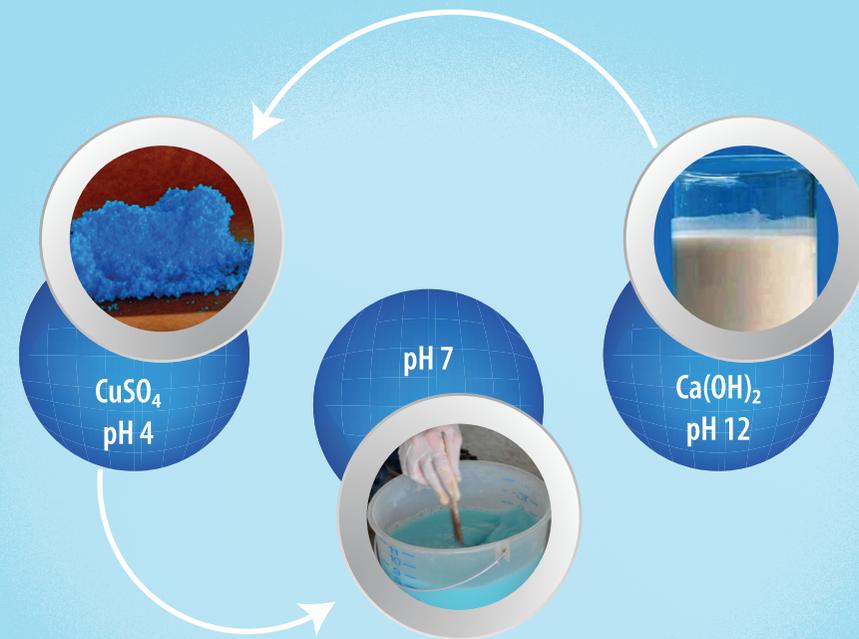


Calda bordalesa

Componentes, obtenção e características



Calda bordalesa

(Suspensão coloidal)





Governador do Estado
João Raimundo Colombo

Vice-Governador do Estado
Eduardo Pinho Moreira

Secretário de Estado da Agricultura e da Pesca
Moacir Sopelsa

Presidente da Epagri
Luiz Ademir Hessmann

Diretores

Jorge Luiz Malburg
Administração e Finanças

Luiz Antonio Palladini
Ciência, Tecnologia e Inovação

Ivan Luis Zilli Bacic
Desenvolvimento Institucional

Paulo Roberto Lisboa Arruda
Extensão Rural



ISSN 0100-7416
Setembro/2015

BOLETIM TÉCNICO Nº 166

Calda bordalesa

Componentes, obtenção e características

José Angelo Rebelo
Andrey Martinez Rebelo
Euclides Schallenberger



Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
Florianópolis
2015

Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri)
Rodovia Admar Gonzaga, 1347, Itacorubi, Caixa postal 502
88034-901 Florianópolis, SC, Brasil
Fone: (48) 3665-5000, fax: (48) 3665-5010
Site: www.epagri.sc.gov.br
E-mail: gmc@epagri.sc.gov.br

Editado pela Gerência de Marketing e Comunicação (GMC).

Editoração técnica: Paulo Sergio Tagliari
Revisão textual e padronização: João Batista Leonel Ghizoni
Documentação: Ivete Teresinha Veit
Diagramação: Cheila Pinnow Zorzan

Primeira edição: Setembro 2015
Tiragem: 600 exemplares
Impressão: Dioesc

É permitida a reprodução parcial deste trabalho desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica

REBELO, J.A.; REBELO, A.M.; SCHALLENBERGER, E. **Calda bordalesa**: componentes, obtenção e características. Florianópolis: Epagri, 2015. 36p. (Epagri. Boletim Técnico, 166).

Fungicida cúprico; Hidróxido de cobre; Calda cúprica.

ISSN 0100-7416



AUTORES

José Angelo Rebelo

Nasceu em Camboriú, SC, em 22 de outubro de 1950. Doutor em Fitotecnia, com concentração em fitopatologia, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2003), Mestre em Fitotecnia, com concentração em fitopatologia, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1989), e engenheiro-agrônomo pela Universidade Federal de Santa Catarina (1980). É pesquisador da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri) lotado na Estação Experimental de Itajaí, em Itajaí, SC. Atua na área de agronomia, com ênfase em fitopatologia aplicada à agroecologia, sistemas orgânicos de produção para hortaliças, com destaque para tomate e pepino e cultivo em abrigos.

Andrey Martinez Rebelo

Nasceu em Itajaí, SC, em 2 de novembro de 1976. É pesquisador da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri) desde 2002 e lotado na Estação Experimental de Itajaí, em Itajaí, SC. Doutor em Química Analítica pela Universidade Federal do Paraná (UFPR, 2011-2014), mestre em Farmácia pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC, 2000-2002) e farmacêutico industrial, graduado em farmácia (1994-1998) e habilitado em indústria (1998-2000) pela Universidade do Vale do Itajaí (Univali). Atua na área de química analítica aplicada à determinação de resíduos em amostras de alimentos e ambientais, na busca de novos compostos para controle de pragas e doenças de plantas e no processamento de alimentos.

Euclides Schallenberger

Nasceu em Aratiba, RS, em 14 de julho de 1954. Cursou graduação em Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal de Pelotas (Faem-Ufpel, 1979), mestrado em Agronomia (Agricultura) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp-Botucatu, 1994) e doutorado em Agronomia pela Universidade Federal de Pelotas (2005). Atualmente, é pesquisador na Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri), onde atua na área de hortaliças na

Estação Experimental de Itajaí. Tem experiência na área de Agronomia, com ênfase em sistema orgânico de produção de hortaliças e na área de nutrição orgânica e pesquisa participativa.

APRESENTAÇÃO

Entre os fungicidas tradicionais utilizados na agricultura, destaca-se a calda bordalesa. O uso desse fungicida artesanal dá-se por sua eficiência contra muitos fitopatógenos, além da ação contra moluscos, algas, líquens, ácaros e certos coleópteros, entre outras ações benéficas às plantas. Sendo o sulfato de cobre um produto considerado pouco tóxico, ainda é permitida sua utilização nos sistemas orgânicos de produção agrícola de alimentos sob a forma de calda bordalesa. No entanto, o preparo inadequado desse produto pode torná-lo ineficiente e ainda causar danos às plantas. Ademais, seu mau uso, notadamente se entrar na cadeia trófica por meio de deposição inadvertida sobre o solo, poderá levar a danos ambientais.

Considerando que a manutenção das funções ecológica e agrícola é de responsabilidade de todos nós, a Epagri lança este documento técnico para orientação da fabricação caseira e uso da calda bordalesa com sabedoria e cuidados devidos.

A Diretoria Executiva



SUMÁRIO

AUTORES	3
APRESENTAÇÃO	5
SUMÁRIO	7
Introdução.....	9
As fitomoléstias – causa e efeito.....	9
1 Sulfato de cobre.....	11
2 Hidróxido de cálcio	12
3 O emprego histórico do sulfato de cobre no controle de doenças de plantas..	13
4 O emprego da calda bordalesa na agricultura.....	14
5 Sensibilidade de plantas à calda bordalesa.....	16
6 Ação e comportamento da calda bordalesa.....	17
7 Preparo da calda bordalesa.....	17
8 Queima e diluição da cal	18
9 Diluição do sulfato de cobre.....	20
10 Mistura das soluções de sulfato de cobre e da suspensão de hidróxido de cálcio para elaboração da calda bordalesa	22
11 Qualidade da calda bordalesa	25
12 A suspensibilidade da calda e sua qualidade	26
13 Notas importantes	26
14 Precauções gerais.....	28
15 Sintomas que indicam intoxicação	28
16 Considerações finais.....	28
Referências.....	33



Introdução

As fitomoléstias – causa e efeito

A mais velha referência às doenças das plantas encontra-se nos livros sagrados da Índia e no Velho Testamento Bíblico. Segundo Grillo (1935), as doenças das plantas são conhecidas desde a mais remota antiguidade, porém os conceitos que os antigos formulavam sobre as fitomoléstias eram muito superficiais e se limitavam a seus efeitos. A causa das doenças permanecia em mistério e eivada de superstições.

Theophrastus (371-287 a. C), o pai da botânica, foi quem inicialmente classificou as fitomoléstias, chamando-as de externas e internas. As primeiras, causadas por excesso, falta ou qualidade inapropriada da nutrição, e as segundas, resultantes do excesso ou da falta de calor, frio, chuvas, etc.

No século 12, no trabalho do árabe Ibn-al-Awan intitulado *Livro de Agricultura*, já havia referências a doenças e aos meios mais adequados para combatê-las. A obra-prima de Dante, *A Divina Comédia*, refere-se às doenças das ameixeiras, atribuindo-as às chuvas contínuas e não ao agente *Exoascus pruni*.

O período da Renascença (século 17) é fecundo para a Fitopatologia. Os trabalhos de Coler, de Peter Lauremberg e de Hesse dão informações sobre as doenças das plantas, suspeitando que as causas não fossem muito diversas daquelas das doenças do homem e dos animais. Na Renascença, a influência da patologia animal sobre a vegetal é considerável. Nesse período, salientam-se os trabalhos de Malpighi (1627-1694), fundador da anatomia vegetal, sobre galhas dos vegetais. Seguem-se muitos outros até a era moderna, ou etiológica, que se estende de 1850 até nossos dias, marcada pela descoberta de Anton de Bary que relacionou *Phytophthora infestans* com a ocorrência da requeima da batata.

A incógnita sobre a causa e a natureza das doenças das plantas foi definitivamente esclarecida em memoráveis trabalhos, que podem ser agrupados em vários períodos, segundo a classificação do micólogo francês Arnaud, a saber: o período botânico, o criptogâmico, o vitícola e, finalmente, o fitopatológico. Outros trabalhos de De Bary, em 1865, marcam um período de grandes descobertas para a Fitopatologia. Os estudos sobre a ferrugem dos cereais são da maior importância, porque esclarecem a biologia dos fungos causadores desse mal, que necessitam da presença de um hospedeiro intermediário para completar seu ciclo de vida.

As descobertas de Pasteur, de larga aplicação na agricultura, na indústria e na medicina, tiveram considerável influência no estudo das doenças das plantas. O

tratamento das sementes pelo sulfato de cobre preconizado por Prévost em 1807 foi racionalmente experimentado por Kuhn, que demonstrou seu poder fungicida. A descoberta de Millardet da calda bordalesa, o fungicida universal, marca uma fase nova na terapêutica vegetal.

Segundo Penteado (2000), a calda bordalesa é um fungicida agrícola obtido da mistura de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com suspensão aquosa de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) obtida pela hidratação e diluição da cal virgem (CaO). A reação se encerra em meio neutro a alcalino, formando hidróxido de cobre ($\text{Cu}[\text{OH}]_2$) e sulfato de cálcio (CaSO_4), representados por um precipitado gelatinoso azulado pelo fato de o hidróxido de cobre formar membranas de precipitação em torno do sulfato de cálcio e se estabilizar. O precipitado é praticamente insolúvel em água. Na composição da calda bordalesa pode haver sulfato de cobre, sulfato de cálcio, hidróxido de cálcio, sulfato básico de cobre e sulfato básico duplo de cálcio e cobre.

A reação química proposta por Millardet e Gayon em 1885 foi esta: $\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$. Quando da adição do hidróxido de cálcio à solução de sulfato de cobre, ocorre combinação do hidróxido de cálcio com o ácido sulfúrico livre oriundo da hidrólise do sulfato de cobre, formando sulfato de cálcio. Em seguida, há nova hidrólise do sulfato de cobre e nova neutralização do ácido sulfúrico pelo hidróxido de cálcio e, assim, sucessivamente, até que o sulfato de cobre seja decomposto. A completa neutralização da calda ocorre quando 0,7 do equivalente de hidróxido de cálcio combina com 1,0 equivalente de sulfato de cobre, formando o sulfato tribásico de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pela adição subsequente de hidróxido de cálcio, ocorre completa decomposição do sulfato básico de cobre com a eliminação de íon SO_3 , que resulta na formação de hidróxido de cobre.

As reações químicas que resultam da mistura de CuSO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ originam o trioxissulfato de cobre hidratado ($\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). No entanto, a calda bordalesa possui uma série de compostos em processo de transição em vez de ser um produto final bem definido. A calda que se aplica na planta, o hidrogel, contém, provavelmente, trioxissulfato de cobre com cal absorvida, cal livre e sulfato de cálcio (Zambolim & Ribeiro do Vale, 2000). Pela facilidade da obtenção dos componentes, pela simplicidade de elaboração e pela eficácia como protetor de plantas contra agentes patogênicos, a calda bordalesa é uma excelente opção ao agricultor também pela redução dos custos e pelo atendimento ao crescente apelo para emprego de protetores vegetais menos impactantes ao meio ambiente.

1 Sulfato de cobre

O elemento de transição cobre (Cu) é um metal de coloração vermelha discretamente amarelada e com um brilho levemente opaco. É um metal macio, maleável e dúctil. Seu símbolo químico vem de *Cuprum* (do latim) alusivo à ilha de Chipre, onde, supõe-se, tenha sido primeiramente encontrado. Ocorre em maior concentração na natureza na forma de calcopirita (CuFeS_2), mas também pode ser encontrado como elemento simples e forma diversos compostos, principalmente o sulfato de cobre penta-hidratado – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Russel, 2004).

Segundo Cetesb (2000), o sulfato de cobre, ou sulfato cúprico penta-hidratado, é um sal inorgânico simples, cristalino, cujo cristais têm formato de paralelepípedo oblíquo, pouco solúvel em etanol, contendo água em sua estrutura. O pH é 4,0 a 0,2M. Tal acidez é atribuída à formação de ácido sulfúrico por hidrólise. É solúvel em água quando na quantidade de 22,3g/100ml a 25°C. De acordo com *Orchard Pest and Disease Handbook 1998-2000*, do Estado de Victoria, na Austrália, a solubilidade do sal (inorgânico) sulfato de cobre em água se dá pela dissociação iônica do composto, ou seja, o cátion e o ânion são separados entre si pelas moléculas de água: $\text{CuSO}_{4(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$. Aliás, segundo a definição de Arrhenius, todo sal em solução aquosa sofre dissociação iônica liberando um cátion que não seja H^+ (ácido) nem OH^- (base).

Para a elaboração da calda bordalesa é preferível que o sulfato de cobre esteja na forma de cristais moídos, pois se dissolve de imediato mesmo quando em água fria. Quando na forma de cristais em pedra, demanda água morna a quente para ser dissolvido e lentamente.

O sulfato de cobre não deve ser dissolvido em vasilhame metálico, pois ocorrerão reações de simples troca, formando sulfato ferroso com precipitação do cobre, assim: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$. Dá-se tal evento porque o cobre tem potencial de redução maior que o do ferro. Isso significa que quando colocados em contato, a tendência será de o cobre se reduzir e de o ferro se oxidar, pois este tem menor potencial de redução.

A corrosão é também um processo de oxirredução e designa um processo de oxidação que ocorre na superfície de um metal, dando origem a íons. Quando se coloca uma lâmina de ferro em solução de cobre, verifica-se que uma camada avermelhada de cobre sólido se deposita sobre o ferro. É que o potencial padrão de redução do ferro é menor que o do cobre, significando que o ferro tem maior tendência a se oxidar que o cobre.

Por ser higroscópico, o sulfato de cobre deve ser armazenado seco e em vasilhame hermético. Quando umedecido, inclusive pela umidade do ar, o sulfa-

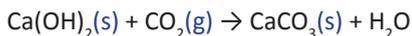
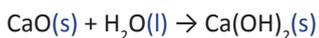
to de cobre torna-se grumoso, o que significa que ele forma cristais grandes e de difícil solubilidade.

Conforme Atkins & Jones (2006), o sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) é o mais importante composto de cobre e é nessa forma que é mais encontrado na natureza. É, geralmente, utilizado para demonstrações de reações exotérmicas na hidratação mineral. A forma penta-hidratada, que por isso é de cor azul, quando aquecida se transforma em anidro, que se apresenta cinzento pela evaporação da água presente. Se água for adicionada ao anidro, este retorna à forma penta-hidratada, recuperando a coloração azul, conhecido como azul cúprico. À temperatura de 110°C a 200°C esse sulfato perde quatro moléculas de água graças ao rompimento das interações de Van der Waals. A 650°C o sulfato de cobre decompõe-se em óxido de cobre (CuO) e trióxido de enxofre (SO_3). A forma anidra ocorre como um mineral raro chamado calcocianita, e a forma hidratada como calcantita (penta-hidratado).

O sulfato de cobre penta-hidratado pode ser obtido industrialmente, fazendo reagir uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com sucata e minérios de cobre contendo enxofre ou com o óxido de cobre (CuO), segundo a reação $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Rosenberg & Epstein, 2001). O sulfato de cobre é usado na agricultura como fungicida, algicida, bactericida e herbicida. É utilizado ainda como aditivo em alimentos e fertilizantes, como mordente (corante azul) na indústria têxtil e fotográfica e como eletrólito em pilhas, em pigmentação de tintas, em composições pirotécnicas, na galvanoplastia e na medicina (Baccan & Godinho, 1997; Kariatsumari, 2010).

2 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio [Ca(OH)_2] apresenta-se como um pó branco, alcalino (pH 12,8 ou mais), pouco solúvel em água (solubilidade de 1,2g/L de água, a 25 °C). Trata-se de uma base forte obtida com a hidratação do óxido de cálcio (CaO). A reação entre o Ca(OH)_2 e o gás carbônico leva à formação do carbonato de cálcio (CaCO_3), podendo tais reações assim ser representadas:



(s = sólido, g = gás e l = líquido)

As propriedades do hidróxido de cálcio derivam de sua dissociação em íons cálcio e hidroxila, e a ação desses íons sobre os tecidos e as bactérias explica as propriedades biológicas e antimicrobianas dessa substância (Carlos, 1997; Estrela & Pécora, 2011). As alterações nas propriedades biológicas podem também ser esclarecidas pelas reações químicas demonstradas, uma vez que o hidróxido de cálcio na presença de dióxido de carbono transforma-se em carbonato de cálcio, apresentando características químicas de um óxido ácido fraco. Esse produto formado é desprovido das propriedades biológicas do hidróxido de cálcio, como a capacidade mineralizadora (Estrela & Pesce, 1996; Estrela et al., 1997).

O hidróxido de cálcio para preparo da calda bordalesa deve vir da hidratação da cal virgem (CaO) realizada no momento da confecção dela. Se a cal a ser usada já estiver hidratada (“apagada”), o que ocorre com o tempo, pela umidade relativa do ar, o fato não deve ter ocorrido há mais de 1 ano, desde que esteja mantida, nessa forma, em embalagem hermética. É assim que se obtém um hidróxido de cálcio com os necessários 95% de óxido de cálcio (Schwenberger et al., 2007).

Quando o hidróxido de cálcio fica exposto por muito tempo à umidade, mesmo a do ar, perde a capacidade de neutralização e reação com o sulfato de cobre (Kulczewski, 2014), pois se apresenta na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃). O hidróxido de cálcio tem efeito bactericida. Segundo Estrela et al. (1994), esse efeito se dá pela dissociação em íons cálcio e hidroxila e sua ação sobre os tecidos dos microrganismos.

3 O emprego histórico do sulfato de cobre no controle de doenças de plantas

Em base científica, coube a Prévost, em 1807, o trabalho clássico da demonstração das propriedades fungicidas do sulfato de cobre sobre a germinação de esporos de *Ustilago* spp. (carvão dos cereais). Com a descoberta de Prévost, tornou-se comum, na Europa, a prática do tratamento de sementes de trigo com esse sal. No início do século 20, o sulfato de cobre foi substituído pelos mercuriais orgânicos para desinfestação de sementes (Zambolim & Ribeiro do Vale, 2000).

Segundo Fernández-Northcote (2001), a fome por que passaram os irlandeses por causa da requeima (*Phytophthora infestans* (Mont) de Bary) da batatinha (*Solanum tuberosum*) entre 1845 e 1850 na Irlanda (Uris, 1976) levou ao estudo do emprego de produtos para controle do agente da infecção. Os primeiros produtos utilizados foram o sal de cozinha e o sulfato de cobre aplicados nos tubérculos-sementes em 1846, na Irlanda, e o enxofre aplicado na folhagem de batatais da costa

de Lima, no Peru, em 1875, que não foram eficazes. A descoberta casual em 1882 por Millardet (1885) do efeito da calda de sulfato de cobre neutralizada por hidróxido de cálcio contra o míldio (*Plasmopara viticola*) da videira, que era aplicada para azular cachos e folhagem na tentativa de se evitarem colheitas furtivas na região de Bordeaux, França, fez com que a calda bordalesa se constituísse no primeiro fungicida preparado pelo homem para controle e combate de moléstias de plantas.

Em 1885, a calda bordalesa foi introduzida nos Estados Unidos e tornou-se fungicida padrão usado no controle de doenças de videira, melão, batata, tomate, pepino, etc. (Zambolim & Ribeiro do Vale, 2000). Em 1888, Prillieux a usou pela primeira vez contra a requeima da batatinha (Prillieux, 1888) na França, e, de acordo com Vanderghem (1907), sua eficácia contra a requeima foi comprovada em 1905 em Lima, Peru.

4 O emprego da calda bordalesa na agricultura

A calda bordalesa se destaca entre os fungicidas tradicionais utilizados na agricultura. Contudo, seu uso pode contribuir para a adição excessiva de cobre no solo. A persistência do uso desse fungicida artesanal está relacionada a sua eficiência contra os muitos fitopatógenos, como os agentes do mal de sigatoka em bananeiras; da antracnose em mamoeiros, mangueiras, videiras e outros hospedeiros; da entomsporiose em marmeleiro; da ferrugem em araçazeiro, jabuticabeira, goiabeira, e outros; da melanose em laranjeira e verrugose em abacateiro e cítrus, etc. (Felix, 2005). E ainda, segundo Zambolim & Ribeiro do Vale (2000), contra bactérias como *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* em solanáceas e fungos e outros fitopatogênicos dos gêneros *Albugo*, *Alternaria*, *Botrytis*, *Bremia*, *Cercospora*, *Cerotelium*, *Glomerella*, *Mycosphaerella*, *Phytophthora*, *Plasmopara*, *Pseudoperonospora*, *Pythium*, *Septoria*, *Sphaceloma*, *Stemphylium*. Tem também ação biocida contra moluscos, algas, líquens, ácaros e repele certos coleópteros.

O uso da calda bordalesa é ainda permitido nos sistemas orgânicos de produção agrícola de alimentos sob o argumento dos seus defensores de que “o sulfato de cobre é um produto pouco tóxico que contribui para melhorar o equilíbrio nutricional das plantas, sendo ainda um fertilizante promotor de proteossíntese”, embora o Anexo III – Produção Vegetal – Brasil 2004, informa que fica a critério da certificadora o uso da calda bordalesa nesse sistema de produção (Felix, 2005).

A calda bordalesa pode ser empregada nos tratamentos de plantas caducifólias durante o repouso invernal. Nesse caso, não se utilizam caldas de concentrações

superiores a 1% nem volumes superiores a 400 L ha⁻¹ para se evitar grave deposição de cobre sobre o solo, que pode ser tóxico a muitos seres vivos e às plantas e, desse modo, entrar na cadeia trófica. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), a responsabilidade da manutenção das funções ecológica e agrícola do solo é do homem, daí por que a necessidade desse cuidado.

Há plantas com capacidade de extrair cobre do solo. Entre elas, o girassol, que, conforme Tavares et al. (2013), pode ser empregado como fitorremediador em caso de excesso desse metal no solo. Segundo Malavolta (1994), a existência natural de cobre no solo advém da rocha de origem, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Depósito de cobre no solo oriundo das rochas

Rochas ígneas		Rochas sedimentares		
..... mg kg ⁻¹				
Ultrabásica	Básica	Granito	Arenito	Calcário
10 a 40	90 a 100	10 a 13	35	5,5 a 15

A ação antrópica e outras podem aumentar o conteúdo de cobre no solo, implicando fitodisponibilidade e possibilidade de percolação até o lençol freático, o que depende de um conjunto de propriedades e da composição do solo. Na região serrana do Rio Grande do Sul, os viticultores fazem cerca de 10 aplicações anuais de calda bordalesa em seus parreirais, aportando-lhes de 30 a 65kg ha⁻¹ ano⁻¹ de cobre (Nogueirol et al., 2005). A aplicação de fungicidas cúpricos em videiras aumenta o teor total e das frações biodisponíveis de cobre do solo, principalmente na camada de até 40cm de profundidade. A maior parte do cobre nos solos cultivados com a videira encontra-se retida na fração mineral, e no solo sob mata natural está fixado pela matéria orgânica (Casali et al. 2008).

Segundo Martins (2001), o órgão vegetal de absorção e de acúmulo de cobre é a raiz, mas conforme Kabata-Pendias & Pendias (1992) o mecanismo de exclusão controla o transporte do cobre das raízes para a parte aérea das plantas. No entanto, segundo Tavares (2013), o milho é uma das espécies que apresentam maior eficiência em translocar os metais cobre e zinco do solo para a parte aérea. Ainda segundo esses autores, o cobre no solo facilmente interage quimicamente com componentes minerais orgânicos, formando precipitados com alguns ânions, tais como sulfatos, carbonatos e hidróxidos. Segundo Adriano (1986), mesmo sendo solúvel, o cobre é o mais imóvel dos metais pesados por ser fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Fe, Al, Mn e pelos minerais das argilas. É por isso que se distribui no solo da

mesma forma que a matéria orgânica. Conforme o Fundo Nacional de Saúde (Funasa), em sua Portaria 1499/01, em água potável é admitido o máximo de $2.000\mu\text{g L}^{-1}$ e, conforme o Compêndio Mercosul (1995), só se permite um máximo de 30mg kg^{-1} de cobre em sucos naturais e em outros alimentos.

5 Sensibilidade de plantas à calda bordalesa

Há plantas sensíveis ao cobre, como as rosáceas, as cucurbitáceas e as bromeliáceas, que são totalmente sensíveis. Quando não se tiver informação a respeito da sensibilidade do cultivo à calda bordalesa, é preciso testá-la em algumas plantas antes do tratamento geral.

A concentração de sulfato de cobre na calda bordalesa, a ser aplicada durante a fase vegetativa ou não das plantas, varia de 0,25% a 1%. Isso significa empregar de 250g a 1kg do produto para 100L de calda. Com essa concentração evita-se acréscimo de cobre no solo, além de fitotoxicidade, até porque a eficácia da pulverização está na qualidade da calda e da aplicação e não na excessiva concentração do ativo.

A quantidade de hidróxido de cálcio a empregar variará de 50% a 80% da quantidade de sulfato de cobre que se vai usar. Essa variação se dá pelo uso de óxido de cal (cal virgem) a apagar ou de hidróxido de cálcio recentemente preparado por estar relacionada à capacidade de ambos de reagir com o sulfato de cobre. Um quilograma de cal virgem equivale a aproximadamente 1,35kg de cal apagada, desde que adequadamente conservada.

No preparo da calda bordalesa não se deve usar cal já apagada há mais de um ano, mesmo quando bem guardada, pelo risco de possuir grande quantidade de CaCO_3 e não mais os mínimos 95% de hidróxido de cálcio necessários à confecção de calda de boa qualidade.

A concentração de cobre na calda associada à temperatura do ar no momento da aplicação pode promover injúria mesmo em plantas que aceitam aplicações de cobre em doses recomendadas e em condição ambiental adequada. Por isso, é preciso atentar para as recomendações técnicas de uso desse protetor, que tem amplo espectro de ação. A calda atua por contato e, por ser de consistência gelatinosa, tem alta tenacidade e adesividade à folhagem das plantas, característica buscada nos fitoprotetores, o que dispensa a adição de adesivos.

6 Ação e comportamento da calda bordalesa

Após a aplicação da calda bordalesa sobre as plantas, os coloides, por ação da umidade do ambiente e das plantas (orvalho, gutação, condensação) se desagregam, liberando compostos cúpricos e carbonatos de variada composição. A ação fungicida advém de carbonatos e compostos de cobre, sendo o hidróxido de cobre de ação imediata e o de menor persistência sobre a planta por o ser o mais solúvel dos componentes citados. A umidade presente na superfície foliar, que libera os íons de cobre e de outros da calda, é responsável também pela germinação dos esporos do fungo. Os íons liberados desses componentes, em contato com o esporo ou com o tubo germinativo do patógeno, podem acumular-se na membrana ou penetrar, acumulando-se no interior do esporo ou micélio, onde atuarão na inibição de enzimas essenciais ao processo metabólico dos microrganismos. Uma vez acumulados no interior das células, seu efeito torna-se irreversível. Por exemplo, íons de cobre (Cu^+ e Cu^{++}) formam complexos com grupamentos SH, amino, carboxílico e hidroxílico de compostos celulares, principalmente na membrana citoplasmática. Isso resulta em inativação de enzimas essenciais de classes diferentes que necessitam de tais grupamentos para sua função normal.

A predominância de íons mono- ou bivalentes depende do estado de redução dentro dos compartimentos celulares. Um dos primeiros efeitos do cobre nas células é a perda rápida de potássio, resultando em desequilíbrio osmótico e outros distúrbios. O cobre pode ser rapidamente acumulado por sua capacidade de formar complexos dentro da célula do organismo com grande número de enzimas. A morte deles na superfície do hospedeiro resulta, portanto, da combinação dos íons de cobre com grupos - SH de certas enzimas das suas células (Zambolim & Ribeiro do Vale, 2000).

7 Preparo da calda bordalesa

Deve-se ter uma vasilha não metálica com capacidade igual ou superior a 20% do volume final da calda. Nela será preparada a solução de sulfato de cobre e a própria calda. E outra, com capacidade igual ou superior à metade do volume final da calda, para a suspensão leitosa resultante do preparo da cal. Além do vasilhame principal, deve-se ter uma vasilha para a queima da cal e outra, não metálica, para a diluição prévia do sulfato de cobre. Além desses, precisa-se de balança para pesar os ingredientes da calda, panos ou peneiras de plástico para coar a cal apagada, pás de madeira para agitação e diluição da solução da cal, da de sulfato de cobre e da própria calda, e ainda tiras de papel de tornassol ou peagâmetro para medição do pH da calda.

8 Queima e diluição da cal

A cal virgem (Figura1) produz calor quando é hidratada ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ca}[\text{OH}]_2 + \text{calor}$), o que não acontece com o hidróxido de cálcio (Figura 2). A cal, quando dissolvida na água, dissocia-se em íons de cálcio (Ca^{++}) e íons de hidróxido ($\text{Ca}[\text{OH}]_2 \Rightarrow \text{Ca}^{+++} + 2\text{OH}^-$).



Figura 1. Cal virgem (CaO)



Figura 2. Cal hidratada ou hidróxido de cálcio

A cal virgem não se apaga muito bem em água fria, mas em água morna a quente, que deve ser acrescentada aos poucos, até toda a cal ficar umedecida (Figura 3), quando se observa o aquecimento com simultânea emissão de vapor d'água seguido de esfriamento paulatino. Nesse momento, pode ser dissolvida em mais água e coada (desprezar o resíduo) (Figura 4). Repassar o coado para a respectiva vasilha até o volume igual à metade do volume final da calda (Figura 5).



Figura 3. Hidratação ou “apagamento” de cal virgem em pequena vasilha por meio de umidificação com água morna a quente



Figura 4. Coagem do “leite” da cal e detalhe dos resíduos



Figura 5. Preparo do volume de “leite” da cal em metade do volume final da calda bordalesa

Se a cal já estiver apagada, mas nas condições aqui prescritas, basta dissolvê-la, inicialmente em pouca água, e passar o “leite” obtido e coado para a vasilha da suspensão de cal e da mesma forma recomendada para a obtenção do “leite” da cal virgem. A quantidade de cal a utilizar é menor que a quantidade de sulfato de cobre. Quando se emprega cal virgem, basta que sejam usados cerca de 50% a 60% da quantidade do sulfato de cobre, e se for cal apagada e de boa qualidade, cerca de 70% para a neutralização do sulfato de cobre e a formação do ativo buscado. Quando se necessitar maior quantidade de hidróxido de cálcio, significa que o produto utilizado era rico em carbonato de cálcio, o que não é desejável.

9 Diluição do sulfato de cobre

Dilui-se o sulfato de cobre em vasilha não metálica e em água apenas o suficiente para dissolvê-lo. Depois de dissolvido, a solução deve ser acrescida à água já disposta na vasilha não metálica já citada, de modo que o volume final seja a metade da quantidade de calda a ser obtida. Essa vasilha deve ser capaz de receber cerca de 20% a mais do volume final da calda (Figura 6). Essa folga permitirá que a calda seja transportada e constantemente agitada sem derramamentos.



Figura 6. Diluição do cobre em metade do volume final da calda bordalesa e em vasilha com capacidade superior a 20% do volume final da calda

Segundo Kulczewski (2014), para preparo da calda bordalesa, o sulfato de cobre deve estar dissolvido em pelo menos metade do volume final dela para que não forme uma suspensão densa que se precipitará muito rapidamente e que, por isso, tem menor capacidade de adesão nas plantas. É importante dar preferência ao sulfato de cobre em forma de cristais moídos (Figura 7), que se dissolvem quase que imediatamente em água, mesmo fria. Quando na forma de pedras (Figura 8), precisa ser moído e posto a dissolver por certo tempo em água morna ou quente.



Figura 7. Sulfato de cobre moído



Figura 8. Sulfato de cobre em pedra

10 Mistura das soluções de sulfato de cobre e da suspensão de hidróxido de cálcio para elaboração da calda bordalesa

Agitando cada um dos componentes da calda bordalesa, derrame vagarosamente, jamais de forma abrupta, a suspensão de hidróxido de cálcio (“leite” de cal) na solução de sulfato de cobre (Figuras 9 e 10).



Figura 9. Componentes da calda bordalesa: suspensão de hidróxido de cálcio (à esquerda) e solução de sulfato de cobre (à direita)



Figura 10. Elaboração de calda bordalesa com a aplicação do hidróxido de cal na solução de sulfato de cobre, ambos diluídos na metade do volume final da calda

A mistura também deve ser agitada durante o processo de preparo da calda. Note-se que o azul da solução de cobre vai clareando até a tonalidade do azul celeste. Nesse momento, interrompe-se a aplicação do “leite” de cal para a medição do pH da calda, que deverá ser, preferencialmente, neutro (pH 7) ou levemente alcalino (pH > 7 a < 7,5) (Figuras 11, A e 11, B). Se preciso for, aplica-se mais “leite” de cal e tantas interrupções, sob agitação, e medições para se garantir a obtenção do pH recomendado.



Figura 11A. Agitação da calda para medição do pH por meio de peagâmetro ou por fitas coloridas de papel tornassol



Figuras 11B. Leitura do pH da calda bordalesa por meio de tiras de papel tornassol ou por peagâmetro

Nota: facões, facas e pregos nunca foram medidores de pH.

Se, ao atingir o pH buscado, houver sobra de “leite” de cal, que deverá ser mínima, completa-se o volume final da calda bordalesa com água pura (Figura 12). É por essa recomendação de pH final da calda (neutro ou levemente alcalino) que não se deve usar a cal em igual quantidade à de sulfato de cobre.



Figura 12. Complemento do volume da calda com água para compensar a sobra (se houver) de “leite” de cal após a obtenção de pH 7

Aplicar sempre a solução de cal sobre a de cobre e não a de cobre sobre a de cal. Isso permite:

- a total decomposição do sulfato de cobre;
- o controle do pH;
- a obtenção de calda bordalesa com volume e concentração finais de cobre predeterminados.

Uma vez pronta, a calda deve ser imediatamente transferida para os pulverizadores, passando por peneira para a última filtragem de resíduos (Figura 13). Quando da aplicação, o agricultor deverá utilizar os equipamentos de proteção individual, bem como deverá banhar-se após as pulverizações. Também deverá atentar para o fato de lavar bem os equipamentos de pulverização após o uso como garantia para sua conservação, evitando fazê-lo em nascentes, cursos d’água, açudes, etc., onde também não fará o descarte de excedentes de calda e de outros contaminantes.



Figura 13. Transferência da calda bordalesa para pulverizador com peneira na boca de acesso

11 Qualidade da calda bordalesa

À medida que se acrescenta o “leite” de cal, o sulfato de cobre reage, formando membranas de precipitação em torno das partículas de hidróxido de cálcio. Quanto melhor a qualidade da cal, menores as vesículas de precipitação e melhores as propriedades físico-químicas da calda bordalesa (Figura 14).

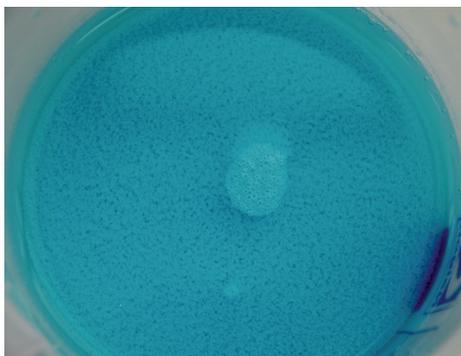


Figura 14. Grumos ou membranas de precipitação em torno das partículas de hidróxido de cálcio na calda bordalesa

12 A suspensibilidade da calda e sua qualidade

A suspensibilidade da calda indica sua qualidade. A avaliação é feita tomando-se uma porção em um copo de vidro para avaliar a velocidade do precipitado, que em uma boa calda tem velocidade média. Caldas ácidas têm precipitação mais rápida que neutra, baixa persistência na planta e são fitotóxicas em face da presença de cobre livre. Caldas muito alcalinas têm lenta precipitação, são também fitotóxicas e, por terem as fontes de cobre bloqueadas, têm pouco efeito biocida (Figura 15).

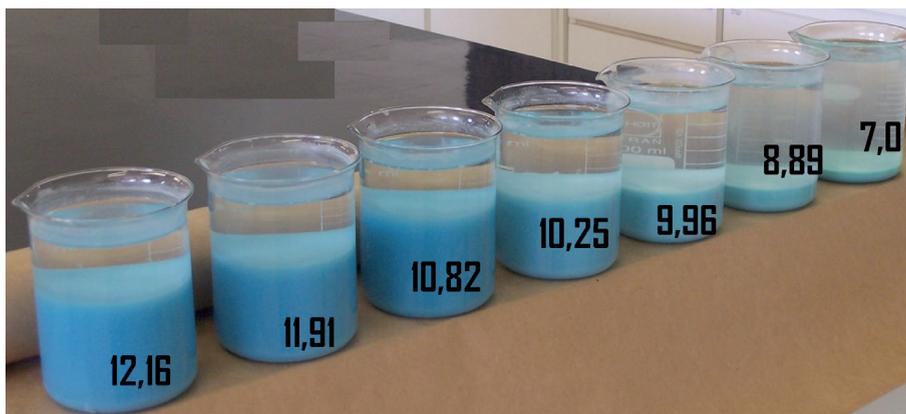


Figura 15. Velocidade de precipitação de calda bordalesa com diferentes pH após 15min de repouso

13 Notas importantes

A pessoa que vai preparar ou aplicar a calda bordalesa deve estar atenta a vários itens, como os a seguir:

- A calda bordalesa deve ser aplicada por equipamento de alto volume provido de bico cone em cerâmica ou em aço inoxidável e com pressão que proporcione microgotículas com vista a atingir a planta toda;
- A pulverização da calda bordalesa deve ser feita em dias calmos, não muitos secos (UR > 65%) e no período com temperatura entre 25 e 30°C. Deve-se evitar a aplicação em folhagem molhada;
- Durante a pulverização, a calda deve ser agitada continuamente;
- A cal utilizada deve ter teor de óxido de cálcio maior que 90%, ou seja, a cal deve ser nova;

- As soluções de sulfato de cobre e de cal devem estar com a mesma temperatura (cerca de 25°C) para ser misturadas.
- O sulfato de cobre (25% de cobre) deve ter pureza maior que 99%;
- A calda, por ser quimicamente considerada uma suspensão coloidal, é instável, por isso deve ser aplicada no mesmo dia do preparo. Após 24 horas da sua elaboração, a calda experimenta transformações no precipitado, que passa do gelatinoso ao cristalino, o que reduz a tenacidade e o valor biocida;
- A calda deve ser aplicada pura;
- O emprego de lâminas de ferro, facas ou pregos para estimar o pH da calda não é recomendado, pois apenas indica que a calda está ácida ou alcalina, mas sem quantificação. Em calda ácida metais escurecem, e em calda alcalina nenhuma reação ocorre, e isso nada informa de importante para o preparo de uma boa calda;
- A calda bordalesa deve ser aplicada preventivamente ou no início da infecção;
- Segundo alguns autores, produtos à base de enxofre aplicados antes ou depois da aplicação de calda bordalesa podem causar fitotoxicidade. Recomendam que se observe intervalo de pelo menos 25 dias entre uma aplicação e outra. Se assim for, esse período deve ser mais bem observado em plantações em abrigos de cultivo, onde a duração do produto das pulverizações sobre a plantas se dá por mais tempo;
- A cor da calda orienta para seu pH: quando esverdeada, indica excesso de cobre (ácida: $\text{pH} < 7$) e tem menor tenacidade; quando esbranquiçada, indica excesso de cal (alcalina: $\text{pH} > 7$) e tem maior tenacidade, porém muito gesso, o que não interessa. O tom azul-celeste indica pH neutro ($\text{pH} = 7$) ou próximo dele;
- Equipamento de proteção individual deve ser utilizado quando da realização das pulverizações;
- Não descartar excedentes em cursos d'água, açudes ou poços;
- Não se devem adicionar à calda bordalesa outros compostos químicos para que ela não perca suas características fitoprotetoras;
- Após a aplicação, enxaguar interna e externamente o pulverizador e o reservatório com solução de 20% de vinagre e 80% de água, lavando em seguida com sabão ou detergente alcalino;
- Quanto à toxicidade, o sulfato de cobre apresenta uma dose letal (DL 50) de 50 a 600mg kg^{-1} (Cetesb, 2010).

14 Precauções gerais

Como precauções gerais, deve-se observar o seguinte:

- Não comer, não beber e não fumar durante o manuseio do produto;
- Não utilizar equipamentos com vazamentos;
- Não desentupir bicos, orifícios e válvulas com a boca;
- Não distribuir o produto com as mãos desprotegidas;
- Não transportar o produto juntamente com alimentos, medicamentos, bebidas, rações, animais e pessoas;
- Utilizar equipamento de proteção individual (EPI) em bom estado.

15 Sintomas que indicam intoxicação

Há vários sintomas que indicam que uma pessoa sofreu intoxicação. Entre eles, destacam-se:

- irritação da pele, dos olhos, do trato respiratório e do trato gastrointestinal, além de conjuntivite e ulceração da córnea;
- severa dor gastroentérica (vômito, corrosão localizada e hemorragias);
- desânimo, falta de urina, presença de sangue na urina, anemia e dificuldade de respiração;
- náuseas, gosto metálico na boca, dor de cabeça, dores abdominais, gastrite hemorrágica, pulso fraco.

16 Considerações finais

- A maioria dos estudiosos diz que não se devem misturar os componentes da calda bordalesa em forma concentrada, pois origina uma calda que, quando pulverizada, produz depósitos carentes de tenacidade, que são eliminados rapidamente e diminuem seu poder residual. Wilson, citado por Sarasola & Sarasola (1975), estudou o efeito de chuvas de 75 a 100mm sobre depósitos de cobre em folhas de plantas em que se aplicou calda bordalesa preparada corretamente com os componentes em soluções diluídas comparativamente com os mesmos componentes em soluções concentradas. Naqueles, as perdas de cobre foram entre 18% e 38%, e nestes foram entre 60% e 70%.

- A forma de preparo recomendada pela grande maioria dos autores que propicia uma calda de melhor qualidade é derramar lentamente a solução de cal hidratada ou hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ sobre a solução de sulfato de cobre (CuSO_4), em constante e forte agitação. Dessa forma, permite-se também melhor controle do pH desejado, que, quando atingido, possibilita completar o volume de calda preestabelecido com adição de água. Procedendo de modo contrário, adicionando sulfato de cobre ao “leite” de cal, formam-se compostos de muito baixa solubilidade e, portanto, de pouca atividade biocida.
- A cal virgem e a apagada devem ser armazenadas em embalagens bem fechadas e impermeabilizadas. A primeira se apaga mesmo com a umidade do ar, e ambas reagem com o gás carbônico (CO_2) do ar formando carbonato de cálcio (CaCO_3), que não tem poder de neutralizar a acidez do sulfato de cobre e formar boa calda.
- A determinação do pH da calda é de fundamental importância, pois seu grau interfere fortemente em sua composição, atuação como fungicida, fitotoxicidade, aderência e compatibilidade com outros produtos. Alguns autores defendem que as caldas neutras têm maior eficiência. Por segurança, a maioria dos autores recomenda que ela seja levemente alcalina para evitar fitotoxicidade.
- A aderência da calda bordalesa está ligada ao sulfato de cálcio (CaSO_4) que se forma no processo da reação de neutralização. Essa forte propriedade de aderência também é explicada pela prevalência da carga eletrocinética positiva de seu depósito. O princípio ativo fungicida está ligado aos componentes da calda que contém cobre, o hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) e sulfato básico de cobre ($\text{SO}_4\text{Cu}[\text{OH}]_2\text{Cu}_3$).
- A calda bordalesa é empregada em caráter preventivo em pulverização sobre os órgãos verdes das plantas, sendo considerado um biocida de amplo espectro. Ela também tem efeito fungistático, agindo sobre o esporo em germinação. Não se tem ainda certeza quanto ao mecanismo íntimo de desencadeamento desse processo fungistático. Acredita-se também que o íon cobre, uma vez absorvido pelo fungo, altera seu sistema enzimático, não lhe permitindo, especialmente, a síntese proteica. Há também a hipótese de uma ação exercida na superfície do fungo, alterando por oxidação catalítica seu sistema de oxirredução. Essas duas hipóteses são viáveis, podendo ser complementares.

- A calda bordalesa, que, como regra geral, deve ser neutra, deve ser aplicada pura, mas é compatível com os inseticidas inorgânicos. Existe boa compatibilidade com o óleo mineral, sendo essa associação muito utilizada em citricultura para controle simultâneo de cochonilhas e doenças foliares, na concentração de 1% para ambos os produtos. Após aplicar a calda bordalesa, deve-se dar um intervalo de 25 a 30 dias para aplicar a calda sulfocálcica e, após essa aplicação, deve-se dar um intervalo de 15 dias para aplicar a calda bordalesa.
- Segundo diversos autores, a calda deve ser aplicada imediatamente após seu preparo.
- Durante a pulverização, é indispensável que a calda bordalesa depositada no tanque seja agitada continuamente (Figura 16).



Figura 16. A calda bordalesa deve ser agitada constantemente enquanto ocorre sua aplicação nas plantas por outro operador

- A aplicação em grande volume deve ser feita na parte aérea da planta, empregando-se equipamentos terrestres manuais ou motorizados, sejam pulverizadores de barra, sejam pistolas ou costais com pressão acima de 40lb pol⁻², obtendo-se microgotículas que façam plena cobertura da folha a ser protegida (Figura 17).



Figura 17. Aplicação de calda bordalesa em tomateiros em abrigos de cultivo (à esquerda) e detalhe da cobertura da calda sobre a folha (à direita)

Referências

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Spring-Vr-lag, 1986. 474p.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BACCAN, N.; GODINHO, O. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 7.ed. Campinas, SP: Unicamp,1997.

CARLOS, E. **Eficácia antimicrobiana de pastas de hidróxido de cálcio**. 1997. 100f. Tese (Título de Livre-Docente em Odontologia) – Faculdade de Ribeirão Preto-USP, Ribeirão Preto, SP, 1997.

CASALI, C.A., MOTERLE, D. F., RHEINHEIMER, D. dos S. et al. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na serra gaúcha do rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, v.32, p.1479-1487, 2008.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação de Produto Químico**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/resultadobusca.asp>> Acesso em: 26 out. de 2010.

COMPÊNDIO MERCOSUL. **Legislação de alimentos e bebidas**. São Paulo: Associação Brasileira de Indústria da Alimentação, 1995. 34p.

ESTRELA, C.; PÉCORÁ, J.D. **Características químicas do hidróxido de cálcio**. Disponível em: <<http://www.forp.usp.br/restauradora/calcio/quimica.htm>> Acesso em: 3 mar. de 2011.

ESTRELA, C.; PESCE, H.F. Chemical analysis of the formation of calcium carbonate and its influence on calcium hydroxide pastes in the presence of connective tissue of the dog. Part I. I. **Brazilian Dental Journal**, v.8, n.1, p.45-53, 1997.

ESTRELA, C.; PESCE, H.F. Chemical analysis of the liberation of calcium and hydroxyl ions of calcium hydroxide pastes in the presence of connective tissue of the dog. Part I. **Brazilian Dental Journal**, v.7, n.1, p.41-46, 1996.

ESTRELA, C.; SYDNEY, G.B.; BAMMANN, L.L. Estudo do efeito biológico do pH na atividade enzimática de bactérias anaeróbias. **Revista Faculdade de Odontologia de**

Bauru, Bauru, v.2, n.4, p.29-36, 1994.

FELIX, F.F. **Comportamento do cobre no solo aplicado por calda bordalesa**. 2005. 75f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba SP, 2005.

FERNÁNDEZ-NORTHCOTE, E.N. Fungicides: history, present, and future of fungicides used for Late Blight control. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON COMPLEMENTING RESISTANCE TO LATE BLIGHT (Phytophthora infestans) IN THE ANDES, 2001, Cochabamba, Bolívia. **Proceedings...** Lima, Peru: Ed. Intenational Potato Center, 2001. P.67-76.

GRILLO, H.V. da S.H. A evolução da Phytopathologia. **Rodriguesia**, v.1, n.3, p.1-12, 1935.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plant**. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992. 365p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3.ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

KARIATSUMARI, S.N. **Análise química ambiental B. Colégio Cetés**. 2010. Disponível em: <[HTTP://WWW.cetes.com.br/professor](http://www.cetes.com.br/professor)> Acesso em: 5 de agosto de 2010.

KULCZEWSKI, F.M.M. **Preparación de caldo bordeles**. Disponível em: <<http://www.viverosur.com/bordeles.html>> Acesso em: 16 jun. de 2014.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153p.

MARTINS, A.L.C. **Fitodisponibilidade de metais pesados em latossolo vermelho tratado com esgoto e calcário**. 2001. 120f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Ambientais) – Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, SP, 2001.

MILLARDET, P.M.A. **The discovery of bordeaux mixture**: Three papers. 1885. New York: APS Phytopathological Classics, 1960.

NOGUEIROL, R.C.; NACHTIGALL, G.R.; ALLEONI, L.R.F. Distribuição dos teores de cobre em profundidade em diferentes tipos de solos com vinhedos no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Anais...** Recife: SBSC, 2005.

PENTEADO, S.R. **Controle alternativo de pragas e doenças com caldas bordalesa, sulfocálcica e viçosa**. Campinas: Bueno Mendes, 2000. 89p.

POLITO, W. Calda sulfocálcica, bordalesa e viçosa: os fertiprotetores. **Agroecologia Hoje**, Botucatu, n.5, p.25, out/nov 2000.

PRILLIEUX, E. J. **Agric. Pratique**, v.2, p.264-265,1888.

ROSENBERG, J.; EPSTEIN, L. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill, 2001.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, 2004.

SCHWENBERGER, J.E.; SCHIEDECK, G.; GONÇALVES, M. de M. **Preparo e utilização decaldas nutricionais e protetoras de plantas**. Pelotas, RS: Embrapa Clima Temperado, 2007. 63p.

TAVARES, S.L.R.; OLIVEIRA, S.A. de; SALGADO, C.M. Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: SBCS, 2005.

URIS, L. **Trindade – o romance da Irlanda**. 4.ed. Rio de Janeiro: Record, 1976. 718p.

VANDERGHEM, J. **El fitóftora Infestans ó enfermedad de la papa**. Lima, Peru: Imprenta del Estado, 1907.

ZAMBOLIM, L.; RIBEIRO DO VALE, F.X. **Controle de doenças de plantas**. Viçosa, MG: UFV, 2002.

