



# **Seminário**

## **Alternativas de uso à sulfluramida no controle de formigas cortadeiras**

### **Dinâmica ambiental da “sulfluramida”**

**Profa. Dra. Jussara Borges Regitano**  
USP/ESALQ/Depto. de Ciência do Solo  
Ph.D./Purdue University

# Informações preliminares:

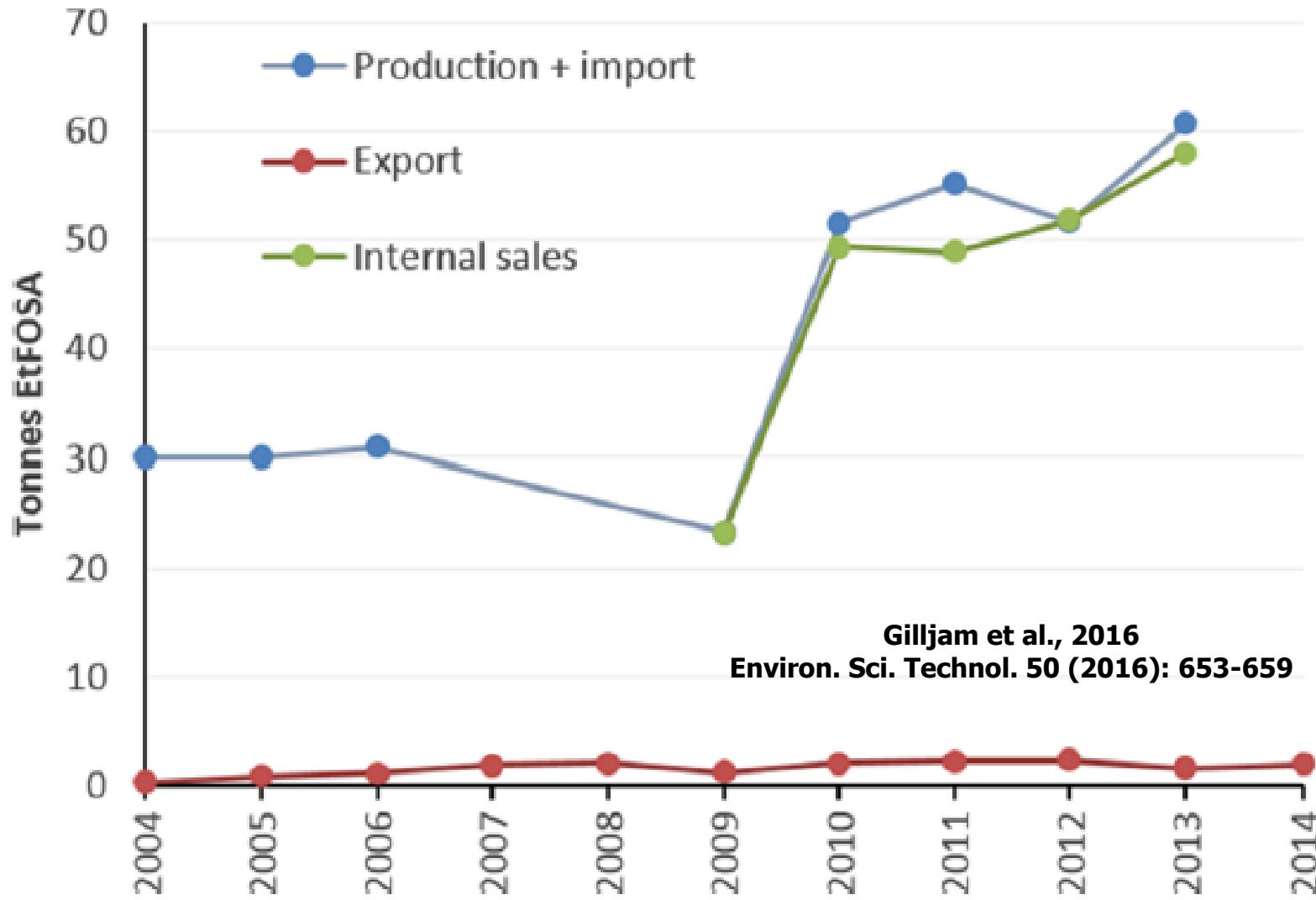
## Sulfluramida:

- **Foi** primeiramente **registrada em 1989** (alternativa ao Mirex),
- Ainda é importante **na America Latina** p o manejo de **formigas cortadeiras** (frutíferas, vegetais, soja, trigo, cana), com perdas da ordem de bilhões de US\$ ano<sup>-1</sup>,
- **Preocupação:** transformação em **PFOS** e **outros metabólitos altamente persistentes, acumulativos, tóxicos** e presentes em **vários ambientes**,
- **PFOS:** perda de peso, ganho de peso descompensado, redução no colesterol sérico e **hormônios da tiróide** e efeitos **hepatotóxicos** e **carcinogênicos** em animais de laboratório e humanos.

# Sulfluramida:

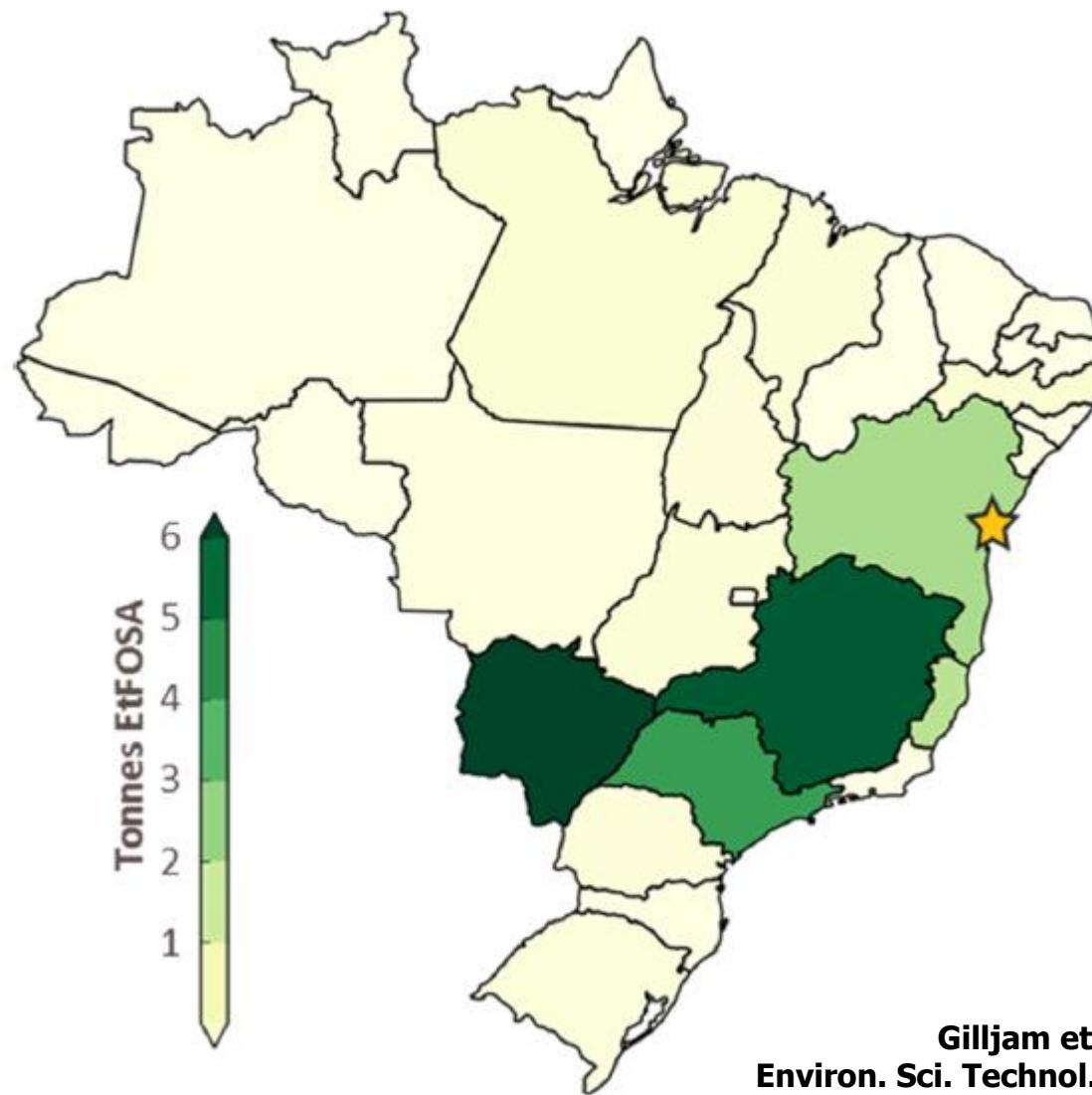
- **2002** foi descontinuada pelo **maior fabricante** (3M Co)  
**2006** adicionada ao **Anexo B da Convenção de Estocolmo**  
No entanto, **fabricação de PFOS e substâncias correlatas** continuam em **países em desenvolvimento e recentemente industrializados** sob isenção (permissão) de uso.
- **Brasil:** permissão de **produzir e comercializar sulfluramida** p manejar **formigas cortadeiras** (3 países contemporâneos maiores produtores e consumidores de subst. relatas ao **PFOS**),
- **Relatório UNEP:** produz  $\sim 60 \text{ t ano}^{-1}$ , mas **sem liberação no ambiente** (não fica claro se os produtos de transformação foram monitorados). No entanto, **altas concentrações** de **perfluorquil ácidos** foram reportadas em águas superficiais e golfinhos da Costa Brasileira.
- A **falta informações** sobre **sulfluramida** impede o acesso da sua importância como **fonte/precursor** de **PFOS** e **outras**.

# Produção+importação, exportação e vendas internas no Brasil de sulfluramida (2004 a 2014)



# Toneladas de sulfuramida (EtFOSA) vendidas por estado no Brasil em 2013.

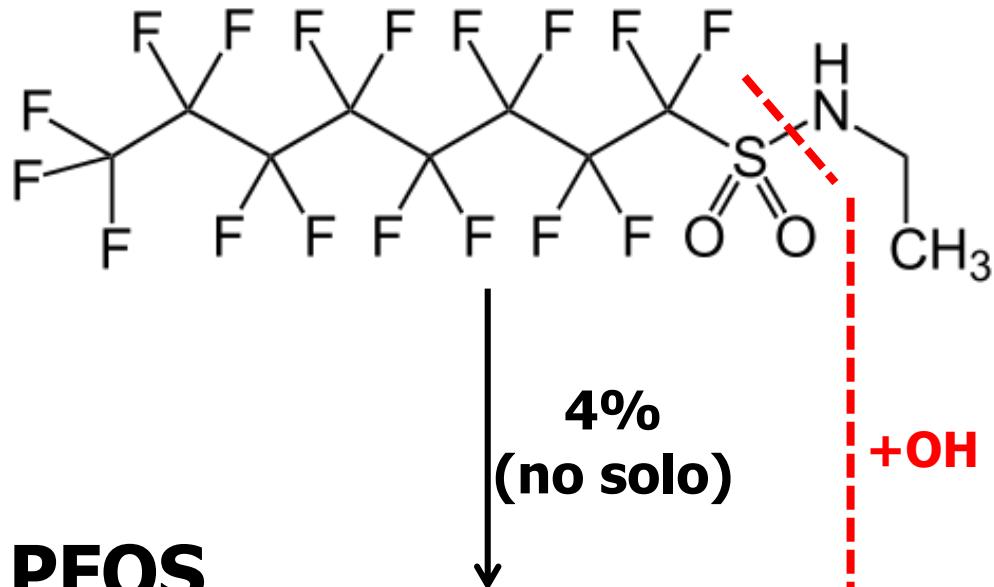
---



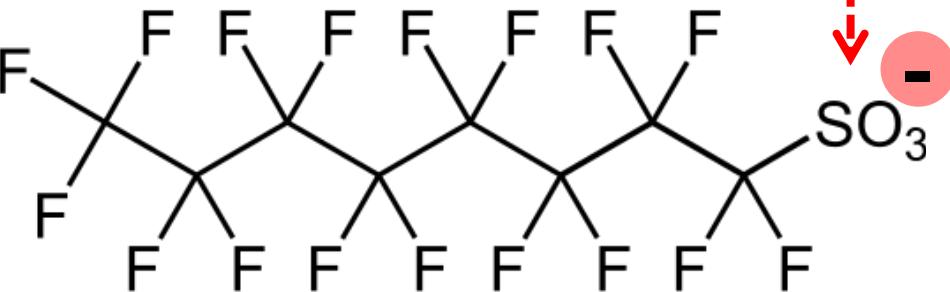
Gilljam et al., 2016  
Environ. Sci. Technol. 50 (2016): 653-659

# Fórmula Estrutural Sulfluramida e PFOS

# **Sulfluramida (EtFOSA)**



# PFOS



**Massa molecular = 527,2 g**

**S<sub>w</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup>, 20 °C (baixa)**

**pK<sub>a</sub>** = 9,5 (25°C) (ácido mto. fraco)

$$\mathbf{Log\ K_{ow} = 3,1\ (hidrofóbica)}$$

$$K_{oc} = 3500000 \text{ L kg}^{-1} \text{ (alta sorção)}$$

**PV = 0,054 mPa, 25°C**

$$H = 2,34 \times 10^{-6} \text{ (20°C) (não volátil)}$$

**Massa molecular = 500,1 g**

**S<sub>w</sub> = 560 mg L<sup>-1</sup>, 20 °C (alta)**

**pK<sub>a</sub> << 0 (25°C) (ácido forte)**

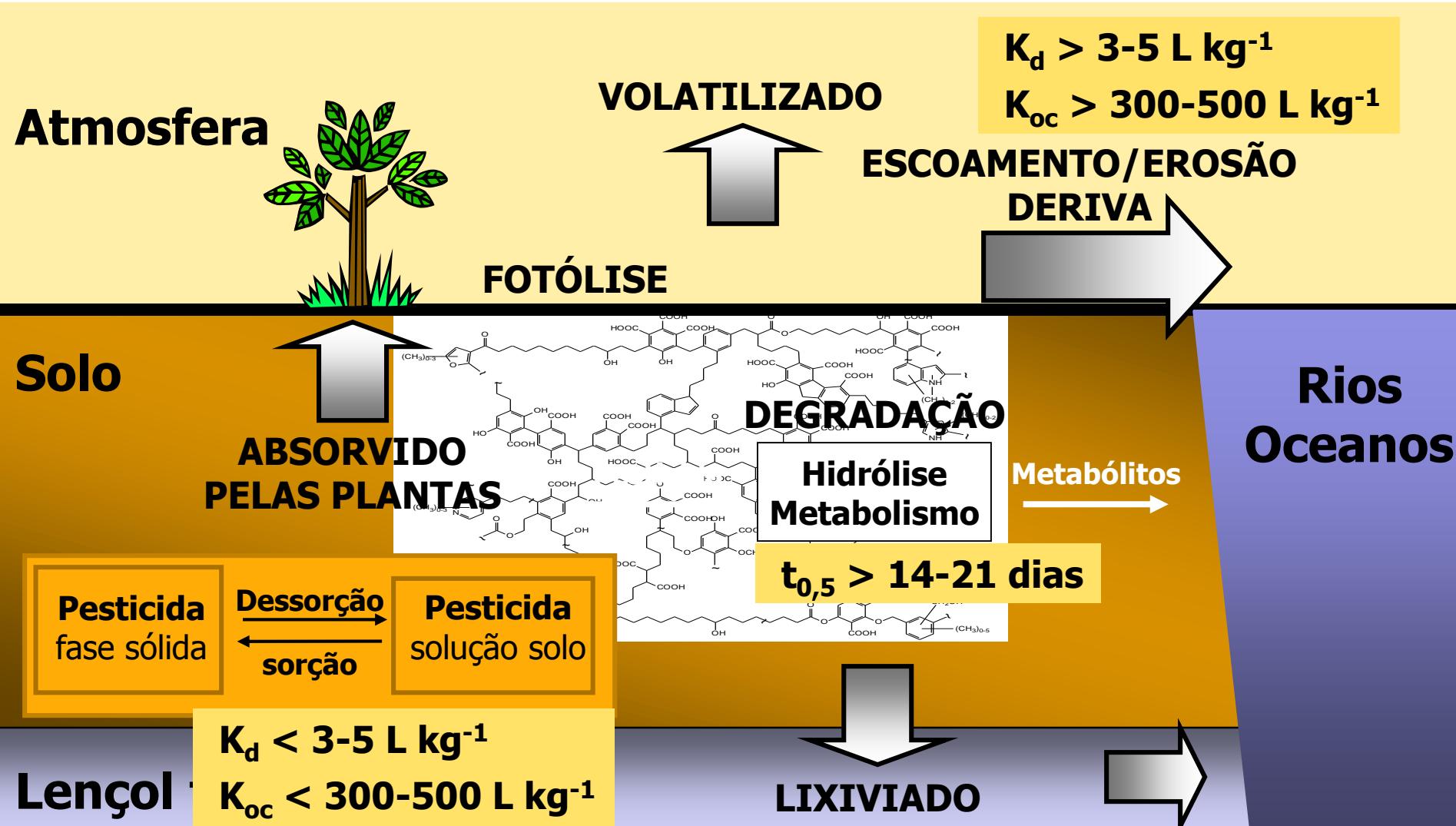
**Log K<sub>ow</sub>** = não mensurável

$$K_{ec} = 371 \text{ L kg}^{-1} \text{ (baixa sorção)}$$

$$\mathbf{PV} = 4,07 \times 10^{-6} \text{ mPa, } 25^\circ\text{C}$$

$$H = 3,05 \times 10^{-9} \text{ (20°C) (não volátil)}$$

# Dinâmica de Pesticidas no Ambiente



# Degradação Sulfluramida (EtFOSA)

**Solo**

**Areia** = 45%

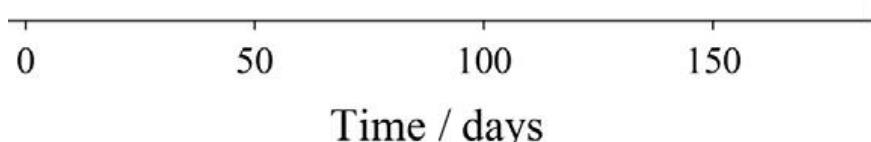
**Silte** = 30%

**Argila** = 25%

**pH** = 7,4

**MOS** = 5,9%

**CTC** = 169 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>

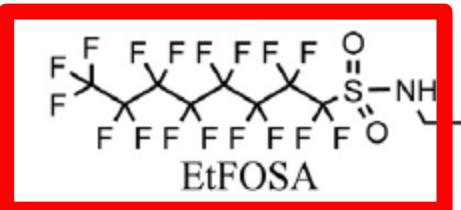


Avedaño & Liu  
Chemosphere 119 (2015): 1084-1090

# Rota Metabólica da Sulfluramida

## Sulfluramida

2,2%



$pK_a = 9,03 \rightarrow$  Neutra  
Muito baixa  $S_w$  e Alta sorção  
Biodegradação

$pK_a = 6,24 \rightarrow$  Neutra  
Baixa  $S_w$  e Alta sorção  
Pode ser transportado



4,2%

$pK_a = 3,92 \rightarrow$  Aniônica  
Maior  $S_w$  e Menor sorção  
Transportado  $\rightarrow$  Água

4%

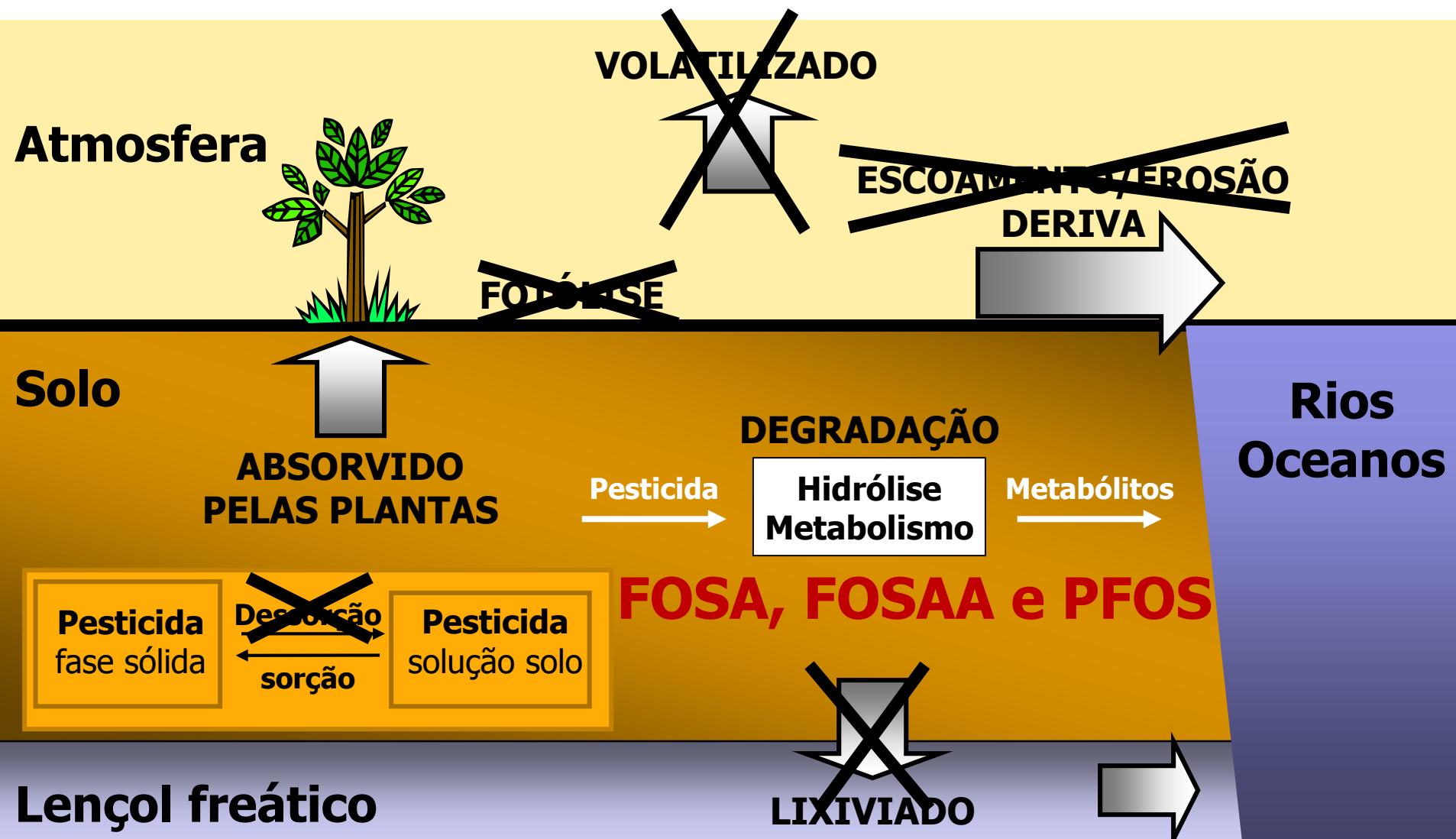
$pK_a << 0 \rightarrow$  100% Aniônica  
Maior  $S_w$  e Menor sorção  
Transportado  $\rightarrow$  Água

# Degradação da Sulfuramida (Solo)

- ◆ Degrada **rapidamente** (182 d = 2,2%) via **metabolismo aeróbico** no solo ( $DT_{50} = 14$  d),
- ◆ Dois principais metabólitos (**FOSA = 30,3%** e **FOSAA = 34,2%**), **altamente persistentes**,
- ◆ **PFOS = 4%**,
- ◆ Trabalhos de monitoramento: concentrações **significantes** de **derivados de sulfonamidas** em **solos, sedimentos e lixiviados de aterros**,

Muitos casos: **[FOSAA e FOSA  $\geq$  PFOS e PFOA]**

# Dinâmica da Sulfluramida no Ambiente

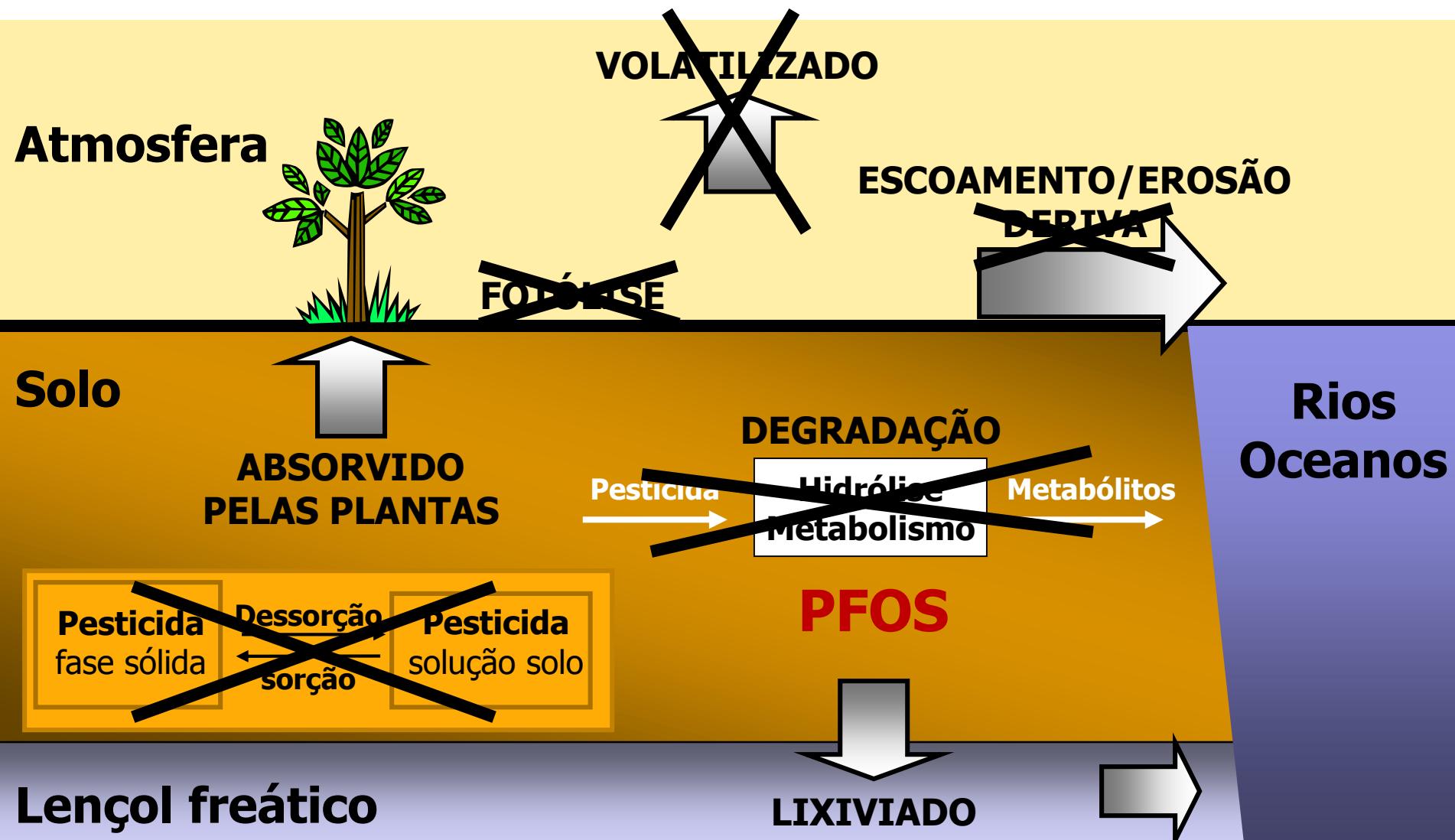


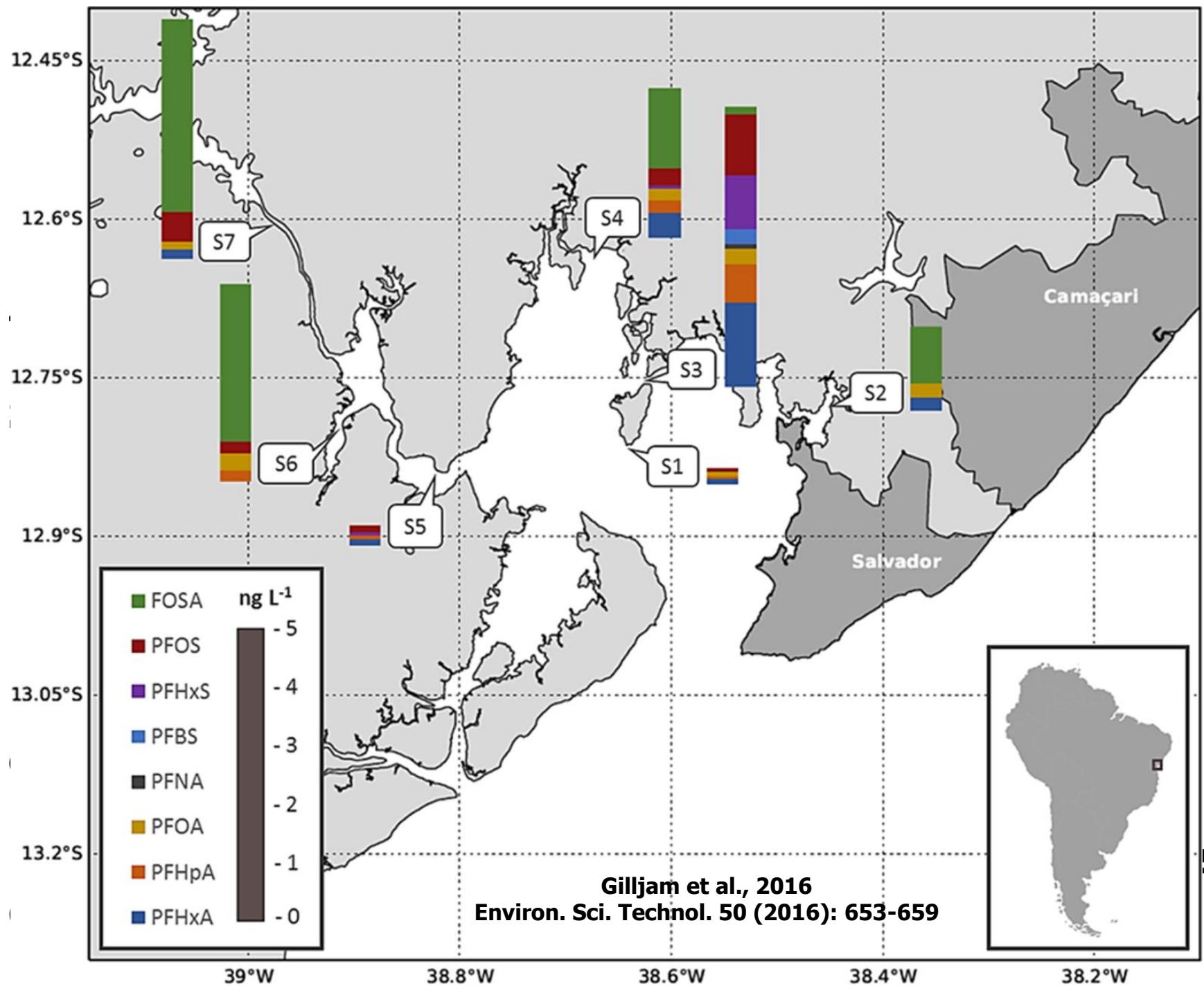
# Degradação e Sorção do PFOS

## ◆ Preocupação:

- Muito alta persistência ( $t_{1/2} = 10^{11}$  h),
- Toxicidade,
- Potencial de bioacumulação,
- Maior mobilidade no solos,
- Produção na China e Brasil aumentou dramaticamente.

# Dinâmica do PFOS no Ambiente





# Resumo do Comportamento Ambiental da Sulfluramida

- ◆ **Uso no Brasil** está aumentando,
- ◆ **Precursora de PFOS e outros compostos** correlatos,
- ◆ **Pouco provável** que tenha **mobilidade** no ambiente devido ao seu **elevado potencial de sorção**,
- ◆ **Rapidamente biodegradada** a **FOSAA, FOSA e PFOS**,
- ◆ **Transformação abiótica** no **solo** é **desprezível**,
- ◆ **FOSAA, FOSA e PFOS** poderão **lixiviar prontamente no solo**, podendo atingir fontes de águas,
- ◆ **Brasil (2004-2015)**, importação e produção:  
**147 t FOSA** e **19,5 t PFOS** aniónicos,  
Conversão completa: **487 t PFOS (preocupante)**.

# Resumo do Comportamento Ambiental da Sulfluramida

Somos signatários do Protocolo Estocolmo (PFOS),

Dosagem baixa: 15 g ha<sup>-1</sup>,

Produção de sulfluramida tem aumentado significativamente (dobrou nos últimos 10 anos),

Inviável para a agricultura redução no uso de sulfluramida, pois o uso tem sido feito de forma racional,

**Qual a real implicação ambiental do uso da sulfluramida em nossas condições?**

**Quais seriam nossos compromissos nesse sentido (que são deveras antagônicos)?**