

MODELAGEM MOLECULAR DA ATRAZINA: IMPLICAÇÕES PARA A SEGURANÇA HÍDRICA E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NO CERRADO BRASILEIRO

Waléria Nunes de Siqueira¹
Lóide Oliveira Salum¹
Lucimar Pinheiro Rosseto¹

RESUMO

A atrazina, amplamente utilizada no cultivo de milho, apresenta baixa solubilidade em água e alta persistência ambiental, gerando preocupação no Cerrado brasileiro. A análise cristalográfica evidenciou interações supramoleculares dominadas por contatos H···Cl e H···N, além de arranjos lamelares resultantes da segregação de domínios hidrofóbicos, fatores que explicam sua baixa solubilidade e estabilidade estrutural. Esses achados ajudam a compreender o comportamento físico-químico da atrazina e sua persistência no ambiente, fornecendo subsídios para práticas agrícolas mais seguras e sustentáveis na região.

Palavras-chave: Atrazina; Cristalografia; Interações Supramoleculares; Cerrado; Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

A atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1,3,5-triazina]), Figura 01, é reconhecida como um herbicida amplamente aplicado nas culturas de cana-de-açúcar e milho (Silva et al., 2013). Para contextualizar sua relevância, é importante destacar que essas culturas ocupam, respectivamente, o segundo e o terceiro lugares na produção agrícola anual brasileira em toda a sua extensão (Rocha; Marca; Abud, 2022). Isso implica que cerca de 18 milhões de hectares do território brasileiro são destinados a esses cultivos, os quais são responsáveis por 36,5% do consumo anual nacional de herbicidas.

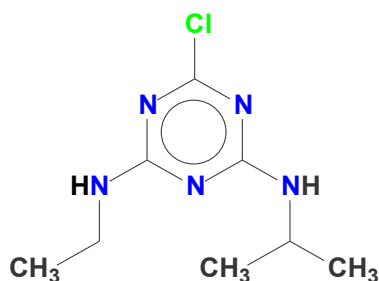


Figura 01: Estrutura Química da atrazina

A atrazina é monitorada e, em alguns países, proibida ou restrita por riscos ambientais. No Brasil, seu uso no Cerrado, bioma de alta biodiversidade e importante

para recarga de aquíferos, contribui para a contaminação de solos e águas subterrâneas, afetando a sustentabilidade agrícola.

A estrutura cristalina dos agroquímicos influencia suas propriedades físico-químicas e comportamento ambiental (SANTOS et al., 2020). Técnicas como difração de raios X permitem analisar esses arranjos moleculares (GIACOVAZZO, 2012). A lixiviação e o carreamento de agrotóxicos comprometem a qualidade da água, gerando bioacumulação e riscos à saúde humana (SILVA; MARTINS, 2016; SANTOS et al., 2020). A persistência desses compostos depende de polimorfismo, solubilidade e reatividade (DESIRAJU, 2008).

Este estudo visa descrever estruturalmente a atrazina e relacionar suas características cristalográficas, supramoleculares e eletrônicas às propriedades físico-químicas, usando modelagem molecular para avaliar sua persistência no solo e na água do Cerrado.

MATERIAIS E MÉTODOS

A identificação estrutural por cristalografia de raios X utiliza o arquivo CIF, geralmente armazenado no CSD, mantido pelo Cambridge Crystallographic Data Centre (ALLEN; MOTHERWELL, 2002). A análise envolve a geometria molecular (distâncias e ângulos) e os arranjos supramoleculares.

Para investigar as interações intermoleculares dos agroquímicos e derivados, serão geradas superfícies de Hirshfeld (HS) pelo programa TONTO, implementado no software Crystal Explorer 21.5 (SPACKMAN et al., 2021). A HS permite compreender os contatos intermoleculares no empacotamento cristalino. As distâncias internas (d_i) e externas (d_e), normalizadas pelo raio de van der Waals (d_{norm}), indicam os contatos mais relevantes na molécula. Conforme a Equação 1:

$$w_a(\mathbf{r}) = \sum_{a \in \text{molecule}} \rho_a(\mathbf{r}) / \sum_{a \in \text{crystal}} \rho_a(\mathbf{r}), \quad (1)$$

onde $\rho_{mol}(\mathbf{r})$ define a densidade eletrônica molecular.

Serão avaliadas práticas de aplicação e manuseio da atrazina no Cerrado com base em solubilidade, estabilidade e reatividade. Isso inclui coleta de dados sobre uso em solos e águas, modelagem computacional para prever mobilidade dos compostos e investigação de formulações alternativas que reduzam o impacto ambiental, mantendo a eficácia no controle de pragas.

RESULTADOS

A atrazina apresenta padrões recorrentes de interações de hidrogênio envolvendo o anel triazínico e os grupos clorados. Essas interações, embora mais

fracas que em sistemas altamente polares, contribuem para a estabilidade cristalina. A análise da Superfície de Hirshfeld (Figura 2), confirmaram que os contatos predominantes são $H\cdots Cl$ e $H\cdots N$, são responsáveis pela coesão estrutural. De acordo com as análises que há uma estruturação em fitas formadas por interações entre dímeros. Esse arranjo expõe as extremidades formadas pelas cadeias carbônicas hidrofóbicas da molécula.

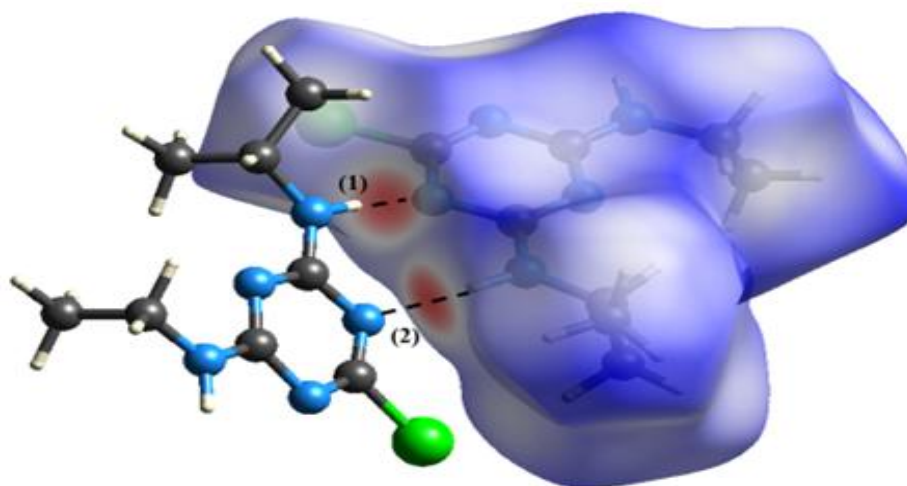


Figura 02 – Superfície de Hirshfeld mostrando as interações moleculares

Os fingerprints 2D (Figura 03) possibilitaram a visualização e a quantificação das contribuições relativas de cada tipo de contato, evidenciando a relevância das interações $H\cdots Cl$ e $H\cdots N$ para a estabilidade da rede cristalina.

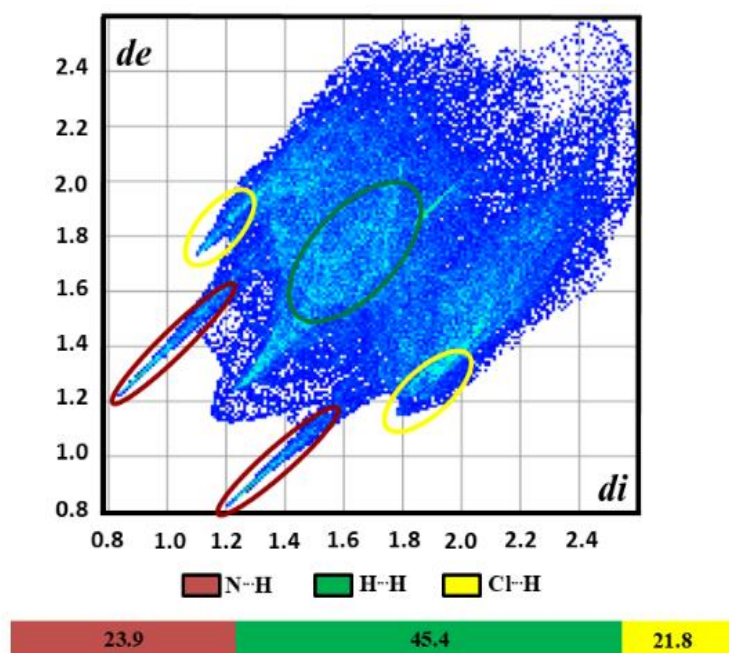


Figura 03 – Gráfico 2D da Atrazina, mostrando as interações moleculares

Nesse contexto, os eixos “x” e “y” na Figura 3 correspondem a:

d_i = a distância da superfície até o átomo mais próximo no interior da molécula;

d_e = à distância da superfície até o átomo mais próximo no exterior da molécula.

O gráfico resultante constitui um mapa 2D que sintetiza todas as interações intermoleculares presentes no cristal, como $H\cdots H$, $C\cdots H$, $O\cdots H$, entre outras, permitindo visualizar a contribuição relativa de cada contato.

A análise do empacotamento cristalino (Figura 04) mostra que a cela unitária da atrazina possui duas unidades assimétricas, totalizando oito moléculas ($Z=8$) em arranjos tridimensionais estáveis. A coesão é sustentada por ligações de hidrogênio $N-H\cdots N$ no anel triazínico e contatos $N-H\cdots Cl$. Em termos de graph-set, destacam-se cadeias $C(n)$ e anéis $R_2^2(8)$, que estabilizam dímeros locais e reforçam a rede supramolecular.

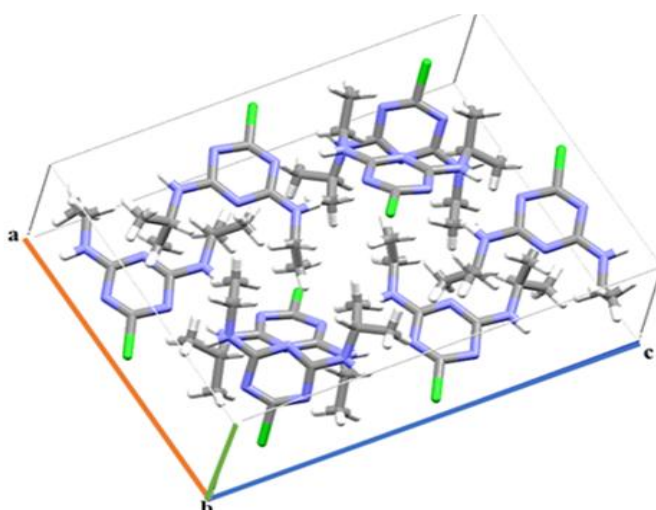


Figura 04 – Empacotamento cristalino da molécula de atrazina

As interações $C-H\cdots N$ e $C-H\cdots Cl$ estabilizam o cristal ao unir as camadas, enquanto as cadeias etil e isopropil segregam-se em domínios hidrofóbicos, formando arranjo lamelar de regiões polares e apolares, favorecido por forças de dispersão. Os fingerprints 2D e a superfície de Hirshfeld (Figura 03) evidenciam esse padrão, explicando a estabilidade da rede e sua baixa solubilidade, responsável pelo acúmulo da atrazina em solos e águas. Os resultados cristalográficos destacam ainda a modelagem molecular como ferramenta para compreender o comportamento ambiental da atrazina e apoiar estratégias de mitigação no Cerrado goiano.

CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que as propriedades cristalográficas da atrazina, marcadas pela predominância das interações $H\cdots Cl$ e $H\cdots N$ e pela formação de arranjos lamelares, estão diretamente relacionadas à sua baixa solubilidade e elevada

persistência no ambiente. Essas características explicam sua capacidade de contaminar solos e recursos hídricos, configurando riscos significativos à segurança ambiental no Cerrado.

Apoio Financeiro:

Esta pesquisa possui apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (Chamada pública FAPEG Nº 12/2023) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Edital CAPES nº 20/2023), através da Rede de Pesquisa e Desenvolvimento da Região Centro-Oeste - Programa de Desenvolvimento da Pós-Graduação (PDPG) - Parcerias Estratégicas nos Estados IV (PDPG - Centro-Oeste), Processo Mãe no. 88887.129001/2025-00.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, F. H.; MOTHERWELL, W. D. S. **Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry.** *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, v. 58, n. 3, p. 407-422, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1107/S010876810200489X>.

DESIRAJU, G. R. **Crystal engineering: a holistic view.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 44, p. 8342-8356, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200701408>.

GIACOVAZZO, C. **Fundamentals of crystallography.** 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 2012.

ROCHA, C. M.; MARCA, A. B.; ABUD, A. K. **Expansão da cana-de-açúcar e do milho no Brasil: implicações para o uso de herbicidas.** *Revista de Estudos Ambientais*, v. 24, n. 2, p. 45-61, 2022. DOI: <https://doi.org/10.7867/1983-1501.2022v24n2p45-61>.

SILVA, J. C.; MARTINS, D. **Contaminação de recursos hídricos por agrotóxicos no Cerrado brasileiro.** *Ambiente & Água*, v. 11, n. 2, p. 472-485, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambiente.1708>.

SPACKMAN, M. A.; JAYATISSA, D.; HOWARD, J. A. K. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis and fingerprint plots. *Journal of Applied Crystallography*, v. 54, n. 3, p. 1006-1011, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1107/S160057672100412X>.

XIAO, Y. *et al.* **Temperature-responsive cocrystal engineering for efficacious delivery of poorly water-soluble herbicide.** *Crystal Growth & Design*, v. 23, n. 11, p. 8381-8395, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01045>.