicamente ativados, mas ocorrem como resultado da redistribuição do “volume livre” do sistema. Dessa forma, T_o é a temperatura na qual o volume livre desaparece, ou seja, quando os movimentos translacionais deixam de existir^{118,119}. A segunda consideração realizada baseia-se no modelo de entropia configuracional, no qual o transporte é visualizado como consequência dos rearranjos cooperativos entre as cadeias¹²⁰. Se os íons estiverem fortemente associados ao polímero, os movimentos iônicos podem ser correlacionados aos dos segmentos poliméricos.

4 Materiais e Métodos

4.1 Preparo das amostras

4.1.1 Sílica gel

O processo de obtenção de sílica gel envolve a hidrólise do precursor tetraortosilicato de etila (TEOS) e a condensação e hidrólise dos produtos resultantes. Uma vez que os alcoxisilanos são insolúveis em água, é necessário que um solvente mútuo, como o etanol, atue como agente homogeneizante¹²¹.

Em condições ácidas, meios com baixo pH, a sílica tende a formar moléculas lineares que ocasionalmente cruzam-se umas com as outras. Essas cadeias moleculares misturam-se e formam ramificações adicionais que resultam na gelificação. A partir daí, as partículas coloidais e as espécies de sílica condensada ligam-se umas às outras para formar uma rede tridimensional. Durante a gelificação, a viscosidade aumenta rapidamente e o resultado é um hidrogel que toma a forma do recipiente que o contém. Depois da transição sol-gel, a fase solvente pode ser removida dos poros do hidrogel. Se ela for removida por evaporação (secagem tradicional), o resultado é chamado de xerogel. Se for removida em vácuo, o material resultante é chamado de aerogel, Figura 21:

Figura 141 – A) Hidrólise ácido catalisada. B) Processo sol-gel.

Fonte: Adaptada de BUCKLEY et al.¹²⁵

As amostras de sílica gel foram preparadas com HCl como catalizador, seguindo o procedimento descrito por Iler¹²² e Buckley¹²³: uma solução 0,025M de água com HCl (água ácida) foi preparada e 8 mols (144g) dessa solução foram aquecidos. Quando a temperatura da água ácida atingia 60°C, a ela eram adicionados 1 mol de etanol (46,1g) e 1 mol de TEOS (208,3g) e a mistura toda era mantida sob agitação constante por 60 minutos. Em seguida, o material resultante era colocado para secar em estufa com temperatura controlada de 60°C. De acordo com Buckley¹²³, esse método produz hidrogéis e xerogéis com partículas extremamente finas e bem distribuídas com poros da ordem de ~ 1-5 nm.

A adição de sais à sílica gel foi feita de duas formas: a) durante o preparo do gel e b) por impregnação. Os sais selecionados foram NaCl, MgCl₂ e AlCl₃. No primeiro caso, foram misturados, na concentração escolhida (0,1M e 0,4M), à “água ácida” durante o preparo das amostras. O processo de hidrólise/condensação prosseguia como descrito no parágrafo anterior. No segundo caso, as amostras já prontas de sílica gel foram impregnadas com uma solução preparada com os sais escolhidos e água deionizada.

A sílica gel foi medida na forma de gel e de pastilhas com diferentes porcentagens em peso de água. A secagem das amostras foi realizada em estufa, com temperatura controlada de 60°C. Não foi possível conseguir uma amostra totalmente seca com 0% de peso em água porque o material absorveu água do ambiente entre a retirada da estufa e o final da medida.

4.1.2 Gesso

O método desenvolvido pelo Professor Milton Ferreira de Souza⁹⁰⁻⁹¹ consiste no umedecimento do pó de gesso hemihidrato (HH) (gesso comercial fornecido pela empresa Gipser, com pureza superior a 98%) por aspersão de água, seguido de homogeneização e compactação do pó úmido.

A transformação de gesso HH em DH ocorre de acordo com a reação a seguir:

Essa transformação ocorre adicionando-se água ao HH. Considerando-se que a solubilidade do HH em água é superior à do DH, a suspensão do pó de HH em água levará a uma solução supersaturada em DH. A supersaturação levará ao crescimento dos cristais de DH, cristais de gesso. Para a completa hidratação do HH, é necessário adicionar 18,6 g de água para cada 100 g de HH.

A aspersão do pó de gesso foi realizada até atingir uma relação água/gesso em torno de 0,2 (próxima à relação estequiométrica). Essa quantidade de água é muito próxima a mínima necessária para que haja a completa hidratação e também é a quantidade máxima de água que o pó consegue reter durante a compactação. O pó é então submetido à compactação de 10 MPa de compressão e o material resultante é um corpo endurecido que pode ser imediatamente removido da forma.

Após a compactação, a reação de hidratação é iniciada e não é necessário que a pressão continue sendo aplicada para que a reação se mantenha e consuma o HH.

Para as medidas de EI, foram utilizados eletrodos de prata pintados em amostras quadradas de 2 cm de lado e de 2 a 4 milímetros de espessura.

As medidas foram realizadas de -90°C até 0°C e de 10^{-2} até 10^6 Hz.

A amostra de gesso seco foi seca em temperatura controlada (60°C) até que a massa não variasse mais em função do tempo de secagem. Para obter a amostra hidratada, as peças de gesso ficavam em ambiente com saturação de vapor d'água até que o nível de hidratação desejado fosse atingido.

4.1.3 Colágeno

As amostras de colágeno utilizadas neste estudo foram gentilmente cedidas por Márcio Gomes Sabino da empresa Binderware. O colágeno foi preparado de acordo com o método patenteado por Goissis et al¹²⁴ no qual tecido conjuntivo bovino foi tratado com uma solução alcalina 6% em dimetilsulfoxida, na presença de sais de sulfato Na^+ , K^+ e Ca^{2+} por um período de 72h. O excesso de sal foi removido por lavagens extensivas com uma solução a 3% de ácido bórico (3 vezes por 6h) e água deionizada (6 vezes por duas horas). O pH foi ajustado para 3,5 com ácido acético e a mistura foi homogeneizada. O material resultante era transparente e gelatinoso. A Figura 22 ilustra o tamanho das moléculas do gel final:

Figura 152 – Micrografia de colágeno aniônico (3000X).

Fonte: GOISSIS et al.¹²⁷

As amostras de colágeno foram medidas na forma de gel e na forma de filme, com 2 a 3 mm de espessura. As amostras foram recebidas na forma de gel e secas em temperatura controlada (60°C) para obter os diferentes níveis de hidratação.

4.1.4 Álcool polivinílico (PVA)

As características dos polímeros utilizados neste estudo (Aldrich Chemical Company) são exibidas na Tabela 1:

Tabela 1 – Peso molecular médio (M_w) e % de hidrólise do PVA utilizado.

Amostra	M_w (g/mol)	% hidrólise
A	9.000 – 10.000	98% - 99%
B	13.000 – 23.000	98%
C	31.000 – 50.000	98% - 99%
D	50.000 – 85.000	97%

Fonte: Elaborada pela autora

Soluções homogêneas de 10% em peso de PVA (Sigma-Aldrich) foram preparadas por dissolução do pó de PVA em água fervente sob agitação moderada por 1 hora. Em seguida, o hidrogel resultante foi seco em estufa a 60°C por 48h para produzir filmes transparentes com espessura final de ~1-2 mm.

4.2 Medidas elétricas

As medidas elétricas foram realizadas com temperaturas variando entre 0°C e -110°C e com frequências de 10mHz a 1MHz em um impedancímetro Solartron 1260, Figura 23. Os dados obtidos foram analisados com o software Zview, do qual são extraídos os valores dos tempos de relaxação do sistema.

Figura 163 – Imagem ilustrativa do aparato de medida utilizado.

Fonte: Elaborada pela autora.

A célula de medida utilizada foi construída em teflon com eletrodos de aço inoxidável com 28 mm de diâmetro e 5,5 mm de espessura, comportando um volume de 3,4 cm³ de solução. No caso das amostras sólidas (pastilhas ou filmes), eletrodos de prata foram utilizados.

O erro associado à medida da temperatura é de $\pm 2^\circ\text{C}$ e o associado aos tempos de relaxação é inferior a 2%, exceto para as simulações do colágeno (4%), e eles não constam dos gráficos por serem menores do que os símbolos utilizados. As energias de ativação apresentadas são a média das energias de ativação dos processos de cinco amostras diferentes.

4.3 Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN)

As medidas de RMN foram realizados em parceria com o professor Eduardo de Azevedo (IFSC/USP).

Experimentos de espectroscopia por RMN são bastante sensíveis à diferenças de mobilidade molecular.

As amostras em forma foram medidas em um espectrômetro TECMAG^{TM} operando com um magneto supercondutor de 2T e uma frequência ^1H de Larmor de 85 MHz, com sequência de pulsos do tipo Carr-Purcell-Meibom-Gill (CPMG). Após a execução do experimento, os dados advindos dos decaimentos devidos ao processo de relaxação transversal foram processados e foram obtidas as distribuições dos tempos de relaxação T_2 .

5 Resultados

5.1 Gelo

Para estudar a interação elétrica da água com as substâncias hidrofílicas em baixas temperaturas, é necessário examinar e identificar o comportamento do gelo formado a partir do resfriamento da água deionizada.

A água deionizada pura apresenta um processo de condução derivado da auto-dissociação de íons da água¹²⁶:

Experimentos de transferência eletroquímica¹²⁷⁻¹²⁸ garantem que a condução observada no gelo puro é totalmente iônica e produzida por prótons. Também estudos de polarização conduzidos em amostras de água e de gelo puro mostram que a água e o gelo apresentam apenas um tempo de relaxação que depende exponencialmente da temperatura¹²⁹⁻¹³⁰.

A Figura 24 a seguir ilustra o comportamento dielétrico do gelo obtido com água deionizada em -40°C:

Figura 174 – Diagramas de permissividade obtidos para o gelo em -40°C. (A) $\epsilon'' \times \epsilon'$. (B) ϵ' versus a frequência. (C) ϵ'' versus a frequência.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como esperado, o gelo apresenta dispersão dielétrica do tipo Debye com apenas um tempo de relaxação, resultante da reorientação do dipolo das moléculas de água¹³⁰. Os parâmetros do modelo de Debye obtidos a partir da simulação dos circuitos elétricos mostram que a relaxação dielétrica no gelo ocorre na faixa de frequência de 0,9kHz em -40°C com aumento na frequência de relaxação com o aumento da temperatura. As frequências de relaxação obtidas concordam com os resultados reportados na literatura. Por exemplo, Humbel et al¹³¹ obtiveram uma frequência de relaxação para o gelo de 2,8kHz em -10,8°C que se compara com a obtida neste trabalho de 2,5kHz em -11°C.

O tempo de relaxação para a reorientação dos dipolos no gelo¹³² está relacionado com a temperatura T pela equação de Arrhenius (equação 13) e a Figura 25 ilustra o comportamento esperado para a relaxação dielétrica do gelo:

Figura 185 – Tempo de relaxação em função da temperatura para a relaxação dielétrica observada no gelo obtido a partir da água deionizada.

Fonte: Elaborada pela autora.

A energia de ativação da relaxação dielétrica e o tempo pré-exponencial foram calculados a partir do gráfico acima e os valores obtidos são $E_a = (0,44 \pm 0,02) \text{ eV}$ [$42 \pm 2 \text{ kJ/mol}$] e $\tau_o = 2,2 \times 10^{-13} \text{ s}$ e se aproximam dos valores reportados na literatura¹³⁰.

A Figura 26 apresenta o comportamento da parte real da permissividade do gelo em relação à temperatura para $f = 1 \text{ kHz}$ e 10 kHz :

Figura 196 – Relação entre ϵ' (A) e ϵ'' (B) e a temperatura em 1kHz e 10kHz.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como a Figura 26 ilustra, no gelo a única mudança brusca no comportamento da parte real da permissividade ocorre em temperaturas próximas de 0°C quando ocorre a solidificação da água líquida.

Assim, a partir da comparação dos resultados mostrados acima, é possível discernir quais respostas dielétricas são devidas a água e quais são causadas pela interação da água com os materiais estudados.

Da mesma forma, os espectros de impedância do gelo exibem apenas um processo de condução característico, geralmente em altas frequência, conforme a Figura 27 ilustra:

Figura 207 – Diagramas de impedância obtidos para o gelo em -40°C. (A) $Z'' \times Z'$. (B) Z' versus a frequência. (C) Z'' versus a frequência.

Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de relaxação dos arcos em função da temperatura, obtido por meio das simulações de circuitos equivalentes, é exibido na Figura 28 a seguir:

Figura 218 – Tempo de relaxação em função da temperatura para o processo de condução observado no gelo.

Fonte: Elaborada pela autora.

O processo de condução observado no gelo tem energia de ativação de $(0,24 \pm 0,03)$ eV $[(23 \pm 2) \text{ kJ/mol}]$, e corresponde ao valor encontrado na literatura para o gelo^{130,134}.

5.2 Sílica gel

As medidas de EI foram realizadas a fim de estudar o comportamento da interação sílica-água do ponto de vista elétrico. Para entender os espectros obtidos no plano da impedância complexa, parte-se do princípio de que a matriz de sílica, insolúvel em água, é incapaz de produzir íons para conduzir eletricidade. A sílica gel pura e seca é inerte do ponto de vista elétrico e os processos de condução que são observados quando esse material é submetido a uma diferença de potencial são derivados da presença de água em sua superfície¹³⁴. Logo, todos os processos de condução presentes no plano da impedância complexa estão relacionados a processos de condução da água. Estudos apontaram¹³⁴⁻¹³⁵ que a condutividade da sílica gel é iônica com prótons como portadores de carga predominantes e é dependente da concentração de hidroxilas. Para os autores, as moléculas de água

presentes na sílica gel podem se dissociar e gerar prótons que migram através da superfície.

Os espectros de EI são analisados sob dois aspectos: o da permissividade e o da impedância complexa. As reorientações do conjunto água-sílica estão relacionadas aos dipolos existentes no sistema que podem ser identificados no plano da permissividade complexa. Os processos de condução das amostras estão relacionados com a movimentação dos íons na água e são observados no plano da impedância. As características desses processos são comparadas com as da água livre para extrair informações sobre suas origens.

5.2.1 Impedância e permissividade da sílica gel

Nesta seção, são apresentados os resultados de impedância obtidos quando as amostras de sílica em forma de gel (50 % de água) são resfriadas.

As amostras examinadas apresentaram dois processos visíveis de condução: um processo, chamado de 'lento', com frequências máximas da ordem de 1Hz, e outro chamado de 'rápido' com frequências da ordem de 10^4 Hz, em $T = -40^{\circ}\text{C}$, conforme pode ser visto na Figura 29. As denominações 'lento' e 'rápido' têm origem na relação entre os tempos e a frequência dos processos estudados. Lembrando que $f \sim 1/\tau$, mecanismos de condução/relaxação 'lentos' são aqueles que acontecem em frequências menores, resultando em maiores tempos de relaxação, enquanto os 'rápidos' são aqueles que acontecem em frequências mais altas.

Figura 229 – Gráficos de impedância em função da frequência para uma amostra de sílica gel em $T = -40^{\circ}\text{C}$. (A) $Z'' \times Z'$. (B) Z' versus a frequência. (C) Z'' versus a frequência.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 30 compara o comportamento dos tempos de relaxação do gelo e do processo 'rápido' da sílica gel em função da temperatura

Figura 30 – Comparação entre os tempos de relaxação do gelo e do processo 'rápido' do espectro da sílica gel em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora.

A energia de ativação obtida para o processo 'rápido' é de $(29 \pm 2) \text{ kJ/mol/mol}$, é relativamente próxima a do gelo (21 kJ/mol). Sendo assim, considerando as frequências nas quais é visualizado, atribui-se a existência desse processo à

movimentação dos íons dissociados na região em que as moléculas de água não estão próximas a nenhuma superfície, semelhante ao que ocorre no gelo.

O tempo de relaxação do processo 'lento' varia em função da temperatura da forma exibida na Figura 31:

Figura 231 – Tempo de relaxação em função da temperatura para o processo de condução 'lento' observado na sílica gel.

Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de relaxação do processo 'lento' obedece à lei de Arrhenius até a temperatura de -60°C (213K), com energia de ativação de $(56 \pm 3) \text{ kJ/mol/mol}$, mais que o dobro da energia obtida para os íons do processo 'rápido'. A partir desse ponto, o processo deixa de ser termicamente ativado e os tempos de relaxação passam a decair exponencialmente em algumas amostras ou permanecem constantes em função da temperatura.

O centro do semicírculo desse processo no gráfico da impedância (Figura 29A) está deslocado do eixo Z' , indicando a existência de uma distribuição de processos com tempos de relaxação muito próximos entre si. Além disso, a largura a meia altura (LMA) também é afetada pela temperatura: quanto mais alta for a temperatura, mais processos podem se tornar ativos e mais largo é o pico. A LMA do pico observado na Figura 29B foi estimada em aproximadamente 20 Hz, ou seja, existe uma distribuição de tempos de relaxação na faixa de frequência em que o pico ocorre. Assim sendo, o tempo de relaxação obtido por meio dos gráficos de impedância corresponde ao tempo médio das relaxações observadas. Essa distribuição de tempos de relaxação ocorre porque, dentro da amostra, a água pode se encontrar ligada/confinada em

diferentes distâncias/espessuras, dificultando a mobilidade dos íons em maior ou menor grau.

O parâmetro α , obtido nas simulações dos circuitos equivalentes, proveniente da equação¹³⁶ (17) está diretamente ligado à descentralização do semicírculo e à largura da distribuição dos tempos de relaxação, assim como a LMA.

$$Z_{HN} = \frac{R}{[1 + (iRC\omega)^\alpha]^\phi} \quad (17)$$

Z_{HN} = impedância calculada com um circuito do tipo Havriliak-Negami

α e ϕ descrevem a largura e assimetria do espectro correspondente e $0 \leq \alpha \leq 1$; $0 \leq \phi \leq 1$.

A Figura 32 ilustra a variação de α em função da temperatura:

Figura 242 – Variação do parâmetro α do processo lento em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme pode ser visto na Figura 32, o valor do parâmetro α aumenta continuamente à medida que a temperatura diminui e atinge seu valor máximo em $T = -60^\circ\text{C}$ (213K). Essa observação é condizente com o obtido para o tempo de relaxação do processo 'lento' em função da temperatura e com o esperado, até $T = -60^\circ\text{C}$.

Os espectros típicos da permissividade e da perda dielétrica para os géis estudados na seção anterior estão ilustrados na Figura 33 para $T = -40^{\circ}\text{C}$:

Figura 253 – Diagramas de permissividade obtidos para a sílica gel em -40°C . (A) $\epsilon'' \times \epsilon'$, (B) ϵ' em função da frequência. (c) ϵ'' em função da frequência.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 34 apresenta, em um diagrama tridimensional, os processos de relaxação dielétrica exibidos pelas amostras de sílica gel em função da temperatura e da frequência:

Figura 264 – Diagrama 3D da perda dielétrica em função da temperatura e da frequência para uma amostra de sílica-gel.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser visto nas figuras anteriores, existe um processo de relaxação dielétrico na sílica gel e a frequência máxima desse processo diminui à medida que a temperatura da amostra é reduzida. Esses resultados são condizentes com os reportados por Cammarata et al⁸⁶ e por Saraidarov⁸⁷.

A dependência do tempo de relaxação, obtido por meio de simulações com circuitos equivalentes, em função da temperatura está representada na Figura 35:

Figura 275 – Dependência do tempo de relaxação dielétrico em função da temperatura na representação de Arrhenius (A) e na representação VTF, com temperatura de transição vítrea $T_0 = 135\text{K}$.

Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de relaxação do processo de relaxação dielétrica não apresenta a transição dinâmica esperada em $T = -45^\circ\text{C}$ (228K) para a água confinada ou a singularidade observada no diagrama de impedância para o tempo de relaxação do processo de condução 'lento' em $T = -60^\circ\text{C}$ (213K). Além disso, os mecanismos de condução e de relaxação são representados por modelos diferentes: o primeiro é um processo termicamente ativado, que segue a equação de Arrhenius (equação 13). O último é melhor descrito pela equação VTF (equação 14), com parâmetro de fragilidade $D = 23$.

Os resultados combinados com os da impedância dielétrica mostram que o comportamento de parte da água existente na sílica gel é pronunciadamente diferente daquele exibido pela água livre (*bulk water*). Ainda, fica evidente que os dados obtidos neste trabalho não mostram a singularidade crítica em -45°C (228 K) prevista para

líquidos super-resfriados¹³⁷. Entretanto, que configuração assume essa água? Como ela está ligada à superfície da sílica?

Para responder às perguntas acima, foram analisados: 1) os espectros de impedância e permissividade de amostras de sílica gel com diferentes porcentagens de água; 2) os espectros de impedância e permissividade de amostras de sílica gel dopadas com substâncias que interferem nas ligações hidrogênio e 3) o espectro de RMN da sílica gel seca e com 50% de água.

5.2.2 Espectros de impedância e permissividade de amostras de sílica gel com diferentes porcentagens de água

Neste ponto, é importante esclarecer a questão sobre a comparação de propriedades de hidratação e organização da água entre pós-hidratados (ou filmes, no caso dos outros materiais) e soluções (ou géis) líquidos. Como será mostrado a seguir, os resultados obtidos para as amostras analisadas são consistentes e exibem modos de relaxação/condução similares em amostras com quantidades diferentes de água. Esse tipo de comparação também foi realizado em outros experimentos¹⁰⁵⁻¹⁰⁷, nos quais provou-se que os resultados obtidos em uma ampla gama de amostras, com materiais na forma de pó hidratado e soluções, foram consistentes entre si.

A Figura 36 ilustra o comportamento da impedância elétrica para amostras de sílica gel com 50%, 30%, 10% e <5% de água em -40°C:

Figura 286 – Diagramas de impedância para amostras de sílica com diferentes porcentagens de água em $T = -40^\circ\text{C}$. A) $Z'xf$ com destaque (B) para o comportamento em altas frequências das amostras com 50% e <5% de água. C) $Z''xf$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os diagramas de impedância apresentados mostram que os processos ‘rápido’ e ‘lento’ podem ser observados mesmo para as amostras com menor quantidade de água (<5%). Entretanto, para essas amostras, o processo ‘rápido’ praticamente “desaparece” (Figura 36B) quando comparado com o existente nas amostras com maior porcentagem de água. Como já estabelecido, o processo ‘rápido’ corresponde à condução dos íons na rede formada pelas moléculas de água que não são influenciadas pela superfície da sílica. A amplitude do processo ‘rápido’ é muito menor que a do processo ‘lento’, sugerindo que o número de íons conduzindo na região de *bulk water* (região que pode cristalizar) é comparativamente pequeno.

O efeito da secagem no processo ‘lento’ (de baixas frequências) é o de diminuir a quantidade de componentes que ele possui, resultando em picos mais estreitos (Figura 36C). A LMA, calculada para os picos do processo ‘lento’ nas amostras com menos água (10% e <5%), é menor que a calculada para as amostras com mais água (50% e 30%) (Tabela 2).

A Figura 37 apresenta a dependência do tempo de relaxação em função da temperatura para amostras de sílica gel com diferentes percentuais (em peso) de água em sua composição:

Figura 297 – Dependência do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura para o processo de condução ‘lento’ observado nas amostras de sílica gel com diferentes quantidades de água.

Fonte: Elaborada pela autora.

O comportamento do tempo de relaxação do processo de condução ‘lento’ em função da temperatura independe da quantidade de água presente na amostra. A

singularidade existente em -60°C (213K) é observada para todas as amostras de água.

A Tabela 2 sumariza os resultados obtidos quanto a temperatura de singularidade, à energia de ativação e à largura a meia altura (LMA) para o processo 'lento' das amostras de sílica gel com diferentes percentuais de água:

Tabela 2 – Energia de ativação, temperatura de singularidade e LMA do processo lento em amostras de sílica gel com diferentes percentuais de água.

% de água	50%	30%	10%	<5%
E_a (kJ/mol)	56 ± 3	60 ± 3	58 ± 4	58 ± 2
$T_s(^{\circ}\text{C})$	-60 ± 2	-60 ± 2	-59 ± 2	-58 ± 2
LMA (Hz)	20 ± 4	24 ± 3	$6,8 \pm 0,7$	$9,1 \pm 0,8$

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados acima evidenciam que a quantidade de água presente no gel de sílica não influencia significativamente as propriedades do processo de condução 'lento', tais como temperatura da singularidade observada e energia de ativação. A presença desse processo em todos os níveis de hidratação o identifica como característico das primeiras camadas de água ligadas ao substrato, no caso sílica gel¹³⁸⁻¹⁴⁰.

A Figura 38 apresenta a dependência da perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência para a amostra com mais (50% em peso) e menos (<5%) de água em $T = -40^{\circ}\text{C}$:

Figura 308 – Dependência da permissividade em função da frequência para amostras com diferentes níveis de hidratação para $T = -40^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que o nível de hidratação das amostras não interfere no processo de relaxação dielétrica observado na amostra de referência (50% de água). Esse processo está presente, na mesma frequência, nas amostras com percentuais de água mais baixos e o tempo de relaxação associado a ele apresenta dependência não-Arrhenius da temperatura (Figura 39):

Figura 319 – Dependência do tempo de relaxação dielétrico em função do inverso da temperatura na representação de Arrhenius (A) e VTF (B).

Fonte: Elaborada pela autora.

O comportamento do tempo de relaxação dielétrico em função da temperatura continua sendo analisado com uma expressão VTF (equação 14), com $T_0 = 135\text{K}$. A relaxação tem sido atribuída¹³⁸⁻¹⁴¹ a moléculas de água que interagem fortemente com a matriz de sílica por meio de ligações hidrogênio entre elas e os grupos SiO_2 . Essas moléculas relaxam não cooperativamente uma vez que seu comportamento é mais influenciado por interações fortes entre a água e a matriz de sílica do que por interações entre as moléculas de água.

As amostras estudadas continuam não apresentando a singularidade observada no espectro da impedância. Entretanto, estudos sugerem¹³⁹⁻¹⁴⁰ que uma transição dinâmica para a relaxação pode ocorrer em temperaturas mais baixas.

5.2.3 Espectros de impedância e permissividade de amostras de sílica gel dopadas com substâncias que interferem nas ligações hidrogênio

Os íons Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} foram adicionados À solução precursor(TEOS) + água ácida em concentração de 0,1M antes da gelificação, nas formas NaCl , MgCl_2 e AlCl_3 e a Figura 40 ilustra os resultados obtidos para o tempo de relaxação do processo 'lento':

Figura 40 – Dependência do tempo de relaxação elétrico em função da temperatura para amostras de gel de sílica pura e dopadas com NaCl , MgCl_2 e AlCl_3 .

Fonte: Elaborada pela autora.

A variação no comportamento, exibida pelos tempos de relaxação na Figura 40, quando da adição de cloreto de magnésio e de alumínio, indica que os sais

influenciam as ligações hidrogênio o suficiente para eliminar a singularidade anteriormente observada. Ao mesmo tempo, a adição de cloreto de sódio não parece afetar as ligações hidrogênio da mesma forma. Esse resultado é compatível^{144,143} com o esperado: íons como o Na^+ tendem a aumentar a estrutura das ligações hidrogênio enquanto íons mais carregados (Mg^{2+} , Al^{3+}) desestabilizam a estrutura existente, causando o efeito contrário.

Além disso, é possível assumir que a camada de água mais afetada pelos íons é a que está em contato com a cadeia de sílica. Os espectros de impedância, Figura 41A, mostram que o processo de condução 'rápido' não sente as consequências da adição dos íons. Igualmente, a Figura 40 deixa claro que o tempo de relaxação do processo de condução 'lento' diminui consideravelmente quando da adição de cloreto de magnésio e de alumínio, aproximando-o dos valores obtidos para as moléculas livres.

Figura 41 – Dependência da resistência – Z' (A) e da reatância – Z'' (B) em função da frequência para amostras de sílica gel puras e dopadas com cloreto de sódio e de alumínio, em $T = -40^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para a energia de ativação em função do sal adicionado a sílica gel:

Tabela 3 – Energia de ativação em função do dopante utilizado no gel de sílica.

	Gel	Gel + NaCl	Gel + MgCl ₂	Gel + AlCl ₃
E_a (kJ/mol)	56 ± 3	57 ± 2	62 ± 3	60 ± 3

Fonte: Elaborada pela autora.

As energias de ativação do processo ‘lento’ são maiores para as amostras nas quais foram adicionados cloreto de magnésio e cloreto de alumínio. Isso também está de acordo com o descrito no trabalho de Kaatz¹⁴³: os íons de Al^{3+} e Mg^{2+} estão ligados a uma média de 11,5 e 7 moléculas saturadas de água, respectivamente, enquanto o íon de Na^+ é hidratado com 2,5 moléculas, que sugere que, nos dois primeiros casos (sílica gel com MgCl_2 e AlCl_3), os íons dissociados da água enfrentam mais dificuldade de locomoção uma vez que a rede formada pelas moléculas de água com a sílica foi desfeita e a ligação das moléculas de água com os íons é mais estável do que a existente entre elas e a superfície da sílica.

A Figura 42 ilustra o comportamento dielétrico em função da frequência das amostras de sílica gel na presença de cloreto de sódio, magnésio e alumínio em $T = -40^\circ\text{C}$.

Figura 322 – Dependência de ε'' (A) e ε' (B) em função da frequência para amostras de sílica gel puras e dopadas com cloreto de sódio, alumínio e magnésio, em $T = -40^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Exibindo o mesmo padrão observado para a impedância, os diagramas de permissividade mostram que a adição de NaCl a sílica gel influencia menos a resposta dielétrica que a de AlCl_3 . Com base nessa informação, a Figura 43 exibe a dependência do tempo de relaxação dielétrico em função da temperatura para as amostras estudadas:

Figura 333 – Dependência do tempo de relaxação dielétrico em função do inverso da temperatura na representação de Arrhenius (A) e VTF (B).

Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser observado nas figuras acima, a adição de cloreto de alumínio interfere tanto nas ligações hidrogênio que a relaxação passa a ser termicamente ativada. Nos casos relatados na literatura^{86,141}, interações água-água são reportadas como as responsáveis por processos cujos tempos de relaxação tenham dependência do tipo Arrhenius.

5.3.4 Ressonância magnética

A Figura 44 ilustra a distribuição de tempos de relaxação T_2 obtidos para uma amostra de sílica gel com 50% em peso de água.

Figura 344 – Evolução da distribuição dos tempos de relaxação T_2 em diferentes temperaturas para sílica gel com 50% em peso de água.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nos diagramas exibidos na Figura 44, podem ser observados dois picos de relaxação, denominados **1** e **2**. O tempo de relaxação T_2 é uma medida da força da interação entre os spins de prótons vizinhos. Em particular, um T_2 longo é um indicativo da presença de movimento e para água líquida T_2 é da ordem de alguns segundos^{146,147}. Próximo de 0°C, o tempo de relaxação T_2 do pico **1** é da ordem de 0,1 s, sugerindo que esse pico está associado às moléculas de água com maior mobilidade, que não estão ligadas à superfície da sílica. O pico **2** é típico de moléculas com restrição de movimento e é geralmente associado à água confinada¹⁴⁷.

A Figura 45 mostra a dependência do tempo de relação T_2 para os picos **1** e **2** em função da temperatura:

Figura 355 – Dependência do tempo de relaxação T_2 para o pico 1 (A) e para o pico 2 (B) em função do inverso da temperatura na representação de Arrhenius.

Fonte: Elaborada pela autora.

O comportamento de T_2 do pico 2 em função da temperatura pode ser descrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 T_2(T) &= T_{20} \exp\left(\frac{E_1}{K_B T}\right) \text{ para } T \leq 210K (-63^\circ C) \\
 T_2(T) &= T_{20} \exp\left(\frac{B}{(T - T_0)}\right) \text{ para } T \geq 210K (-63^\circ C)
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

E_a é a energia de ativação; k_B é a constante de Boltzmann; B é um fator de normalização dimensional e T_0 é a temperatura de transição vítrea.

O tempo de relaxação T_2 do pico associado à água confinada apresenta uma singularidade em $T = -63^\circ C$ (210K), em harmonia com o observado para o tempo de relaxação do processo 'lento' (Figura 32). Entretanto, fica claro, no caso da Figura 42B, que a singularidade representa a transição da água confinada de um líquido frágil, com comportamento VTF ($D = 24$), para um líquido forte com T_2 termicamente ativado.

5.3.5 Discussão

Os experimentos realizados mostraram que parte da água existente na sílica gel cristaliza na forma de gelo sendo, portanto, influenciada pelo nível de hidratação da amostra. A relaxação dielétrica dessa água não foi detectada nos espectros de

permissividade dielétrica, mas seus processos correspondentes podem ser facilmente identificados nos diagramas de impedância complexa e de RMN.

A outra parte da água não compartilha as mesmas propriedades da água livre (que será convertida em gelo), apresentando, de fato, características totalmente diversas dela. As informações extraídas indicam que essa água encontra-se ligada à superfície da sílica ou confinada nos nanoporos existentes e pode ser visualizada tanto nos espectros de impedância e permissividade quanto nos de RMN. A rede formada por essas moléculas e a matriz é independente do nível de hidratação do gel. Entretanto, a adição de íons específicos (seção 5.3.3) mostrou que as ligações hidrogênio têm papel fundamental na interação água-matriz.

Embora a água confinada não tenha exibido a transição dinâmica em $T = 228\text{K}$ (-45°C), os resultados de RMN corroboraram a existência da singularidade observada nos espectros de impedância em $T \approx 213\text{K}$ (-60°C). No entanto, as medidas de RMN deixaram claro tratar-se de uma transição dinâmica de um líquido frágil para um líquido forte. O comportamento cooperativo das moléculas também pode ser notado nos espectros de permissividade, mas neles a dependência VTF é observada em toda a faixa de temperaturas estudada.

Essas observações são consistentes com a previsão de um mínimo de densidade em $T = 210\text{K}$ ^{58,62-63} e com a singularidade observada para as propriedades (coeficiente de difusão, calor específico e tempo de relaxação) da água confinada em MCM-41¹⁴⁸⁻¹⁵⁰.

5.4 Gesso

Os resultados de impedância complexa em função da frequência, obtidos para as pastilhas de gesso hidratadas (40% de água em peso) e secas (2-3% de água em peso) medidas em $T = -40^\circ\text{C}$, são apresentados a seguir:

Figura 366 – Diagramas de impedância para amostras de gesso seco e úmido obtidos em $T = -40^{\circ}\text{C}$.
(A) Z' x f e (B) Z'' x f .

Fonte: Elaborada pela autora.

Os diagramas da Figura 46 evidenciam a existência de, pelo menos, um processo de condução em baixas frequências, chamado daqui em diante de 'lento'. É possível observar, Figura 46B, que o processo de condução é mais definido para a amostra de gesso seco do que para a úmida. De fato, a LMA para o pico exibido para a amostra seca é da ordem de 2 Hz enquanto a da amostra úmida equivale a $\sim 25\text{ Hz}$, demonstrando, comparativamente, que existem menos processos de condução englobados pelo pico na amostra seca.

A Figura 47 mostra a evolução do processo 'lento' no diagrama de Z'' x f em diferentes temperaturas para a amostra de gelo seca:

Figura 377 – Diagramas de Z'' x f em diferentes temperaturas para pastilhas de gesso secas.

Fonte: Elaborada pela autora.

A LMA do processo 'lento' não varia significativamente em função da temperatura, mas é possível observar o deslocamento do ponto máximo do pico para a esquerda, em direção a frequências mais baixas. Isso implica que, à medida que a amostra é resfriada, os íons responsáveis pela existência desse processo ficam mais restritos, permanecendo mais tempo em um sítio antes de "saltar" para outro ponto da rede.

Ressalta-se assim, que não se distinguiu o processo de condução característico do gelo nos espectros de impedância, mas é possível notar, na Figura 46^a, a presença de um processo em frequências um pouco mais altas que a do processo 'lento'. Entretanto, a caracterização quantitativa desse regime de condução foi prejudicada pela dificuldade de realizar a deconvolução necessária para fazer uso da simulação por circuitos equivalentes.

A análise qualitativa, que leva em conta a existência desse processo mesmo em amostras submetidas à secagem constante, indica que ele pode fazer parte de um gradiente de mobilidade¹⁴⁷. Nesse cenário, o gradiente tem moléculas com pouca mobilidade, ligadas ao substrato, em uma extremidade; e, na outra ponta, tem moléculas de água que estão muito distantes dos cristais de gesso para sentir sua influência (água livre ou *bulk water*). Sendo assim, o processo de condução de frequências mais altas sente os efeitos da proximidade da interface do material, porém de forma menos intensa do que ocorreria caso estivesse em contato com a superfície.

O tempo de relaxação do processo 'lento' para as amostras de gesso seco e hidratado em função da temperatura está representado na Figura 48:

Figura 388 – Tempo de relaxação do processo de condução ‘lento’ em função do inverso da temperatura, na representação de Arrhenius para as amostras de gesso seco e úmido.

Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de relaxação da amostra de gesso seco, Figura 48, é a soma de dependências de Arrhenius e não Arrhenius na faixa de temperaturas estudada. Para temperaturas maiores que $-43^{\circ}C$ ($230K$), o processo de condução apresenta comportamento cooperativo e é descrito em termos da expressão VTF (Equação 14) com D (parâmetro de fragilidade do líquido) ~ 19 e $T_0 = 135K$. Para $T < -43^{\circ}C$, a dependência da temperatura passa a ser analisada em termos da relação de Arrhenius, com energia de ativação de $(19 \pm 3) \text{ kJ/mol}$.

Analogamente, na amostra de gesso úmido, o tempo de relaxação do processo ‘lento’ é representado por uma expressão VTF com $D \sim 25$ e $T_0 = 135K$ para temperaturas maiores que $-46^{\circ}C$ ($227K$). Em temperaturas menores, o tempo de relaxação passa a ser caracterizado pela equação de Arrhenius, com energia de ativação de $(22 \pm 4) \text{ kJ/mol}$.

A transição observada em $-45^{\circ}C$ é típica da água confinada em ambientes confinados e está em concordância com o previsto anteriormente^{91,147}.

Os diagramas de permissividade, Figura 49, evidenciam a presença de dois processos relacionados ao movimento da água nas amostras de gesso:

Figura 399 – A) Perda dielétrica em função da frequência para amostras de gesso secas (<3% de água) e úmidas (40% de água). B) Perda dielétrica em função da frequência em -30°C, -40°C e -50°C para a amostra úmida.

Fonte: Elaborada pela autora.

A amostra de gesso úmido apresenta um processo de relaxação detectável, em aproximadamente 1 kHz, cuja largura vai progressivamente aumentando (Figura 49B). Também de acordo com as medidas realizadas, a perda dielétrica do gesso seco exibe dois processos de relaxação no intervalo de frequências analisado. O primeiro processo, chamado de 'lento', ocorre em ~ 100 Hz e o segundo, chamado de 'rápido', acontece em ~ 100 kHz.

A dependência do tempo de relaxação em função da temperatura para os processos visualizados no gesso seco é apresentada na Figura 50:

Figura 50 – Tempo de relaxação dielétrica em função da temperatura para o processo ‘lento’ do gesso seco e hidratado em (A) e para o processo ‘rápido’ do gesso seco (B) na representação de Arrhenius.

Fonte: Elaborada pela autora.

A relaxação correspondente ao processo ‘rápido’ tem energia de ativação (Figura 50A) de (51 ± 2) kJ/mol. O tempo de relaxação, no caso do processo ‘lento’, é descrito por uma equação VTF para temperaturas maiores que $-48^\circ C$ (225K), com $T_0 = 135K$, e $D = 23$, para a amostra seca e 26, para o gesso hidratado. Para temperaturas menores que $-48^\circ C$, o tempo de relaxação passa a ser termicamente ativado com energia de ativação de (21 ± 2) kJ/mol para o gesso seco e (24 ± 3) kJ/mol, para o gesso hidratado.

De acordo com as medidas de RMN já reportadas⁹⁴, nas pastilhas de gesso comprimidas existem duas populações de água confinada que permanecem na amostra, mesmo depois de extensiva secagem. Esses resultados, combinados com os experimentos mecânicos já citados neste trabalho^{90,91}, indicam que as camadas de nano água confinadas são responsáveis pela adesão dos cristais de gesso.

A análise das informações extraídas da Espectroscopia de Impedância vem ao encontro dessas conclusões. Os espectros elétricos e dielétricos apresentam mecanismos de condução e relaxação que ocorrem nas faixas de frequência

características de água confinada, com tempos de relaxação que mostram uma transição dinâmica ocorrendo em aproximadamente -45°C . E, nesse cenário, a impedância elétrica vem confirmar os resultados obtidos com a permissividade complexa, com um processo de condução que tem a mesma origem do processo de relaxação, ou seja, moléculas de água ligadas à cadeia rígida do gesso. Porém, nos experimentos realizados, não é possível distinguir as duas populações de água confinada observadas nas medidas de RMN.

O processo 'rápido' ilustrado no diagrama de $\epsilon'' \times f$ tem sido associado em outros materiais, a *clusters* de moléculas de água ligadas umas às outras^{143,157}. A magnitude dos tempos de relaxação exibidos na Figura 49B indica que as moléculas de água envolvidas voltam rapidamente para a posição inicial. E, depois de quebrar duas ligações hidrogênio, como sugerido pela energia de ativação calculada (energia para quebrar uma ligação hidrogênio $\approx 23 \text{ kJ/mol}$), a molécula de água é livre para rotacionar e se ligar novamente a outra molécula.

5.5 Colágeno

A Figura 51 apresenta os espectros de Z'' , em diferentes temperaturas, do colágeno hidratado (50% de água em peso) e seco (3% de água na composição):

Figura 401 – Reatância (Z'') em função da frequência das amostras de colágeno hidratado (50% de água) e seco (3% de água).

Fonte: Elaborada pela autora.

O colágeno possui dois processos de condução: um exibido em frequências mais altas, chamado de 'rápido', e outro que ocorre em frequências mais baixas, chamado de 'lento'. Os diagramas da Figura 48 também apontam que não existem diferenças significativas entre os espectros do colágeno seco e hidratado, indicando que os processos existentes não dependem da quantidade de água na amostra. Além disso, a evolução da amplitude dos processos mostra que, em -20°C , existem mais íons responsáveis pela condução 'rápida' que pela 'lenta'. Em -40°C , as amplitudes são similares e, a partir de -60°C , o processo 'lento' sobrepuja o 'rápido' até que, em -70°C , só é possível discernir o processo de condução 'lento'.

A Figura 52 ilustra a dependência do tempo de relaxação, em função da temperatura, dos processos 'rápido' e 'lento':

Figura 412 – Dependência do tempo de relaxação elétrico em função da temperatura, na representação de Arrhenius, para o processo 'lento' (A) e 'rápido' (B) do colágeno

Fonte: Elaborada pela autora.

O processo 'rápido' (Figura 52B) é termicamente ativado, com energia de ativação calculada de (31 ± 2) kJ/mol para a amostra seca, e de (34 ± 2) kJ/mol para o colágeno hidratado. Como esses valores são superiores aos apresentados para o gelo (23 kJ/mol) e para o processo 'rápido' da sílica gel (21 kJ/mol), pressupõe-se que o processo não seja causado pela condução dos íons na rede de água cristalizada. Simulações teóricas e experimentos no infravermelho¹⁵¹ comprovaram a formação de 'nano piscinas' de água confinada entre as fibras de proteínas que comportam água interfacial e nuclear com diferenças expressivas entre elas. Nesse caso, a água nuclear não apresenta similaridades com a água livre, mas sofre influência das fibras do colágeno, uma vez que 'as nano piscinas' têm alguns nanômetros de largura^{152,153}. Assim sendo, uma vez que o processo 'rápido' não apresenta nenhuma singularidade, mas tem uma frequência máxima muito próxima do processo 'lento', é razoável supor que ele está relacionado com as moléculas de água nuclear.

O processo de condução 'lento' (Figura 52A) apresenta comportamento do tipo não-Arrhenius para temperaturas superiores a $-45^\circ C$ (228 K), representado pela equação de VTF, com $T_0 = 135$ K e $D = 29$ (colágeno hidratado) e $D = 32$ (colágeno

seco). O valor do parâmetro da fragilidade do sistema, D , é inversamente proporcional à fragilidade do líquido: quanto maior D , menos frágil é o líquido estudado¹⁵⁴. Portanto, a água confinada no colágeno hidratado é mais frágil que a água confinada no colágeno seco.

Para temperaturas inferiores a -45°C , o tempo de relaxação passa a ter dependência do tipo Arrhenius, característica de líquidos fortes, com energia de ativação de (28 ± 3) kJ/mol para a amostra hidratada, e (33 ± 3) kJ/mol para a amostra seca. Essa mudança de dependência de comportamento frágil – forte, igualmente observada no gesso, é atribuída à transição dinâmica da água confinada. Assim, também o líquido confinado perto da superfície do colágeno apresenta as propriedades da água super-resfriada.

Os diagramas de permissividade em função da frequência, Figura 53, revelam a presença de um único pico de relaxação dielétrica em -40°C .

Figura 423 – Diagramas de permissividade dielétrica para amostras de colágeno seco e hidratado obtidos em $T = -40^{\circ}\text{C}$. (A) $\varepsilon' \times f$ e (B) $\varepsilon'' \times f$.

Fonte: Elaborada pela autora.

O pico de relaxação retratado nos espectros da Figura 53 tem larguras amplas, caracterizando a distribuição de relaxações acontecendo em frequências próximas, tanto nas amostras hidratadas quanto nas secas. O parâmetro $\tan(\varepsilon''/\varepsilon')$, Figura 54, é uma forma conveniente de representar o número de processos dielétricos que

ocorrem no material. E, como pode ser observado, comprova que, embora exista uma distribuição de tempos de relaxações envolvidas no processo, ela se concentra em torno de uma única frequência, tanto para o colágeno seco quanto para o hidratado.

Figura 434 – Espectro de $\tan ((\epsilon''/\epsilon'))$ em função da frequência para o colágeno, seco e hidratado, em $T = -40^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de relaxação dos processos, ilustrado na Figura 55, apresenta dependência do tipo Arrhenius em todo o intervalo de temperaturas medido, tanto para o colágeno hidratado quanto para o seco. A energia de ativação calculada para essa relaxação foi de (37 ± 3) kJ/mol para a amostra hidratada e (35 ± 2) kJ/mol para a amostra seca.

Figura 445 – Dependência do tempo de relaxação dielétrico em função da temperatura para amostras de colágeno seco e hidratado.

Fonte: Elaborada pela autora.

Embora a energia de ativação calculada seja menor do que as mencionadas em experimentos anteriores, os diagramas obtidos são condizentes com os reportados na literatura^{103,105}. A relaxação é atribuída à resposta dielétrica do sistema proteína-água e não à reorientação das moléculas de água que não estão em contato direto com o colágeno^{101-102,105}.

Figura 456 – Dependência $\Delta\epsilon$ em função da temperatura para amostras de colágeno seco e hidratado.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 56 ilustra o comportamento da variável $\Delta\epsilon$ (força dielétrica) em função da temperatura para o colágeno seco e hidratado. $\Delta\epsilon$ é definida como a diferença entre $\epsilon_\infty - \epsilon_s$ (ϵ_∞ = constante dielétrica infinita, limite de altas frequências e ϵ_s = constante dielétrica estática, limite de baixas frequências) e é uma variável auxiliar na análise dos gráficos de permissividade. Os valores de $\Delta\epsilon$ para as amostras com 40% de água e 3% de água têm a mesma ordem de magnitude. Essa observação reforça o fato de que a relaxação é independente da quantidade de água na proteína e envolve populações de água que interagem diretamente com os grupos polares da cadeia da proteína. Ainda, o perfil da força dielétrica é típico de relaxações secundárias¹⁵⁵, uma vez que $\Delta\epsilon$ aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Embora os resultados obtidos com a permissividade dielétrica concordem com alguns trabalhos reportados na literatura^{104,105}, as análises de impedância vêm confirmar a existência da transição dinâmica em -45°C. Uma vez que a relaxação dielétrica no colágeno foi atribuída ao movimento das moléculas de água que estão associadas à cadeia da proteína, é possível que o movimento da cadeia esteja “mascarando” o comportamento frágil do líquido. Sendo assim, quando a análise é realizada subtraindo a influência das moléculas de colágeno (como no caso da impedância), é possível constatar a existência da singularidade da água confinada. Embora trabalhos recentes^{101,156} suportem a existência de uma transição frágil-forte no colágeno (e em proteínas com estrutura semelhante), mais experimentos são necessários para determinar (e conciliar) a origem dos fenômenos observados.

5.6 Álcool polivinílico (PVA)

A Tabela 1, elaborada na seção 4.1.4, está reproduzida a seguir com os pesos moleculares das amostras estudadas:

Tabela 1 – Peso molecular médio (M_w) e % de hidrólise do PVA utilizado.

Amostra	M_w (g/mol)	% hidrólise
A	9.000 – 10.000	98% - 99%
B	13.000 – 23.000	98%
C	31.000 – 50.000	98% - 99%
D	50.000 – 85.000	97%

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 57 ilustra os diagramas de impedância das amostras A, B, C, D e E, em função da frequência em $T = -40^{\circ}\text{C}$.

Figura 57 – Diagramas de impedância, em $T = -40^{\circ}\text{C}$, para amostras de PVA com diferentes composições. (A) $Z' \times f$. (B) $Z'' \times f$.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 57A evidencia a existência de dois processos de condução simultâneos no espectro elétrico, comuns às quatro amostras de PVA analisadas. O primeiro, visível em frequências mais altas, é chamado de processo 'rápido', e o segundo, detectado em frequências mais baixas, é chamado de 'lento'. O processo 'rápido', com energia de ativação média de 33 kJ/mol, tem propriedades similares aos outros processos 'rápidos' observados para as amostras de sílica e colágeno.

Para a amostra A, de menor peso molecular, o processo de condução 'lento' é observado em torno de 100Hz, em -40°C , enquanto, para as outras amostras, é detectado em frequências menores. A tabela 4 traz as estimativas dos valores da largura a meia altura (LMA) para os picos ilustrados na Figura 57B.

Tabela 4 – Largura a meia altura do processo de condução 'lento' observado nas amostras de PVA.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
LMA(Hz)	515 ± 8	5 ± 1	5 ± 1	10 ± 2

Fonte: Elaborada pela autora.

Embora o erro associado a estimativa seja alto, os dados indicam que quanto maior o peso molecular da amostra, menor será a distribuição de tempos de relaxação dentro do pico 'lento' (menor LMA). Considerando que polímeros com maior peso molecular tem maior grau de entrelaçamento (cross-linking)¹⁵⁸⁻¹⁵⁹ é possível admitir que a amostra D contenha uma distribuição mais regular de sítios de confinamento de água que a amostra A, de menor peso molecular, resultando em uma distribuição mais estreita de tempos de relaxação.

A Figura 58 ilustra o comportamento do tempo de relaxação do processo 'lento', na representação de Arrhenius, em função da temperatura para amostras de PVA com diferentes pesos moleculares:

Figura 58 – Dependência do tempo de relação elétrico em função da temperatura, na representação de Arrhenius, para as amostras de PVA.

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras B, C e D de PVA apresentam uma singularidade no tempo de relaxação do processo 'lento' em $T = -45^\circ C$ (228K). Para temperaturas maiores, a dependência é do tipo VTF e para $T < -45^\circ C$ os tempos de relaxação passam a seguir a lei de Arrhenius (Tabela 5). Entretanto, a amostra A apresenta comportamento de Arrhenius para todo o intervalo de temperaturas estudado, com energia de ativação de (42 ± 4) kJ/mol/mol.

Tabela 5 – Parâmetro de fragilidade e energia de ativação para amostras de PVA.

	Amostra B	Amostra C	Amostra D
D : T > -45°C	21 ± 4	23 ± 1	21 ± 2
Ea (kJ/mol): T < -45°C	28 ± 4	32 ± 2	29 ± 3

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras B, C e D tem valores de D próximos entre si e próximos do calculado tanto para as amostras de sílica quanto nas de colágeno e gesso. Essa similaridade indica que os materiais estudados compartilham o mesmo mecanismo de transporte e que o processo de condução dos íons na água confinada independe do meio confinante, desde que as condições próprias para o confinamento existam.

Na amostra A, de menor peso molecular, o entrelaçamento das cadeias não forma sítios propícios para que o comportamento anômalo da água confinada se manifeste. Neste caso, a água encontra-se confinada em espaços macrométricos que previnem seu comportamento como *bulk water*, mas que não são pequenos o suficiente para que ela exiba o comportamento da água super-resfriada. Por esta razão a dependência dos tempos de relaxação elétricos é termicamente ativada em toda a faixa de temperaturas estudada, sem que nenhuma singularidade tenha sido detectada.

Os diagramas de permissividade característicos das amostras de PVA, em T = -40°C, exibem um único processo de relaxação, como ilustra a Figura 59:

Figura 59 – Perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência de amostras de PVA com diferentes pesos moleculares em $T = -40^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Todas as amostras estudadas exibem um único processo de relaxação, na mesma faixa de frequência, que tem sido atribuído¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ a relaxação dos dipolos de cadeias laterais que estão em contato com a água. A dependência do tempo de relaxação desse processo é ilustrado pela Figura 60:

Figura 60 – Representação do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura para amostras de PVA com diferentes pesos moleculares.

Fonte: Elaborada pela autora.

O parâmetro de fragilidade D calculado para cada amostra está exposto na Tabela 6:

Tabela 6 – Parâmetro de fragilidade D para amostras de PVA.

D	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
	31 ± 4	31 ± 3	34 ± 3	36 ± 2

Fonte: Elaborada pela autora.

Ao contrário do observado para o espectro elétrico, o tempo de relaxação dielétrico não apresenta nenhuma singularidade e exibe dependência do tipo VTF em todo o intervalo de temperaturas analisado. Este processo é similar ao observado na sílica e concorda com os resultados previstos por Tamai¹¹². As moléculas de água ligadas à cadeia do PVA, na amostra de maior peso molecular, resultam em um líquido mais forte do que as ligadas às cadeias mais leves. Nos filmes de PVA, a dependência da temperatura de τ se aproxima do tipo Arrhenius à medida que o peso molecular aumenta.

O parâmetro D calculado deixa claro que a água que cerca a matriz polimérica se comporta como um líquido mais forte nas cadeias mais pesadas. Cadeias

poliméricas com dinâmica lenta afetam as ligações hidrogênio entre a água e o polímero, com consequente comprometimento das propriedades dinâmicas da água. Nesses casos, os efeitos cooperativos do sistema matriz-água diminuem e tendem a adotar o comportamento não cooperativo dos líquidos fortes, caracterizado pela dependência de Arrhenius^{112,160-161}.

6 Conclusão

O objetivo deste trabalho foi examinar a interação da água com substâncias hidrofílicas, utilizando para isso, os recursos disponíveis na técnica de Espectroscopia de Impedância, visando esclarecer os efeitos do confinamento nas propriedades da água em baixas temperaturas. Nesta seção, os resultados obtidos são brevemente discutidos e sumarizados.

A água confinada em amostras de sílica gel foi estudada tanto do ponto de vista dielétrico, quanto do elétrico. Os resultados de impedância complexa mostraram a existência de duas populações de água na matriz de sílica gel: uma, que cristaliza com propriedades semelhantes às do gelo, e outra que não cristaliza, com características próprias de água confinada. Os processos de condução associados a estas populações foram chamados de 'rápido' e 'lento', respectivamente, de acordo com a frequência na qual os picos de cada processo foram observados.

Experimentos realizados com amostras de sílica gel com diferentes percentuais de água mostraram que o processo 'lento' predomina sobre o processo 'rápido' e existe independentemente do grau de hidratação das amostras. Além disso, constatou-se que a dependência do tempo de relaxação elétrico do processo segue a lei de Arrhenius, com uma singularidade existente em -60°C (213K) (que também não é afetada pela quantidade de água existente nas amostras). A análise do efeito da hidratação das amostras no processo 'rápido' confirmou que ele está relacionado a rede de moléculas de água "livre" (*bulk water*) que não está em contato com a superfície: enquanto ele está presente nas amostras hidratadas, quase desaparece nas que possuem menos água.

A singularidade existente em -60°C está de acordo com o previsto por simulações dinâmicas e resultados experimentais^{148-150,163} para o mínimo de densidade e do tempo de relaxação da água confinada, obtidos por espalhamento de nêutrons, mas não havia sido observada ainda para as propriedades elétricas da água confinada.

A adição de íons capazes de alterar a estrutura das ligações hidrogênio resultou na quebra das ligações existentes entre a sílica gel e as moléculas de água, afetando portanto, o tempo de relaxação associado ao processo 'lento'. A dependência do tempo de relaxação elétrico em função da temperatura deixou de manifestar uma

singularidade em -60°C e aproximou-se daquela exibida pelo processo ‘rápido’ nos casos em que cloreto de magnésio e de alumínio foram incorporados ao gel. Constatou-se, assim, que a rede formada por ligações hidrogênio entre as primeiras camadas de água e a interface da sílica é crucial para que exista condução na água confinada.

O tempo de relaxação dielétrico do único mecanismo de relaxação existente nos espectros de permissividade apresentou comportamento do tipo VTF, sem nenhuma singularidade, em todo o intervalo de temperaturas analisado. Essa relaxação também provou ser independente da quantidade de água existente nas amostras, mas foi afetada fortemente quando os sais foram adicionados ao gel. No caso da adição de cloreto de magnésio e cloreto de alumínio, observou-se que o tempo de relaxação do mecanismo deixou de ser do tipo VTF e passou a obedecer a lei de Arrhenius.

Medidas auxiliares de ressonância magnética contribuíram para consolidar a hipótese de que a singularidade do tempo de relaxação elétrico, derivado dos diagramas de impedância, é resultado a uma transição dinâmica frágil-forte. Os espectros de RMN exibiram dois picos de relaxação: o primeiro, associado a moléculas com maior grau de restrição e, o segundo, com tempos de relaxação mais baixos, associados as moléculas de *bulk water*. O tempo de relaxação das moléculas mais rígidas manifestou uma dependência do tipo VTF para temperaturas superiores a -60°C , e dependência do tipo Arrhenius para temperaturas inferiores. Essa transição de comportamento é característica de transições dinâmicas do tipo frágil-forte, e está relacionada as mudanças das propriedades dinâmicas e estruturais da água.

Tanto os espectros de impedância do gesso, quanto os do colágeno, possuem dois processos de condução em baixas temperaturas: um chamado de ‘rápido’, em frequências mais altas, e outro chamado de ‘lento’ em frequências mais baixas. Assim como no hidrogel de sílica, o processo ‘rápido’ do gesso e do colágeno é influenciado pela quantidade de água existente nos materiais e tem origem na condução dos íons que ocorre na rede formada por moléculas que estão longe das superfícies. Já o processo ‘lento’, apresenta claramente a transição dinâmica frágil-forte na dependência do tempo de relaxação elétrico em função da temperatura em aproximadamente -45°C (228K).

Dois processos de relaxação distintos são detectados nos diagramas de perda dielétrica do gesso, tanto do hidratado quanto do seco: um em frequências mais altas chamado de ‘rápido’, e outro em frequências mais baixas, chamado de ‘lento’. No caso

do gesso, os espectros elétricos e dielétricos exibem mecanismos de condução e relaxação que ocorrem nas faixas de frequência características de água confinada (processo 'lento'). Os tempos de relaxação desse processo deixam de ter dependência do tipo VTF para temperaturas maiores que -45°C , para seguirem a lei de Arrhenius em temperaturas mais baixas, claramente demonstrando a transição dinâmica da água confinada e confirmando os resultados obtidos anteriormente.

Os espectros dielétricos das amostras de colágeno seco e hidratado apresentaram um único processo de relaxação. A relaxação observada é secundária, típica de cadeias laterais, e está relacionada à interação da água com as cadeias da proteína, por ser independente do nível de hidratação do material.

As medidas elétricas realizadas em amostras de PVA de diferentes pesos moleculares mostrou que o tamanho da cadeia do polímero influencia diretamente as propriedades da água confinada. Todos os filmes poliméricos analisados ter os processos de condução 'rápido' e 'lento'. O tempo de relaxação elétrico na amostra de menor peso molecular é termicamente ativado em toda faixa de temperaturas analisada, enquanto os das amostras de maior peso molecular exibem claramente uma mudança de comportamento de VTF para Arrhenius em cerca de $T = -45^{\circ}\text{C}$.

O espectro dielétrico dos filmes de PVA estudados contém um único pico de relaxação dielétrica, cujo tempo de relaxação tem dependência do tipo VTF em todo o intervalo de temperaturas analisado. Os valores calculados para o parâmetro de fragilidade do sistema polímero-água mostraram que as moléculas de água ligadas à cadeia do PVA, nas amostras de maior peso molecular, resultaram em líquidos mais fortes do que as ligadas às cadeias mais leves.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a interação da água confinada com os materiais hidrofílicos analisados, independe do material estudado, na medida em que apresenta o mesmo perfil de resposta elétrica para todos eles. Em baixas temperaturas, as redes de condução formadas por duas populações de água se destacam no espectro de impedância:

- 1) a primeira está relacionada às porções de água cujas propriedades se aproximam mais da água livre do que da confinada. Esta rede é constituída por água (*bulk water*) que é capaz de cristalizar e que tem frequência característica e energia de ativação da mesma ordem de grandeza das observadas e calculadas para o gelo.

- 2) na segunda rede, a condução dos íons predomina sobre a primeira e essa rede não é influenciada pelo nível de hidratação das amostras. Seu tempo de

relaxação elétrico apresenta singularidades em função da temperatura e três das quatro substâncias estudadas exibiram transições dinâmicas do tipo frágil-forte (VTF $\rightarrow$ Arrhenius). Os parâmetros de fragilidade calculados para as equações do tipo VTF tem a mesma ordem de grandeza, assim como as energias de ativação das equações de Arrhenius, obtidas nos gráficos de $\log \tau$ dos processos 'lentos'.

Referências

- 1 BALL, P. Water as an active constituent in cell biology. **Chemical Reviews**, v. 108, n.1. p. 74-108, 2008.
- 2 KIRBY, B. J. **Micro- and nanoscale fluid mechanics**: transport in microfluidic devices. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 534p.
- 3 LI, W; GREENER, J; VOICU, D; KUMACHEVA, E. Multiple modular microfluidic (M3) reactors for the synthesis of polymer particles. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 18, p.2715-2721, 2009.
- 4 SHEMESH, J.; BRANSKY, A.; KHOURY, M.; LEVENBERG, S. Advanced microfluidic droplet manipulation based on piezoelectric actuation. **Biomedical Microdevices**, v. 12, n. 5, p. 907-914, 2010.
- 5 DAS, S. K.; CHOI U. S.; YU, W.; PRADEEP, T. **Nanofluids**: science and technology. New York: Wiley-Interscience, 2010. 397p.
- 6 WATER structure and science. Londres, 2012. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water/>>. Acesso em: 18/12/2013.
- 7 BAGCHI, B. **Water in biological and chemical processes**: from structure and dynamic to function. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 374p.
- 8 MARECHAL, Y. **The hydrogen bond and the water molecule**: the physics and chemistry of water, aqueous and bio media. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. 332p.
- 9 PAULING. **The nature of the chemical bond**. Ithaca: Cornell University Press, 1960. 664p.
- 10 KELL, G. S. Thermodynamic and transport properties of fluid water. In: FRANKS, F. (Ed.). **Water**: a comprehensive treatise. New York: Plenum Press, 1972. p. 363–412.
- 11 RICCI, M.A.; BRUNI, F.; SOPER, A. K. Water confined in Vycor glass. I. a neutron diffraction study. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 5, p. 1478-1485, 1998.
- 12 BERGMAN, R.; SWENSON, J. Dynamics of super cooled water in confined geometry. **Nature**, v. 403, p. 283-286, 2000. doi:10.1038/35002027
- 13 STREKALOVA, E.; MAZZA, M.; STANLEY, H.; FRANZESE, G. Large decrease of fluctuations for super cooled water in hydrophobic nanoconfinement. **Physical Review Letters**, v. 106, n.14, p. 145701, 2011.
- 14 PAREZ, S.; PŘEDOTA, M.; MACHESKY, M. Dielectric properties of water at rutile and graphite surfaces: effect of molecular structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 9, p. 4818-4834, 2014.

- 15 ISAACS, E.D.; SHUKLA, A.; PLATZMAN, P. M.; HAMANN, D.R.; BARBIELLINI, B.; TULKS, J. Compton scattering evidence for covalence of the hydrogen bond in ice. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 3, p. 403–406, 2000.
- 16 HASTED, J. B. Liquid water: dielectric properties. In: FRANKS, F.(Ed.). **Water: a comprehensive treatise**. New York: Plenum Press, 1972. p. 255–309.
- 17 LIQUID water hydrogen bond. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Liquid_water_hydrogen_bond.png>. Acesso em: 08/11/2013.
- 18 BARTHA, F.; KAPUY, O.; KOZMUTZA, C.; VAN ALSENOY, C. Analysis of weakly bound structures: hydrogen bond and the electron density in a water dimer. **Journal of Molecular Structure**, v. 666–667, p.117–122, 2003. doi: 10.1016/j.theochem.2003.08.020
- 19 DANNENBERG, J. J. Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. models for crystals and peptides. **Journal of Molecular Structure**, v. 615, n.1-3, p.219-226, 2002.
- 20 KEUTSCH, F. N.; SAYKALLY, R. J. Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 98, n. 19, p.10533-10540, 2001.
- 21 DOKTER, A. M.; WOUTERSEN, S.; BAKKER, H. J. Anomalous slowing down of the vibrational relaxation of liquid water upon nanoscale confinement. **Physical Review Letters**, n. 94, n. 17, p. 17830, 2005.
- 22 HUMMER, G.; RASAIHA, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. **Nature**, v. 414, n. 6860, p. 188-190, 2001.
- 23 HANASAKI, I.; NAKATANI, A. Hydrogen bond dynamics and microscopic structure of confined water inside carbon nanotubes. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 17, p.174714, 2006.
- 24 EISENBERG, D.; KAUZMANN, W. **The structure and properties of water**. New York: Oxford University Press, 1969. 308p.
- 25 KELL, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0.deg. to 150.deg. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 20, n. 1, p.97–105, 1975.
- 26 BANERJEE, D.; BHATA, S. N.; BHATA, S. V.; LEPORINI, D. ESR evidence for two coexisting liquid phases in deeply supercooled bulk water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n.28, p.11448–11453, 2009.

- 27 CHEN, S.; MALLAMACE, F.; MOU, C.; BROCCIO, M.; C.CORSARO; FARAONE, A.; LIU, L. The violation of Stokes-Einstein relation in supercooled water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 35, p.12974–12978, 2006.
- 28 DEBENEDETTI, P.G.; STILLINGER, F.H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, n. 6825, p.259-267, 2001.
- 29 SOPER, A.; RICCI, M. A. The structure of high density and low-density water. **Physical Review Letters**, v. 103, p. 2881, 2000. doi: 10.1103/PhysRevLett.84.2881
- 30 MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. **Nature**, v. 396, n.6709, p. 329, 1998.
- 31 YEH, Y. L.; MOU, C.Y. Orientational relaxation dynamics of liquid water studied by molecular dynamics simulation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p.3699-3705, 1999.
- 32 FARAONE, A.; LIU, L.;MOU, C. Y.; YEN, C.W.; CHEN, S. H. Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 22, p.10843, 2004.
- 33 LIU, L.; CHEN, S. H.; FARAONE, A.; YEN, C. W; MOU, C. Y. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 11, p.117802, 2005.
- 34 DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Supercooled and glassy water. **Physics Today**, v. 56, n. 6, p.40–46, 2003.
- 35 ANGELL, C. A.; SICHINA, W. J.; OGUNI, M. Heat-capacity of water at extremes of supercooling and superheating. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 86, n. 6, p.998-1002, 1982.
- 36 SPEEDY, R. J.; ANGELL, C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . **Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 3, p.851-858, 1976.
- 37 GLOSLI, J. N.; REE, F. H. Liquid-liquid phase transformation in carbon. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 23, p.4659–4662, 1999.
- 38 VAN THIEL, M.; REE, F. H. High-pressure liquid-liquid phase change in carbon. **Physical Review. B: condensed matter**, v. 48, n. 6, p.3591–3599, 1993.
- 39 LACKS, D. J. First-order amorphous-amorphous transformation in silica. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 20, p.4629–4632, 2000.
- 40 SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid-liquid phase transition in supercooled liquid silicon. **Nature Materials**, v. 2, n. 11, p.739–743, 2003.

- 41 KATAYAMA, Y.; MIZUTANI, T.; UTSUMI, W.; SHIMOMURA, O.; YAMAKATA, M.; FUNAKOSHI, K. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. **Nature**, v. 403, n. 6766, p.170–173, 2000.
- 42 ZANOTTI, J. M.; BELLISSENT-FUNEL, M.C.; CHEN, S.H. Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. **Europhysics Letters**, v. 71, n.1, p.91-97, 2005.
- 43 STANLEY, H. E.; KUMAR, P.; XU, L.; YAN, Z.; MAZZA, M. G.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S. H.; MALLAMACE, F. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: some recent progress. **Physica A**, v. 386, n. 2, p.729–743, 2007.
- 44 CHRISTENSON, H. K. Confinement effects on freezing and melting. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 13, n. 11, p.R95–R133, 2001.
- 45 ERKO, M.; FINDENEGG, G. H.; CADE, N.; MICHETTE, A. G.; PARIS, O. Confinement-induced structural changes of water studied by Raman scattering. **Physical Review B**, v. 84, n. 10, p.104205, 2011.
- 46 TRUSKETT, T. M.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. Thermodynamic implications of confinement for a water-like fluid. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 5, p.2401-2418, 2001.
- 47 CASTRILLION, S. R.V.; GIOVAMBATTISTA, N.; AKSAY, I. A.; DEBENEDETTI, P.G. Effect of surface polarity on the structure and dynamics of water in nano-scale confinement. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 5, p.1438-1446, 2009.
- 48 JU, S.P.; CHANG, J.-G.; LIN, J. S.; LIN, Y.S. The effects of confinement on the behavior of water molecules between parallel plates of (001) planes. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 15, p.154707, 2005.
- 49 STANLEY, H. E.; BULDYREV, S. V.; KUMAR, P.; MALLAMACE, F.; MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; XU, L.; FRANZESES, G. Water in nanoconfined and biological environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n.2, p.629-640, 2011.
- 50 CAËR, S. L.; LIMA, M.; GOSSET, D.; SIMEONE, D.; BERGAYA, F.; POMMERET, S.; RENAULT, J. P.; RIGHINI, R. Dynamics of water confined in clay minerals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p.12916-12925, 2012.
- 51 BRUNI, F.; RICCI, M.A.; SOPER, A. K. Water confined in vycor glass. I. a neutron diffraction study. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 4, p.1478-1485, 1998.
- 52 HIRUNSIT, P.; BALBUENA, P. B. Effects of confinement on water structure and dynamics: a molecular simulation study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 4, p. 1709-1715, 2007.
- 53 PILETIC, I. R.; TAN, H. S.; FAYER, M. D. Dynamics of nanoscopic water: vibrational echo and infrared pump-probe studies of reverse micelles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 45, p.21273-21284, 2005.

- 54 LI, T.; HASSANALI, A. A.; KAO, Y.T.; ZHONG, D., SINGER, S.J. Hydration dynamics and time scales of coupled water-protein fluctuations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 11, p.3376-3382, 2007.
- 55 FAYER, M. D.; LEVINGER, N. E. Analysis of water in confined geometries and at interfaces. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 89-107, 2010. doi:10.1146/annurev-anchem-070109-103410.
- 56 GILIJAMSE, J. J.; LOCK, A. J.; BAKKERG, H. J. Dynamics of confined water molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 9, p.3202-3207, 2004.
- 57 MALLAMACE, F.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L.; MOU, C. Y.; CHEN, S. H. Dynamical properties of confined supercooled water: an NMR study. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 18, n. 36, p.S2285–S2297, 2006.
- 58 LIU, D. Z.; ZHANG, Y.; CHEN, C. C.; MOU, C. Y.; POOLE, P. H.; CHEN, S. H. Observation of the density minimum in deeply supercooled confined water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 104, n. 23, p.9570–9574, 2007.
- 59 STANLEY, H. E.; KUMAR, P.; HAN, S.; MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; BULDYREV, S. V.; FRANZESE, G.; MALLAMACE, F.; XU, L. Heterogeneities in confined water and protein hydration water. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 21, n. 50, p.504105, 2009.
- 60 FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. The widom line of supercooled water. **Journal of Physics: condensed matter**, v.19, n.20, 205126, 2007.
- 61 MALLAMACE, F.; BRANCA, C.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; MOU, C. Y.; CHEN, S. H. The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{K} < T < 373\text{K}$. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 104, n. 47, p.18387–18391, 2007.
- 62 LIU, D. Z.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; WU, J. L.; CHEN, C. C.; MOU, C. Y.; CHEN, S. H. Density measurement of 1-D confined water by small angle neutron scattering method: Pore size and hydration level dependences. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n.14, p.4309–4312, 2008.
- 63 ZHANG, Y.; CHEN, S. H.; LIU, K. H.; LAGI, M.; LIU, D.; LITTRELL, K. C.; MOU, C. Y. Absence of the density minimum of supercooled water in hydrophobic confinement. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 15, p.5007–5010, 2009.
- 64 FARAONE, A.; LIU, L.; MOU, C. Y.; SHIH, P. C.; BROWN, C.; COPLEY, J. R. D.; DIMEO, R. M.; CHEN, S. H. Dynamics of supercooled water in mesoporous sílica matrix MCM-48-S. **European Physical Journal E**, v. 12, n.1, p.S59–S62, 2003.

- 65 SWENSON, J.; JANSSON, H.; BERGMAN, R. Relaxation processes in supercooled confined water and implications for protein dynamics. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 24, p.247802, 2006.
- 66 HEDSTROM, J.; SWENSON, J.; BERGMAN, R.; JANSSON, H.; KITTAKA S. Does confined water exhibit a fragile-to-strong transition? **European Physical Journal: special topics**, v.141, p.53–56, 2007. doi: 10.1140/epjst/e2007-00016-0.
- 67 STANLEY, H. E.; BULDYREV, S. V.; KUMAR, P.; MALLAMACE, F.; MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; XU, L.; FRANZESE, G. Water in nanoconfined and biological logical environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 2, p.629–640, 2011.
- 68 SOPER, A. K. Structural transformations in amorphous ice and supercooled water and their relevance to the phase diagram of water. **Molecular Physics**, v.106, n.16-18, p.2053–2076, 2008.
- 69 JOHARI, G. P. Origin of the enthalpy features of water in 1.8 nm pores of MCM-41 and the large C(p) increase at 210 K. **Journal of Chemical Physics**, v. 130, n.12, 2009. doi: 10.1063/1.3103950.
- 70 LIU, L.; CHEN, S. H.; FARAONE, A.; YEN, C. W.; MOU, C. Y. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 11, p.117802, 2005.
- 71 CHANG, S.L.; WU, T.; MOU, C. Y. Instantaneous normal mode analysis of orientational motion in liquid water. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 8, p. 3605-3612, 2004.
- 72 ANGELL, C.A. et al. Insights into phases of liquid water from study of its unusual glass-forming properties. **Science**, v. 319, n. 5863, p. 582-588, 2008.
- 73 GELB, L.D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; BARTKOWIAK, M. Phase separation in confined systems. **Reports on Progress in Physics**, v.62, n. 12, p.1573-1659, 1999.
- 74 KOGA, K.; GAO, G.T.; TANAKA, H.; ZENG, X. C. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. **Nature**, v. 412, p. 802-805, 2001. doi:10.1038/35090532
- 75 ERKO, M.; FINDENEGG, G. H.; CADE, N.; MICHETTE, A.G.; PARIS, O. Confined-induced structural changes of water studied by Raman scattering. **Physical Review B**, v. 84, n. 10, p.104205, 2011.
- 76 GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P.G. Effect of pressure on the phase behavior structure of water confined between nanoscale hydrophobic plates. **Physical Review E**, v. 73, n. 4, p.041604, 2006.

- 77 HUA, L.; ZANG, R.; BERNE, B.H. Hydrophobic interactions and dewetting between plates with hydrophobic and hydrophilic domains. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 3, p.5244-5253, 2009.
- 78 GAO, J.; LUEDTKE, W.D.; LANDMAN, U. Layering transitions and dynamics of confined liquid films. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 4, p.705-708, 1997.
- 79 KLEIN, J.; KUMACHEVA, E. Confinement-induced phase-transitions in simple liquids. **Science**, v. 269, n. 5225, p.7816-819, 1995.
- 80 SCHEIDLER, P.; KOB, W.; BINDER, K. Static and dynamical properties of supercooled liquid confined in a pore. **Journal de Physique IV**, v. 10, n.PR7, p. 33-36, 2000.
- 81 KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; STARR, F. W.; GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E. Thermodynamics, structure and dynamics of water confined between hydrophobic plates. **Physical Review E**, v. 72, n. 5, p.051503, 2005.
- 82 LIU, L.; FARAONE, A.; MOU, C.-Y.; SHIH, P.-C.; CHEN, S.-H. Slow dynamics of supercooled water confined in nanoporous silica materials. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 16, n. 45, p.S5403-5436, 2004.
- 83 FOUZRI, A.; SRIDI, R. D.; OUMEZZINE, M. Water confined in silica gel and in vycor glass at low and room temperature, x-ray diffraction study. **Journal Of Chemical Physics**, v. 116, n. 2; p.791-797, 2002.
- 84 PATHMANATHANT,K.; JOHARI, G. P. Relaxation and crystallization of water in a hydrogel. **Journal of the Chemical Society: faraday transactions**, v. 90, n. 8, p. 1143-1148, 1994.
- 85 BRUNI, F.; SCHIRÒ, G.; CUPANE A.; PAGNOTTA S. E. Dynamic properties of solvent confined in silica gels studied by broadband dielectric spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 47-51, p. 4546 4551, 2007.
- 86 CAMMARATA, M. et al. Structure and dynamics of water confined in silica hydrogels: X-ray scattering and dielectric spectroscopy studies. **European Physical Journal E**, v. 12, n.1, p.63-66, 2003.
- 87 SARAIDAROV, T.; AXELROD, E.; FELDMAN, Y.; REISFELD, R. Dielectric behavior and percolation phenomena in porous silica gels. **Chemical Physics Letters**, v. 324, n. 1, p.7-14, 2000.
- 88 GUTINA, A.; AXELROD, E.; PUZENKO, A.; PASEK, E. R.; KOZLOVICH, N.; FELDMAN, Y. Dielectric relaxation behavior of porous glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 235-237, p. 302-307, 1998. doi: 10.1016/S0022-3093(98)00562-6

- 89 CHAPPUIS, J. A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 156, n. 1-3, p.223–241, 1999.
- 90 SOUZA, M. F.; ROSSETTO, H.L.; KANNO, W. M. **High resistance gypsum parts and preparation method to obtain these parts**. PCT – WO2007033452, 29 March 2007.
- 91 KANNO, W. M. **Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho**. 2009. 130p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.
- 92 LUZAR, A.; CHANDLER, D. Effect of environment on hydrogen bond dynamics in liquid water. **Physical Review Letters**, v.76, n.6, p.928-931, 1996.
- 93 HRIBAR, B. et al. How ions affect the structure of water. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, n. 41, p.12302-12311, 2002.
- 94 D'EURYDICE, M.N.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T. J.; SOUZA, M. F. **Microstructure evolution and water dynamics during the hydration reaction of high strength mould compressed gypsum: an NMR study**. Em elaboração.
- 95 DEHL, R. E. Collagen: mobile water content of frozen fibers. **Science**, v. 170, n. 3959, p.738-739, 1970.
- 96 VOGEL, M. Origins of apparent fragile-to-strong transitions of protein hydration waters. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 22, p.22570, 2008.
- 97 CHEN, S. H., et al. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 24, p.9012-9016, 2006.
- 98 SWENSON, J.; JANSSEN, H.; HEDSTROEM, J.; BERGMAN, R. Properties of hydration water and its role in protein dynamics. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 19, n. 20, p.205109, 2007.
- 99 CHEN, S. H., et al. Experimental evidence of fragile-to-strong dynamic crossover in DNA hydration water. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 17, p.171103, 2006.
- 100 CHU, Q. X., et al. Observation of a dynamic crossover in RNA hydration water which triggers a dynamic transition in the biopolymer. **Physical Review E**, v. 77, n. 1, p.011908, 2008.
- 101 MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; PAGNOTTA, S. E.; BRUNI, F.; STANLEY, E.; FRANZESE, G. More than one dynamic crossover in protein hydration water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n.50, p.19873–19878, 2011.

- 102 GAINARU, G.; FILLMER, A.; BOHMER, R. Dielectric response of deeply supercooled hydration water in the connective tissue proteins collagen and elastin. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 38, p.12628–12631, 2009.
- 103 LUSCEAC, S. A.; et al. NMR and dielectric studies of hydrated collagen and elastin: evidence for a delocalized secondary relaxation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 2, p.655–663, 2011.
- 104 PAWLUS, S.; KHODADADI, S.; SOKOLOV, A.P. Conductivity in hydrated proteins: no signs of the fragile-to-strong crossover. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 10, p.108103, 2008.
- 105 PANAGOPOULOU, A.; KYRITSIS, A.; SHINYASHIKI, N.; PISSIS, P. Protein and water dynamics in bovine serum albumin–water mixtures over wide ranges of composition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 15, p.4593-4602, 2012.
- 106 PANAGOPOULOU, A.; et. al. Glass transition and dynamics in lysozyme-water mixtures over wide ranges of composition. **Food Biophysics**, v. 6, n. 2, p.199-209, 2011.
- 107 PANAGOPOULOU, A.; et. al. Glass transition and dynamics in BSA–water mixtures over wide ranges of composition studied by thermal and dielectric techniques. **Biochimica et Biophysica Acta: proteins and proteomics**, v. 1814, n. 12, p. 1984-1996, 2011.
- 108 ASAKURA, T.; ANDO, I. **Solid state NMR of polymers**. Amsterdam: Elsevier, 1998. 999p.
- 109 PARADOSSI, G.; FINELLI, I.; NATALI, F.; TELLING, M.T.F.; CHIESSI, E. Polymer and water dynamics in poly(vinyl alcohol)/poly(methacrylate) networks. a molecular dynamics simulation and incoherent neutron scattering investigation. **Polymers**, v. 3, n. 4, p.1805-1832, 2011.
- 110 PARADOSSI, G.; FINELLI, I.; NATALI, F.; TELLING, M.T.F.; CHIESSI, E. Supercooled water in PVA matrixes: I. an incoherent quasi-elastic neutron scattering (QENS) study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 33, p.8363-8371, 2003.
- 111 CERVENY, S.; SCHWARTZ, G. A.; BERGMAN, R.; SWENSON, J. Glass transition and relaxation processes in supercooled water. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 24, p.245702, 2004.
- 112 TAMAI, Y.; TANAKA, H. Effects of polymer chains on structure and dynamics of supercooled water in poly(vinyl alcohol). **Physical Review E**, v. 59, n. 5, p. 5647-5654, 1999.
- 113 TAMAI, Y.; TANAKA, H.; NAKANISHI, K. Molecular dynamics study of polymer-water interaction in hydrogels. 1. hydrogen-bond structure. **Macromolecules**, v. 29, n. 21, p.6750-6760, 1996.

- 114 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley and Sons, 1987. 368p.
- 115 KREMER, F.; SCHÖNHALS, A. **Broadband dielectric spectroscopy**. New York: Springer, 2002. 729p.
- 116 ASAMI, K. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n.8, p. 1617–1659, 2002.
- 117 DEBEYE, P. **Polar molecules**. New York: Chemical Catalog Co, 1929. 172p.
- 118 JORCIN, J.B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n.8-9, p. 1473-1479, 2006.
- 119 HILL, N. E.; VAUGHAN, W. E.; PRICE, A. H.; DAVIES, M. **Dielectric properties and molecular behaviour**. London: Van Nostrand Reinhold Company, 1969. 480p.
- 120 RATNER, M.A. Aspects on theoretical treatments of polymer solid electrolytes: transport theory and models. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A (Ed.). **Polymer electrolytes review**. London: Elsevier Applied Science, 1987. p.173-236.
- 121 DYRE, J. C. Colloquium : the glass transition and elastic models of glass-forming liquids. **Reviews of Modern Physics**, v. 78, n. 3, p.953-972, 2006.
- 122 VINCENT, C.A. Progress in solid state chemistry. **Polymer Electrolytes**, v. 17, n.3, p.145-261, 1987.
- 123 KURSAWE, M.; ANSELMANN, R.; HILARIUS, V.; PFAFF, G., Nano-particles by wet chemical processing in commercial applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 33, n. 1, p.71-74, 2005.
- 124 ILER, R. K. **The chemistry of sílica**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 866p.
- 125 BUCKLEY A. M.; GREENBLATT M. The sol-gel preparation of sílica gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p.599-602, 1994.
- 126 CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTIFICO E TECNOLÓGICO; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Gilberto Goissis; Ana Maria Plepis; Jose Luis Rocha. **Processo de extração de colágeno de tecidos animais com auxílio de solvente orgânico em meio alcalino** BR n. PI 9405043-3, 16 dez. 1994.
- 127 GOISSIS, G.; GOES, J. C. Géis de colágeno aniônico: ransana como biomateriais: preparação e caracterização físico-química. **Polímeros**, v. 7, n. 3, p.32-39, 1997.
- 128 LIGHT, S.; BEVILACQUA, A.C.; MORASH, K.R. The fundamental conductivity and resistivity of water. **Electrochemical and Solid-State Letter**, v. 8, n. 1, p. E16-17, 2005.

- 129 WORKMAN, E. J.; TRUBY F.K.; DROST-HANSEN, W. Electrical conduction in halide contaminated ice. **Physical Review**, v. 94, n.4, p. 1073, 1954.
- 130 PETRENKO VF; CHESNAKOV, A. On a nature of charge carrier in ice. **Soviet Physics: solid state**, v. 32, p.2368-2373, 1990.
- 131 HIPPEL, A.; von; KNOLL, D.B.; WESTPHAL, W.B. The dielectric relaxation spectra of water, ice, and aqueous solutions and their interpretation – polarization spectra of ice Ih. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 23, n. 5, p.825-840, 1988.
- 132 PETRENKO F.V.; WHITWORTH, R.W. **Physics of Ice**. Oxford: Oxford University Press, 2002. 392p.
- 133 HUMBEL, F.; JONA, F.; SCHERRER, P. Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des eises. **Helvetica Physica Acta**, v. 26, n. 1, p.17-32, 1953.
- 134 AUTY, R.P.; COLE, R.H. Dielectric properties of ice and solid D₂O. **Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 8, p.1309-1314, 1952.
- 135 JOHARI, G. P. **Digest of literature on dielectrics**. Washington: National Academy of Sciences, 1980. 736p.
- 136 ANDERSON, J. M.; PARKS, G. A. Electrical conductivity of sílica gel in the presence of adsorbed water. **Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 10, p.3662-3668, 1968.
- 137 SOFFER, A.; FOLMAN, M. Surface conductivity and conduction mechanisms on adsorption of vapours on sílica. **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, 3559-3569, 1966. doi: 10.1039/TF9666203559
- 138 MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 20, n.3, p.289-305, 1992.
- 139 GALLO, P.; SCIORTINO, F.; TARTAGLIA, S.; CHEN, S.-H. slow dynamics of water molecules in supercooled states. **Physical Review Letters**, v.76, n.15, p.2730-2733, 1996.
- 140 SJØSTRØM, J.; KARGI, F.; FERNANDEZ-ALONSO. F.; SWENSON, J. The dynamics of water in hydrated white bread investigated using quasielastic neutron scattering. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 19, n.41, p.415119, 2007.
- 141 JANSSON, H.; HOWELLS, W. S.; SWENSON, J. Dynamics of fresh and freeze-dried strawberry and red onion by quasielastic neutron scattering. **Journal of Physical Chemistr B**, v. 110, n. 28, p.1378613792, 2006.

- 142 DOSTER, W.; BUCH, S.; GASPAR, A. M.; APPAVAN, M.-S.; WUTTLE, J.; SCHEER, H. Dynamical transition of protein-hydration water. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 9, p.098101, 2010.
- 143 BRUNI, F.; MANCINELLI, R.; RICCI, M. A. Multiple relaxation processes versus the fragile-to-strong transition in confined water. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 44, p. 19773-19779, 2011.
- 144 YIZHAK, M. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 13, p. 1346–1370, 2009.
- 145 KAATZE, U. The dielectric properties of water in its different states of interaction. **Journal of Solution Chemistry**, v. 26, n.11, p. 1049-1112, 1997.
- 146 WEBBER, B.; DORE, J. Structural and dynamic studies of water in mesoporous sílicas using neutron scattering and nuclear magnetic resonance. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 16, n. 45, p.S5449-S5470, 2009.
- 147 D'EURYDICE, M. G. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear**. 2011. 172p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 148 GALLO, P.; ROVERE, M.; CHEN, S. H. Dynamic crossover in supercooled confined water: understanding bulk properties through confinement. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 4, p.729-733, 2010.
- 149 ZHANG, Y.; CHEN, S.H. Dynamic crossover phenomenon in confined water and its relation to the liquid-liquid critical point: experiments and MD simulations. **Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”**: complex materials in physics and biology, v. 176, p.129-150, 2012.
- 150 CHEN, S.H.; ZHANG, Y.; LAGI, M.; CHONG, S.-.; BAGLIONI, P.; MALLAMACE, F. Evidence of dynamic crossover phenomena in water and other glass-forming liquids: experiments, MD simulations and theory. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 21, n. 50, p.504102, 2009.
- 151 MOILANEN, D.E.; LEVINGER, N.; SPRY, D.B.; FAYER, M.D. Confinement or properties of the interface? dynamics of nanoscopic water in reverse micelles. **Journal of the American Chemical Society**, .v 129, n. 43, p. 14311-14318, 2007.
- 152 MOILANEN, D.E.; FENN, E.E.; WONG, D.B.; FAYER, M.D. Water dynamics at the interface in AOT reverse micelles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 25, p.8560–8568, 2009.
- 153 PAL, S.K.; PEON J.; ZEWEIL A.H. Biological water at the protein surface: dynamical solvation probed directly with femtosecond resolution. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n.4, p.1763–1768, 2002.

- 154 ZHANG, G. Z; ZHOU, D. Crystalline and amorphous solids. In: QIU, Y; et. al. **Developing solid oral dosage forms: pharmaceutical theory & practice**. Waltham: Academic Press, 2009. p. 25-60.
- 155 NGAI, K. L.; CAPACCIOLI, S.; ANCHERBAK, S.; SHINYASHIKI, N. Resolving the ambiguity of the dynamics of water and clarifying its role in hydrated proteins. **Philosophical Magazine**, v. 91, n.13-15, p.1809-1835, 2010.
- 156 NGAI, K.L.; CAPACCIOLI, S.; SHINYASHIKI, N. The protein “glass” transition and the role of the solvent. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 12, p.3826–3832, 2008.
- 157 SWENSON, J.; JANSSON, H.; BERGMAN, R. Relaxation processes in supercooled confined water and implications for protein dynamics. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 24, p.247802, 2006.
- 158 JOSHI, G.; PAWDE, S. M. Effect of molecular weight on dielectric properties of polyvinyl alcohol films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 2, p. 1014-1016, 2006.
- 159 HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. **Advances in Polymer Science**, v. 153, p.37-65, 2000. doi 10.1002/app.24062
- 160 LINARES, A.; NOGALES, A.; RUEDA, D. R.; EZQUERRA, T. A. Molecular dynamics in PVDF/PVA blends as revealed by dielectric loss spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, v. 45, n. 13, p.1653–1661, 2007.
- 161 BOHMER, R.; NGAI, K.L; ANGELL, C.A; PLAZEK, D.J. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. **Journal of Chemical Physics**, v. 99, n.5, p.4201-4209, 1993.
- 162 STANLEY, H. E. et al. Transport and dynamics in supercooled confined water. In STANLEY, H. E.; DEBENEDETTI, P. (Ed.) **Advances in Chemical Physics**. New York: John Wiley & Sons, 2013, p. 203-262.