

# Avaliação da degradação da atrazina e formação de subprodutos via tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Palavras-Chave:** Pesticida; Processos oxidativos avançados; Fotólise

**Autores(as):**

**Isadora Bedani Cavallaro, LQA, Instituto de Química, UNICAMP;**  
**Dr<sup>(a)</sup>. Mariana Amaral Dias, LQA, Instituto de Química, UNICAMP;**  
**Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Cassiana Carolina Montagner (orientador(a)), LQA, Instituto de Química, UNICAMP;**

---

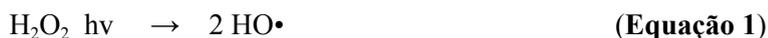
## INTRODUÇÃO:

A atrazina é um pesticida bastante difundido para o combate de plantas invasoras de folhas grandes e gramíneas, que é aplicado por pulverização em diversas culturas como milho, cana-de-açúcar, soja, entre outras. Seu mecanismo de ação baseia-se na inibição da fotossíntese, especificamente no fotossistema II, apresentando ação seletiva e sistêmica, com atividade tanto residual quanto foliar <sup>[1,2]</sup>. No ano de 2023, foi o sexto pesticida mais utilizado no Brasil, com mais de 26 mil toneladas de ingrediente ativo comercializados <sup>[3]</sup>. Segundo a ANVISA, a classificação da atrazina no Brasil é de III em termos de toxicidade <sup>[1]</sup>, o que significa que ela é considerada com toxicidade mediana. A substância pode ser absorvida pelo organismo por meio de exposição oral, cutânea ou inalatória, sendo que os sintomas de envenenamento incluem dores abdominais, diarreia e vômitos, irritação dos olhos e das mucosas, bem como possíveis reações cutâneas <sup>[4]</sup>. Ademais, observou-se que a atrazina é um desregulador endócrino.

Durante o processo de pulverização, a atrazina pode se dispersar e provocar contaminação ambiental através da deriva, e após ter contato com o solo, pode passar por diversos processos, como volatilização, escoamento superficial, lixiviação e degradação química ou biológica. Ao passar pela degradação, a atrazina pode não ser completamente mineralizada, resultando em vários subprodutos, tais como desetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA), diaminoclorotriaxina (DACT) e 2-hidroxi-atraxina (2HA) <sup>[5,6]</sup>. Em relação aos possíveis efeitos associados aos subprodutos DEA, DIA, DACT e 2HA e a mistura desses metabólitos com a atrazina no organismo, ainda não existem estudos que elucidam essa questão com clareza. No entanto, no que diz respeito à toxicidade em organismos aquáticos de água doce, destaca-se que tanto DEA, quanto DIA apresentam valores de concentração prevista sem efeito (PNEC, *Predicted No-Effect Concentration*) inferiores ao da molécula original, indicando maior toxicidade para esses organismos <sup>[7]</sup>. Do ponto de vista da remediação, a decloração é considerada a etapa crítica para a desintoxicação, uma vez que os produtos de cloração são menos tóxicos <sup>[8]</sup>.

Processos convencionais de tratamento de água são ineficazes na remoção da atrazina <sup>[9]</sup>. Tecnologias avançadas, como os processos oxidativos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiação UV, têm se mostrado mais eficientes, especialmente quando combinados (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), devido à geração elevada de radicais hidroxila altamente reativos, capazes de degradar contaminantes orgânicos como a atrazina. A exposição à luz provoca a fotólise da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando dois radicais HO• para cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Equação 1**). A reação é reversível e resulta na recombinação das espécies, que retornam a ser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Equação 2**), permitindo que o reagente de tratamento seja

efetivamente aproveitado. Estudos demonstram que essa técnica apresenta uma alta eficiência na remoção de diversos contaminantes <sup>[10]</sup>.

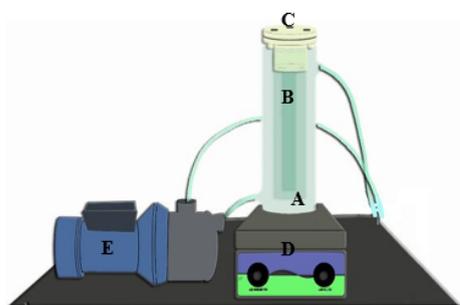


## OBJETIVOS:

O objetivo principal deste projeto é estudar a degradação do herbicida atrazina em diferentes matrizes, tais como: água ultrapura, água de rio e água tratada para abastecimento público, através de processos oxidativos avançados (UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV-A com adição de sais oxidantes), visando avaliar a eficiência da degradação desses processos e formação de subprodutos utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS).

## METODOLOGIA:

### Reator



O fotorreator é composto por um reservatório de vidro e um tubo de quartzo, cuja base é fechada e que serve como suporte para uma lâmpada ultravioleta (UV-C de 280 nm e potência 76,2.10<sup>-3</sup> W/cm<sup>2</sup> e UV-A de 365 nm). O sistema foi mantido a temperatura constante por meio de um banho termostatizado, evitando flutuações térmicas durante as reações. A disposição desses componentes pode ser observada na **Figura 1**.

**Figura 1** Sistema operacional do reator fotoquímico (A: reservatório; B: tubo de quartzo; C: lâmpada; D: agitador magnético; E: banho termostatizado)

### Soluções

Soluções de 400 mg/L de atrazina e de seus produtos de degradação em metanol foram preparadas individualmente a partir dos padrões sólidos. Soluções de trabalho foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em concentrações de 1 mg/L. As curvas analíticas foram preparadas também a partir da diluição da solução estoque. Uma solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluído foi preparada a partir da solução concentrada. Os ensaios foram realizados com a concentração do oxidante em 10 vezes acima da relação estequiométrica.

### Processo Oxidativo Avançado (foto peroxidação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C)

Foi adicionado 1 L da solução de ensaio no reator, seguido da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e acionamento da luz UV-C para iniciar o tempo de teste. Além disso, as degradações empregando apenas UV-C e apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram repetidas nas mesmas condições para fins de controle. As amostras foram coletadas a cada tempo, tratadas com solução tampão de catalase, filtradas em filtros de PTFE hidrofóbico de porosidade 0,22 µm e analisadas por LC-MS/MS de acordo com método já estabelecido no grupo de pesquisa <sup>[11]</sup>.

### Processo Oxidativo Avançado (UV-A)

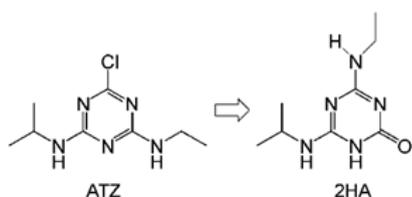
Foi adicionado 1 L da solução de ensaio no reator, seguido da adição de sais oxidantes (como K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) e acionamento da luz UV-A para iniciar o tempo de teste. Além disso, as degradações empregando apenas UV-A foram repetidas nas mesmas condições para fins de controle. As amostras foram coletadas a cada tempo, filtradas em filtros de PTFE e analisadas por LC-MS/MS <sup>[11]</sup>. O teste com a lâmpada UV-A tem como intuito comparar os resultados obtidos com a radiação UV em diferentes faixas espectrais, proporcionando uma análise mais detalhada e abrangente das variáveis envolvidas na degradação, além de conferir maior relevância ambiental ao estudo, uma vez que a radiação UV-A corresponde à faixa de radiação solar natural que atinge a superfície terrestre. Dessa forma, os resultados obtidos permitiram avaliar a degradação da atrazina em condições mais próximas das encontradas em cenários ambientais reais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

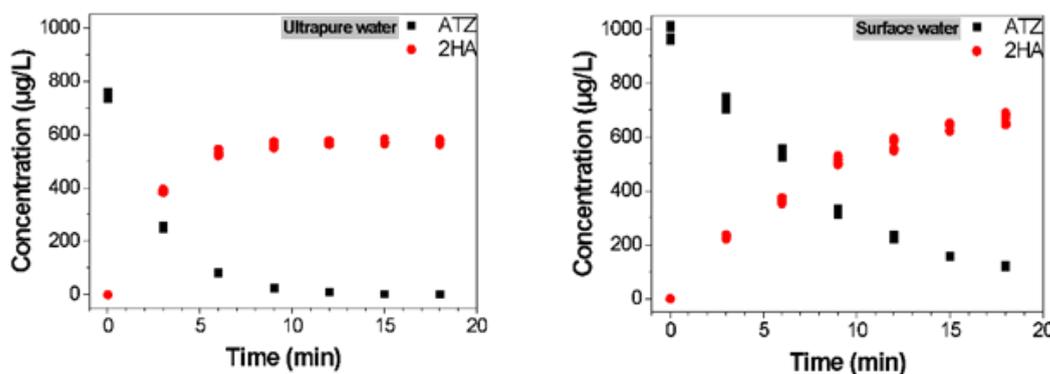
O estudo inicialmente comparou a degradação com UV-C nas matrizes água ultrapura, água de rio e água tratada para abastecimento público. O ponto de coleta da água superficial foi no Ribeirão das Pedras em Barão Geraldo, próximo ao colégio Rio Branco, e os parâmetros físico-químicos da água superficial foram determinados *in situ* utilizando uma sonda multiparâmetros (Hanna HI7698194): pH de 7,11, potencial redox de 129,7 mV, condutividade de 163  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , teor de sólidos dissolvidos totais de 81 ppm e temperatura de 23,46 °C. Foi encontrado uma quantidade residual de atrazina na água de rio de 1,77 ng/L. A amostra para essa aferição foi preparada por extração em fase sólida de acordo com método já desenvolvido no laboratório <sup>[12]</sup>. Já a água tratada utilizada foi coletada diretamente de torneiras do laboratório.

O estudo realizado examinou quatro produtos de degradação da atrazina (DEA, DIA, DACT e 2HA), no entanto, até o momento, apenas a 2HA (**Figura 2**) foi analisada quantitativamente, uma vez que formação de 2HA é mais facilmente observada nas condições experimentais testadas, especialmente em água ultrapura, devido ao fato de este subproduto ser típico de processos abióticos, como hidrólise e fotólise. Já a formação de outros subprodutos, como DEA e DIA, tende a ser menos provável, já que essas espécies estão mais associadas à degradação em matrizes como solo <sup>[13]</sup>. O experimento realizado em água ultrapura (**Figura 3**) demonstrou uma redução na concentração de atrazina e um aumento na concentração de 2HA ao longo do tempo. Observou-se que a degradação da atrazina em água superficial (**Figura 4**) ocorreu de forma mais lenta do que em água ultrapura. Além disso, a concentração residual de atrazina na água superficial foi maior do que em uma matriz aquosa menos complexa. Esse comportamento pode ser atribuído à maior complexidade dos sistemas de água superficial, que demonstram reduzir a eficiência da degradação fotolítica. A turbidez e a matéria orgânica bloqueiam a passagem da luz, enquanto sólidos dissolvidos e espécies oxidantes competem no processo, limitando a degradação.

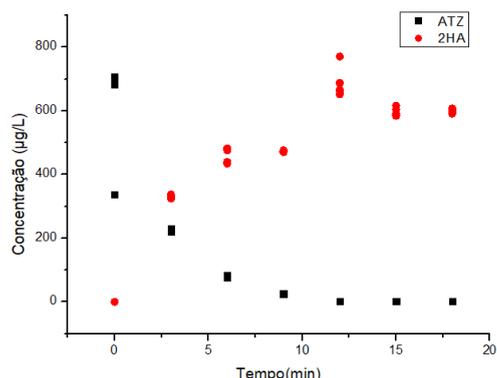
Já o experimento conduzido em água potável (**Figura 5**) mostrou uma redução na concentração de atrazina ao longo do tempo, acompanhada por um aumento na concentração do subproduto 2HA. No entanto, nesse caso, as curvas de concentração não apresentaram um comportamento perfeitamente regular, com variações pontuais que indicam possíveis flutuações experimentais ou instabilidades no sistema, o que pode ter gerado pontos anômalos nos dados.



**Figura 2** Formação da 2-hidroxiatrazina (2HA) a partir da atrazina (ATZ)



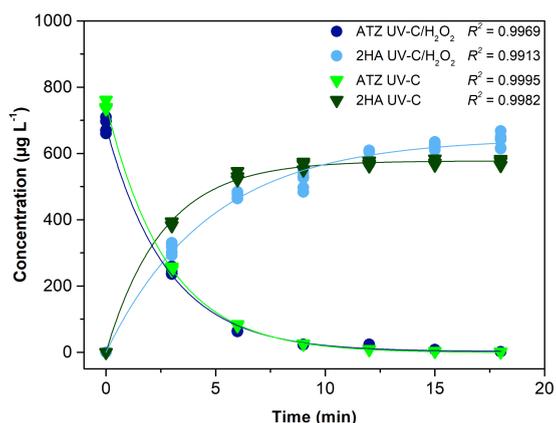
**Figura 3 e 4** Concentração de atrazina (ATZ) e 2-hidroxiatrazina (2HA) ao longo do tempo em água ultrapura e água de rio, respectivamente



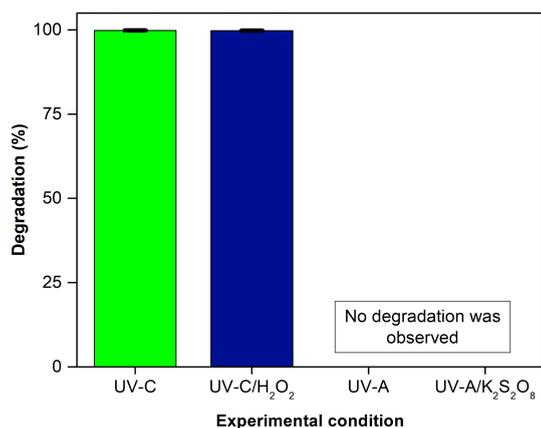
**Figura 5** Concentração de atrazina (ATZ) e 2-hidroxiatrazina (2HA) ao longo do tempo em água de torneira

Em relação a comparação da eficiência da degradação com UV-C e UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Figura 6**), não foi observada diferença significativa na remoção da atrazina entre os dois tratamentos, indicando que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não aumentou substancialmente a taxa de degradação do contaminante primário (**Figura 7**). No entanto, apesar da semelhança na degradação da atrazina, a formação do subproduto 2HA foi significativamente maior (18%) no sistema UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Figura 8**), com diferença estatisticamente significativa, com um nível de confiança de 95%. Essa maior produção de 2HA pode ser atribuída à geração intensificada de radicais hidroxila no processo UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Equação 1**), os quais favorecem as reações de hidroxilação. Já no sistema UV-C isolado, a formação de 2HA ocorre predominantemente por mecanismos de heterólise e homólise, resultando em menor conversão para esse subproduto [8].

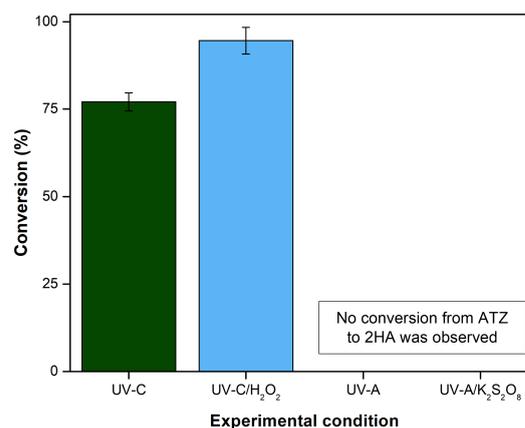
Nos tratamentos com radiação UV-A (365 nm), isoladamente ou combinada com sais oxidantes como o K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, não foi observada degradação significativa da atrazina nas condições avaliadas (**Figura 7**). Esse resultado se deve à menor energia associada à radiação UV-A, que limita sua capacidade de romper as ligações químicas da molécula de atrazina, tornando o processo pouco eficiente nas condições testadas. Estudos adicionais estão em andamento para investigar a eficiência da degradação sob diferentes parâmetros, incluindo presença de microplásticos, variações de temperatura, concentração dos oxidantes e tempo de exposição à radiação UV.



**Figura 6** Concentração de atrazina (ATZ) e 2-hidroxiatrazina (2HA) ao longo do tempo em água ultrapura, nos tratamentos com UV-C isolado e com UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figura 7** Taxa de degradação para cada condição



**Figura 8** Taxa de conversão de ATZ em 2HA

## CONCLUSÕES:

Os resultados demonstraram que a eficiência da degradação da atrazina varia conforme a matriz aquosa e o processo aplicado. A complexidade da água superficial reduziu a eficiência dos processos. O sistema UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou maior formação do subproduto 2HA, indicando maior atividade oxidativa em comparação ao uso isolado de UV-C. Já os tratamentos com UV-A, com ou sem sais oxidantes, não foram eficazes nas condições testadas. Portanto, este projeto permitiu melhorar a compreensão das rotas de transformação desse pesticida.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Monografia atrazina. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/a/4141json-file-1?utm>.
- [2] EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Indicators: atrazine. Disponível em: <https://www.epa.gov/national-aquatic-resource-surveys/indicators-atrazine>.
- [3] IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos. Brasília, 2023.
- [4] PESTICIDE MANAGEMENT EDUCATION PROGRAM. Atrazine. Disponível em: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/24d-captan/atrazine-ext.html>.
- [5] JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. Química Nova, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.
- [6] REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. Química Nova, v. 37, p. 1199–1208, 2014.
- [7] NORMAN NETWORK. NORMAN Ecotoxicology Database. Lowest PNECs Index. Disponível em: <https://www.norman-network.com/nds/ecotox/lowestPnecsIndex.php>
- [8] CHAN, K. H.; CHU, W. Application of UV advanced oxidation processes for drinking water treatment. Applied Catalysis B: Environmental, v. 58, n. 3-4, p. 165–174, 2005.
- [9] JIANG, H. T.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. Water Research, v. 40, n. 8, p. 1657–1667, 2006.
- [10] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático, v. 3, 2004.
- [11] MEDEIROS, Jéssyca Ferreira de. Remoção de pesticidas visando o reuso potável da água: estudo em escala piloto. Campinas, 2022. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, 2022.
- [12] DIAS, M.A.; SANTOS, V.S.; VIZIOLI, B.C.; FERREIRA, B.S.; MONTAGNER, C. C. Pesticides in rainwater: A two-year occurrence study in an unexplored environmental compartment in regions with different land use in the State of São Paulo – Brazil. Chemosphere, v. 372, 144093, 2025.
- [13] AGRICULTURE & ENVIRONMENT RESEARCH UNIT – University of Hertfordshire. Pesticide Properties Database. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/695.htm>