



# **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:

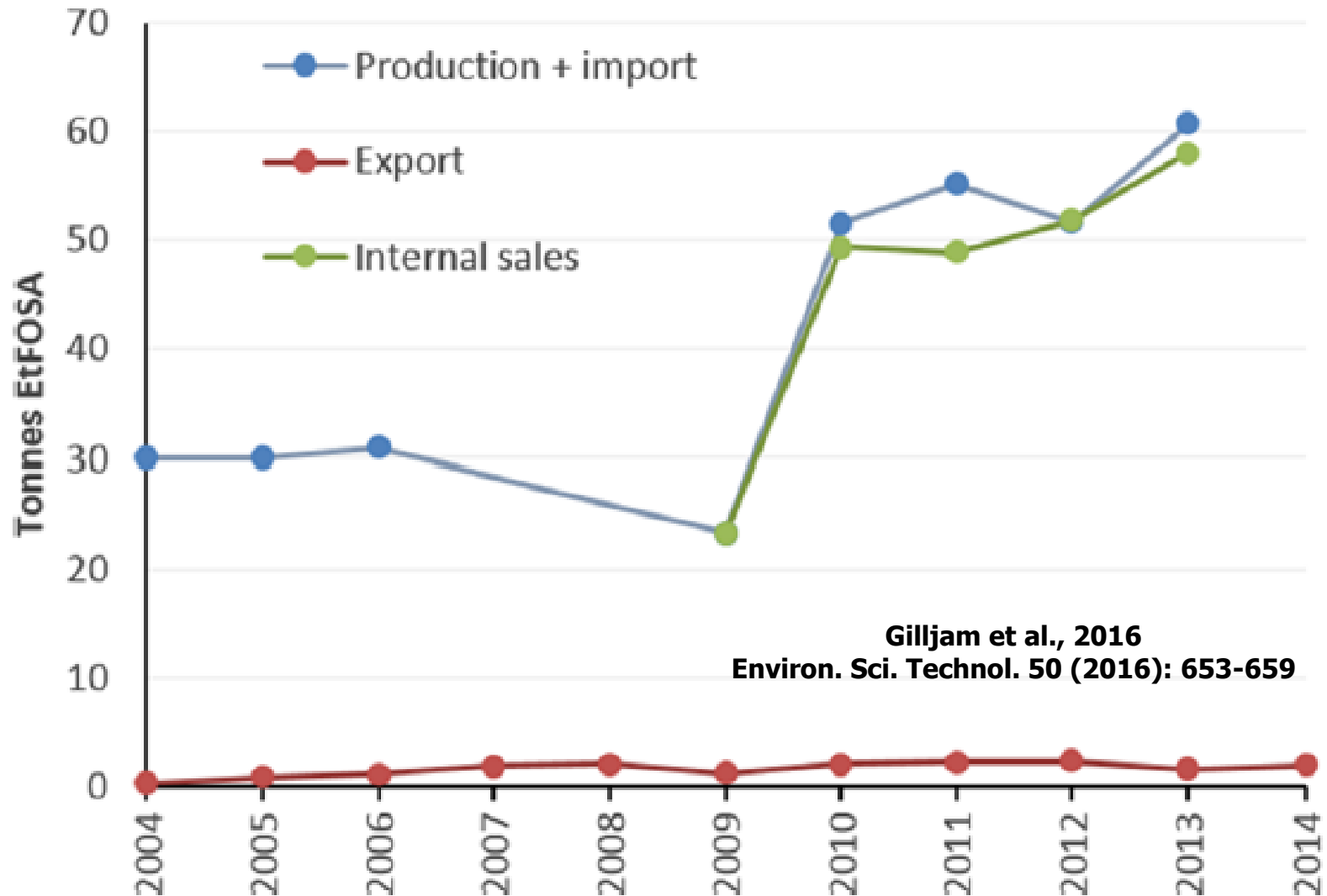
## Sulfluramida:

- 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:

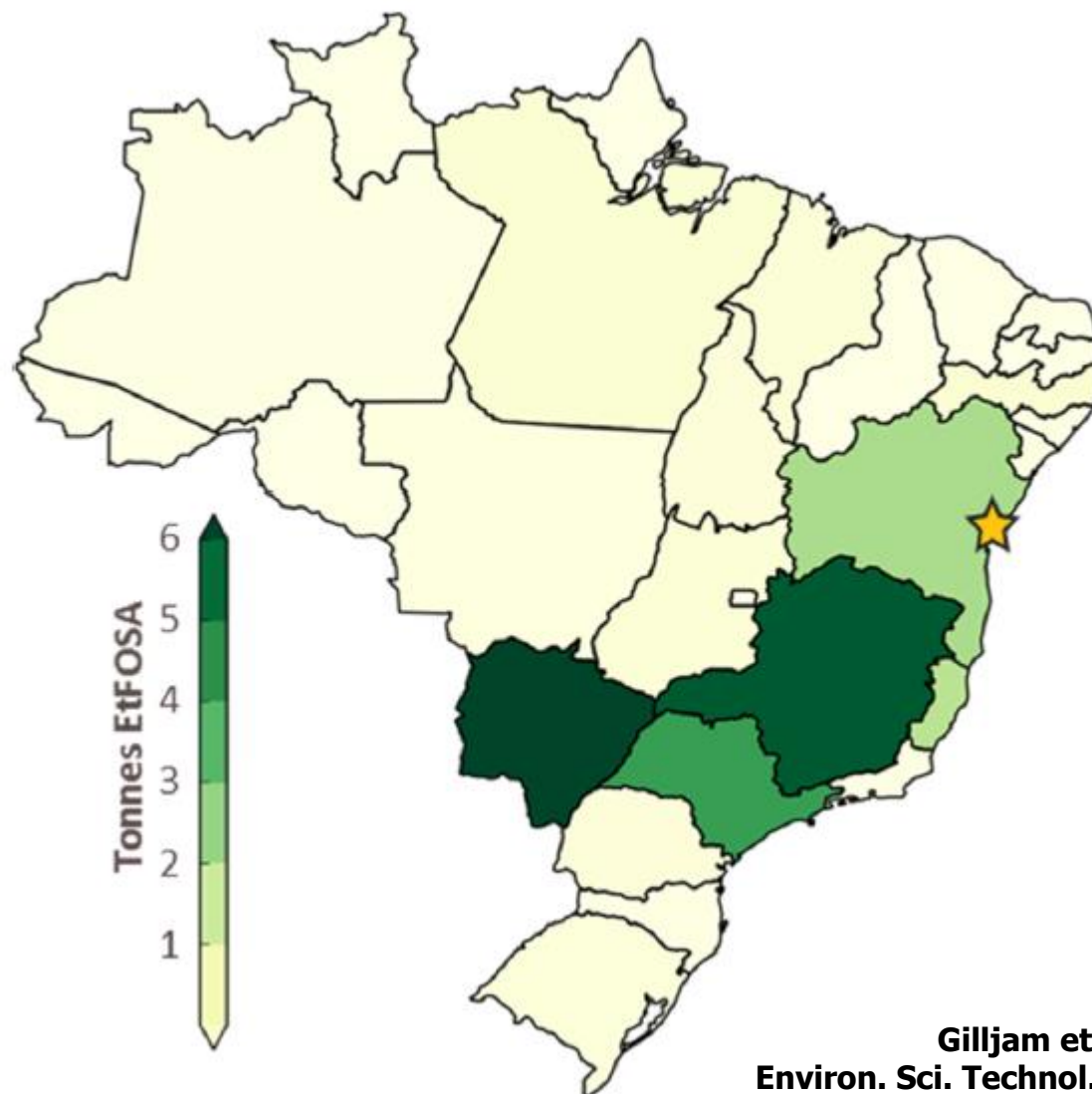
- **2002** foi descontinuada pelo **maior fabricante** (3M Co)  
**2006** adicionada ao **Anexo B da Convenção de Estocolmo**  
No entanto, **fabricação de PFOS e substâncias correlatas** continuam em **países em desenvolvimento e recentemente industrializados** sob isenção (permissão) de uso.
- **Brasil:** 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 **~60 t ano<sup>-1</sup>**, mas **sem liberação no ambiente** (não fica claro se os produtos de transformação foram monitorados). No entanto, **altas concentrações de perfluoralquil 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)



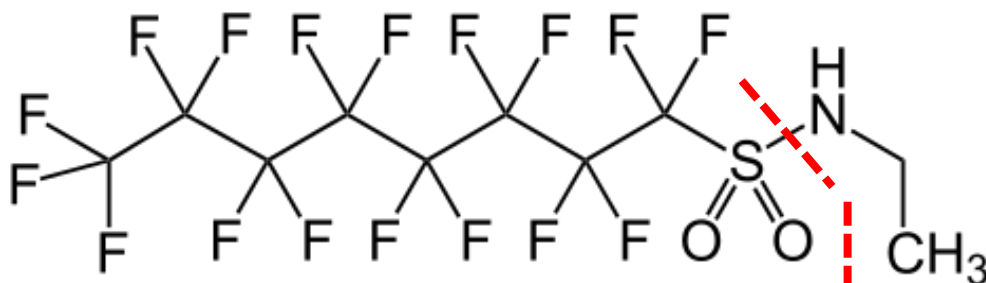
# Toneladas de sulfluramida (EtFOSA) vendidas por estado no Brasil em 2013.

---



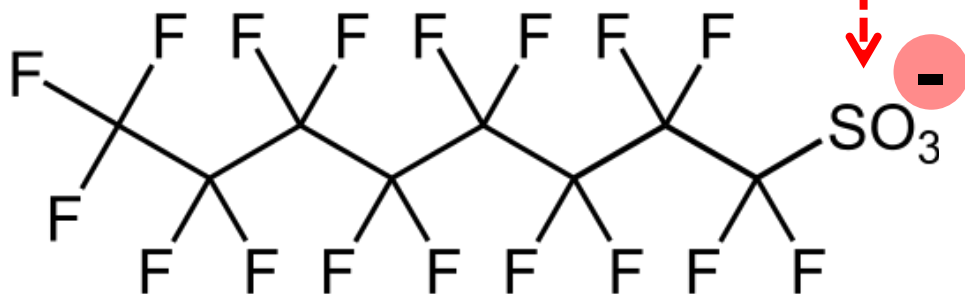
# Fórmula Estrutural Sulfluramida e PFOS

## Sulfluramida (EtFOSA)



4%  
(no solo)

## 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)

**Log K<sub>ow</sub>** = 3,1 (hidrofóbica)

**K<sub>oc</sub>** = 3500000 L kg<sup>-1</sup> (alta sorção)

**PV** = 0,054 mPa, 25°C

**H** = 2,34 x10<sup>-6</sup> (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)

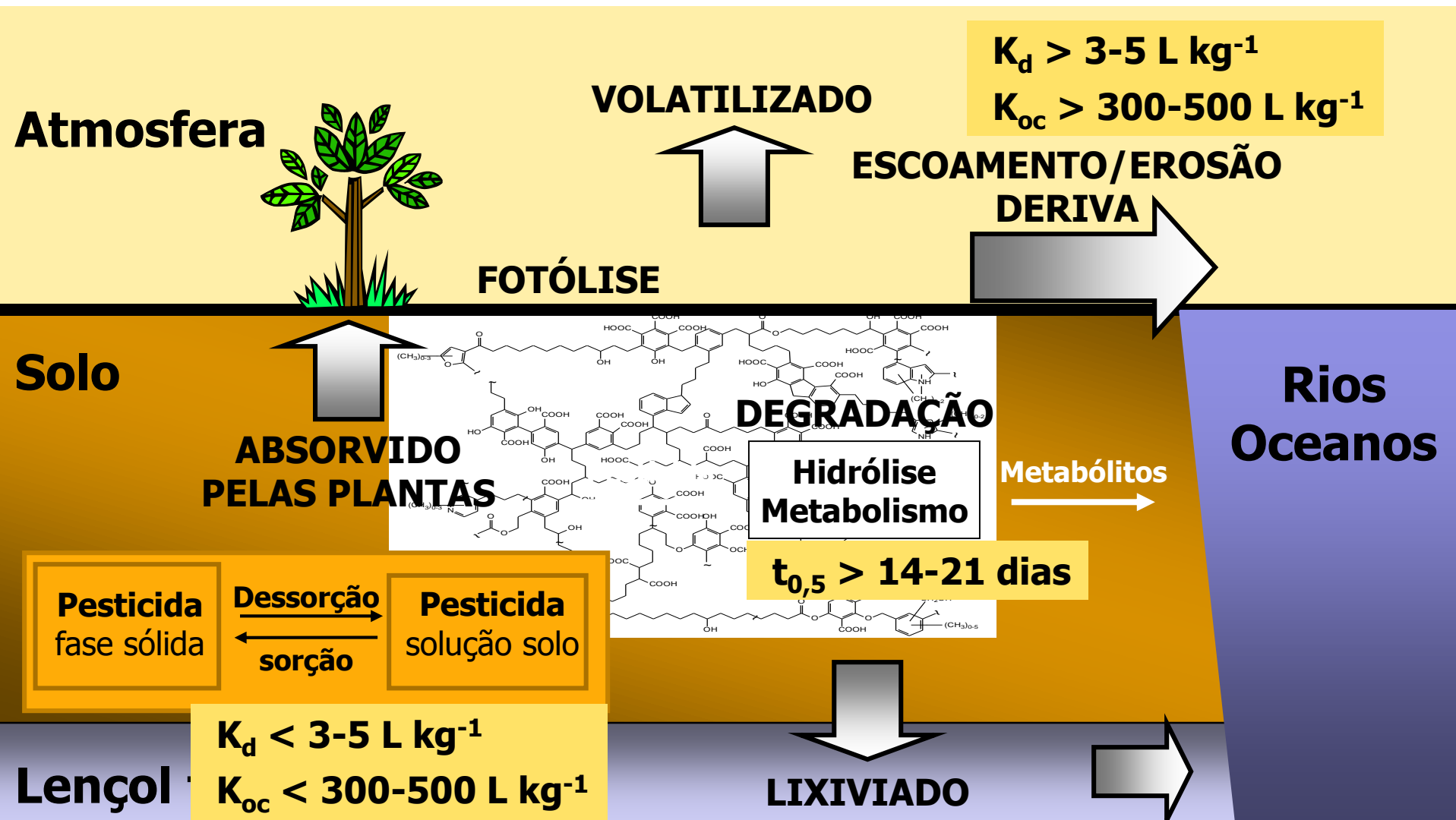
**Log K<sub>ow</sub>** = não mensurável

**K<sub>oc</sub>** = 371 L kg<sup>-1</sup> (baixa sorção)

**PV** = 4,07x10<sup>-6</sup> mPa, 25°C

**H** = 3,05 x10<sup>-9</sup> (20°C) (não volátil)

# Dinâmica de Pesticidas no Ambiente



# Degradação Sulfloramida (EtFOSA)

## Solo

**Areia** = 45%

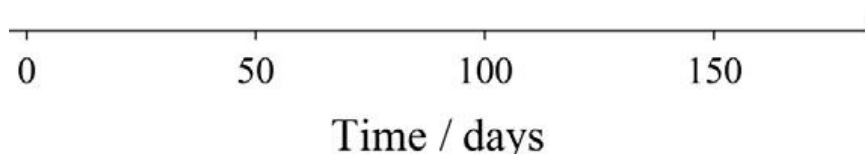
**Silte** = 30%

**Argila** = 25%

**pH** = 7,4

**MOS** = 5,9%

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

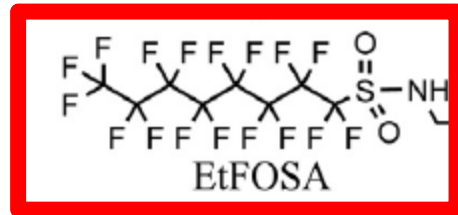




# Rota Metabólica da Sulfluramida

## 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

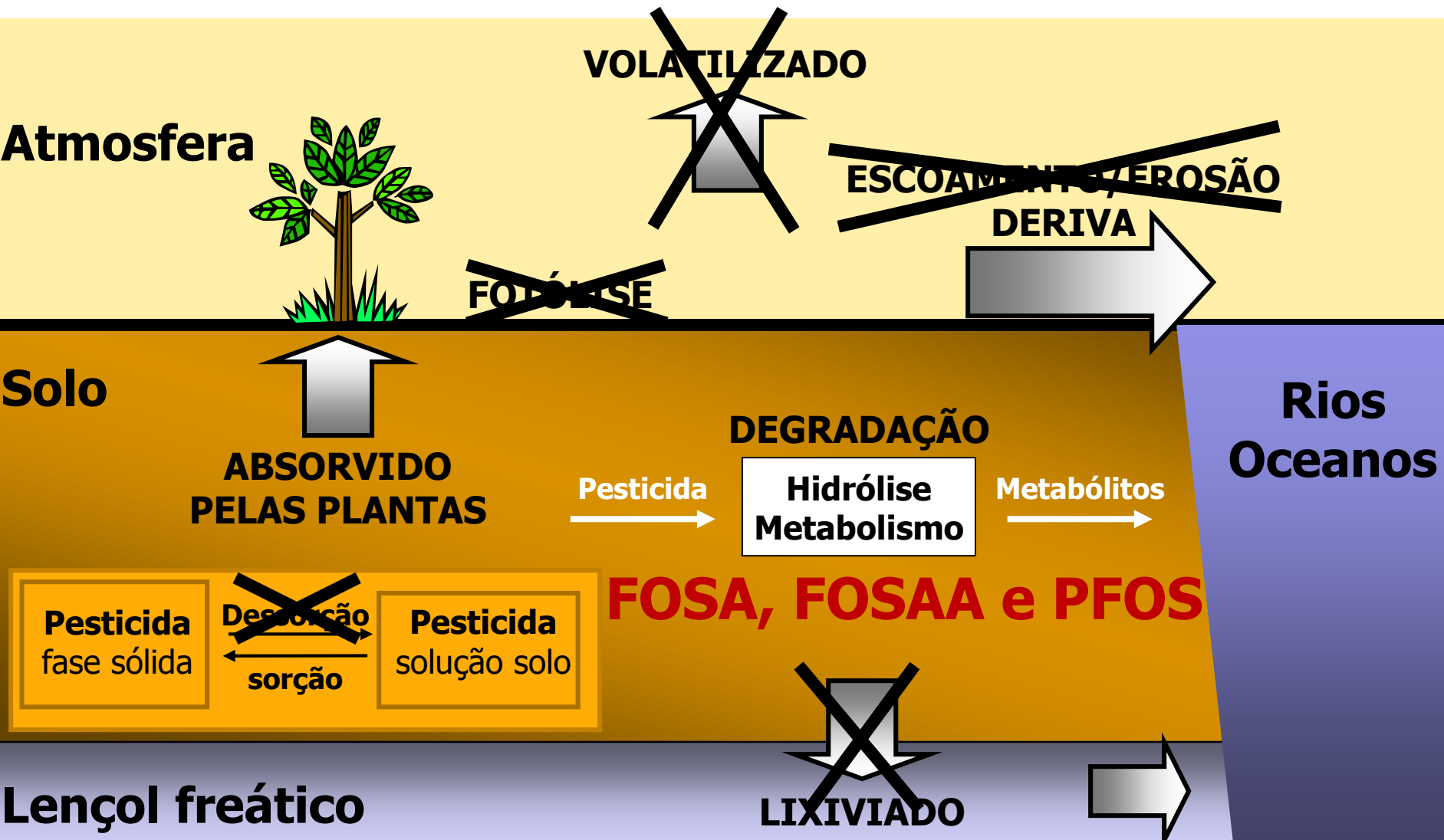
4%

$pK_a \ll 0 \rightarrow 100\%$  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<sub>50</sub> = 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 ≥ PFOS e PFOA]**

# Dinâmica da Sulfluramida no Ambiente

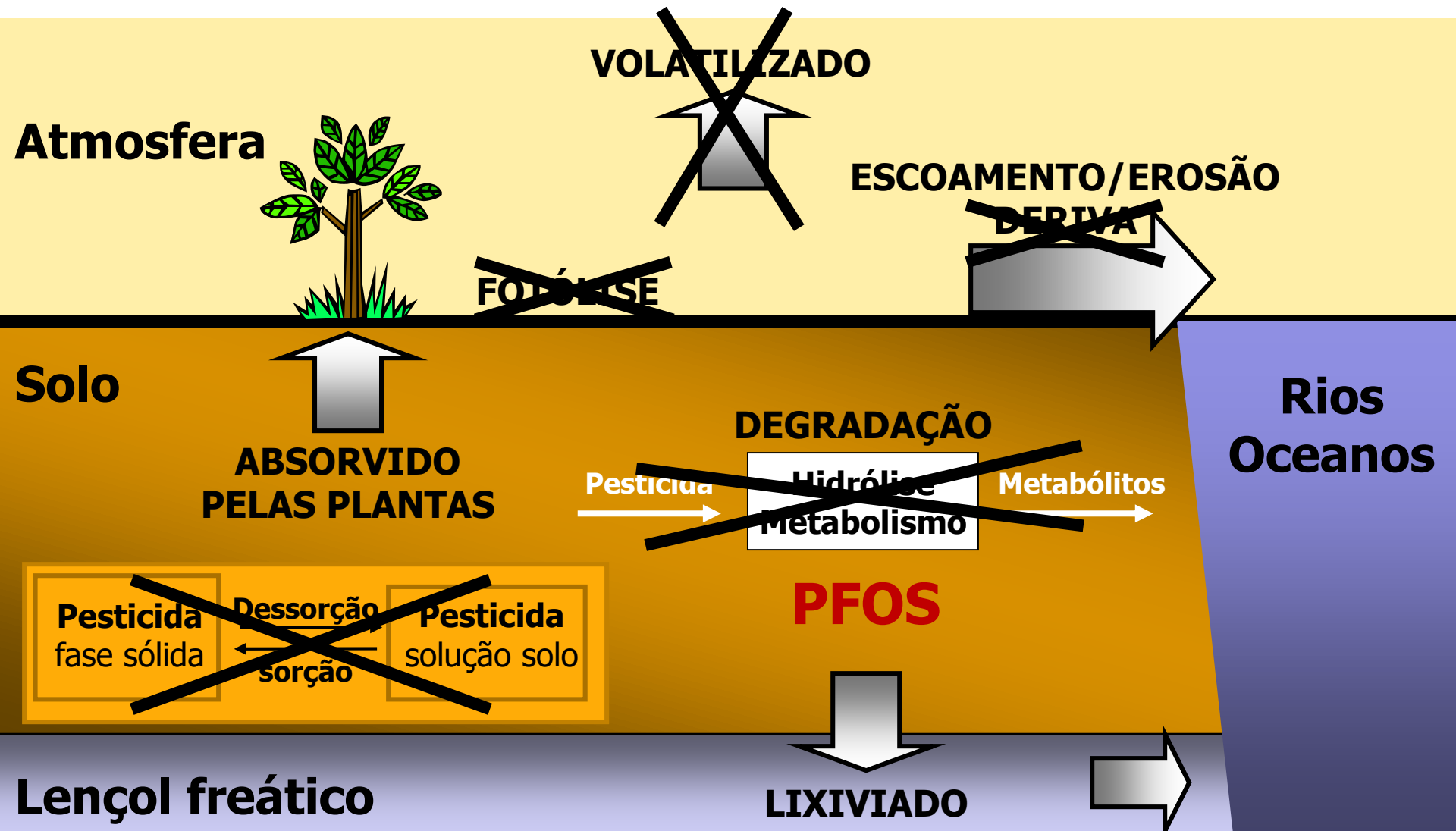


# Degradação e Sorção do PFOS

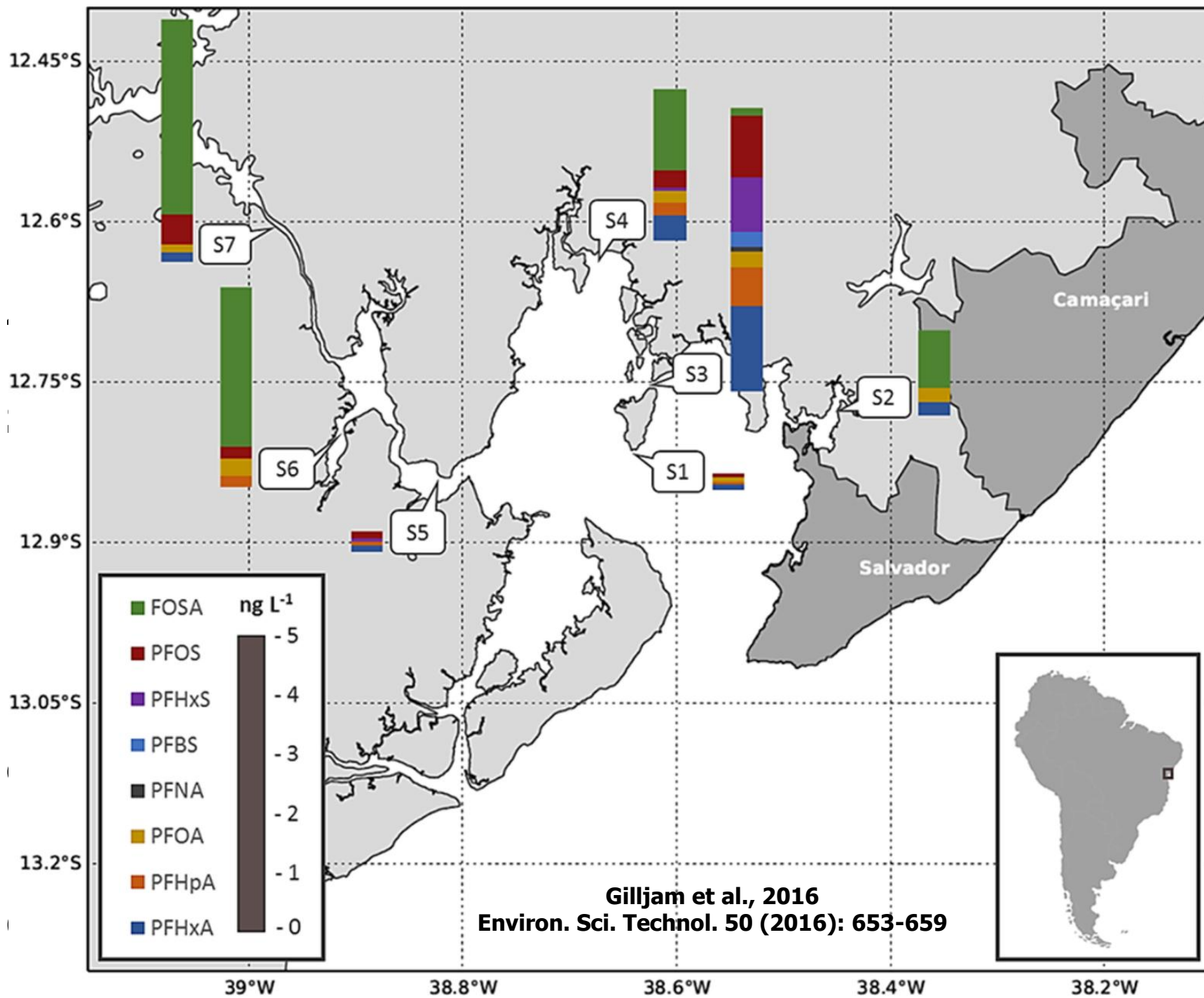
## ◆ Preocupação:

- 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



◆  
◆  
◆  
◆  
◆  
◆



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

15

# 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** aniônicos,  
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 nosso compromissos nesse sentido (q são deveras antagônicos)?**