

CALDA BORDALÊSA

JOSÉ DE ALENCAR

(Do Departamento de Biologia)

HISTÓRICO

Antes da descoberta da calda bordalêsa já se conheciam as propriedades tóxicas do cobre sobre esporos de certos fungos.

Millardet, em 1882, quando prof. de Botânica na Faculdade de Ciências da Universidade de Bordéus, em uma inspecção de «mildio» em videira (*Plasmopara viticola* Berl. et de Toni.), notou algumas videiras, que se achavam à margem de uma estrada, apresentando-se com bom aspecto, em contraste com as demais que se mostravam completamente desfolhadas pela doença. Atribuindo a persistência da folhagem naquelas videiras a algum tratamento contra a doença, pois as folhas estavam cobertas por uma fina camada de uma substância azulada, Millardet procurou informações a respeito. Chegou à conclusão de que as folhas daquelas videiras foram cobertas com uma mistura de cal e sulfato de cobre em solução, com a finalidade de evitar que os transeuntes das estradas colhessem os frutos, julgando que estivessem, também, cobertos pelo veneno.

Desde aquele momento, Millardet se interessou em estudar a ação da mistura de cal e sulfato de cobre sobre o «mildio».

Em 1885, Millardet, com sucesso, apresentou aquela mistura como fungicida, cujo nome, Calda Bordalêsa, foi tirado da localidade onde se originou.

Preparação da Calda Bordalêsa

A calda bordalêsa é feita de cal, sulfato de cobre e água.

A porcentagem destes ingredientes varia muito de país para país, e conforme a finalidade da calda.

A calda mais usada tem a concentração de 1%:

Sulfato de cobre 1 kg.

Cal virgem 1 »

Água . Até completar o volume de 100 ls.

Podem-se distinguir dois processos de preparação da calda bordalêsa:

1ª. — Direto

2ª. -- Partindo das soluções stocks

1ª. PROCESSO: Direto

E' usado para pequenas quantidades e, principalmente, quando se utiliza a calda bordalesa com menos frequência.

Por este processo, para se preparar, por exemplo, 100 ls. de calda, precisa-se de:

2 tinas com capacidade acima de 50 ls.

1 tonel » » » » 100 »

1 kgr. de cal virgem

1 » » sulfato de cobre

Água — aproximadamente 98 ls.

Em cada uma daquelas tinas, deve-se determinar, previamente a altura que atingem 50 ls. de água.

Põe-se, em uma das tinas, o sulfato de cobre dentro de um saco de aniagem, dependurado em um sarrafo que se apoia nos bordos da tina; em seguida acrescenta-se água até cobrir completamente o sulfato, sem passar o limite dos 50 ls.

No fim de 12 hs., aproximadamente, quando o sulfato já se dissolveu, retira-se a aniagem e completa-se o volume, com água, até 50 ls.

Não se deve colocar o sulfato de cobre diretamente no fundo da tina, isto é, sem suspendê-lo no seio da água, porque os cristais se dissolveriam muito lentamente.

Quando não é possível esperar o tempo necessário para o sulfato se dissolver a frio, pode-se dissolvê-lo a quente. Neste caso, deve-se usar um vasilhame de cobre, e ter o cuidado de *esfriar* a solução antes de ser misturada com a de cal. Não é recomendável usar-se vasilhame de ferro, mesmo a frio.

Na outra tina, coloca-se um pouco de água e, aos poucos, despeja-se a cal, mexendo-se ao mesmo tempo, afim de a cal se apagar (hidratar). Si se misturar de uma só vés a cal com água, formam-se pedras e a dissolução se fará com muita dificuldade.

Depois de apagada a cal, completa-se a solução com água até atingir a marca de 50 ls. na tina.

Preparadas as soluções de cal e sulfato, estas são despejadas *simultaneamente*, no tonel de madeira. No momento em que se juntam as soluções, deve-se agitar a calda formada.

2ª. PROCESSO: Partindo das soluções stock a 20%.

E' o processo usado quando se utiliza a calda bordalesa em grandes quantidades, e, principalmente, com muita

frequência. Neste último caso, mesmo para pequenas quantidades, é o processo aconselhado, por ser mais cômodo e rápido.

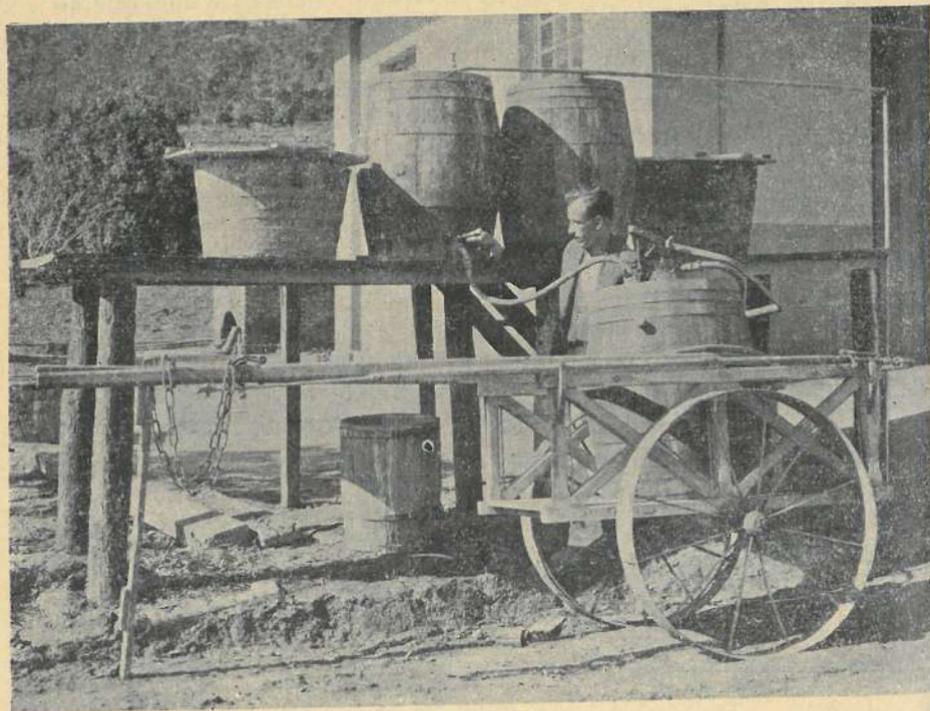
Material necessário:

- 2 tinas com capacidade acima de 50 ls.
- 1 tonel com capacidade de 100 ls.
- 2 toneis com capacidade de 200 ls.
- Sulfato de cobre 10 kgrs.
- Cal virgem 10 »

Dissolvem-se 10 kgr. de sulfato de cobre em água, na tina, com um volume total de 50 ls., observando-se os mesmos cuidados que no processo anterior.

Na outra tina dissolve-se a cal, em água, até formar o volume de 50 ls.

Estas soluções podem ser guardadas separadamente nas respectivas tinas.



Instalação para preparo da calda bordalêsa. As soluções de sulfato de cobre e de cal são misturadas diretamente no reservatório do pulverizador.

Como se vê, a concentração das soluções stocks é de 20%. Logo, cinco litros de cada uma daquelas soluções contém, respectivamente, 1 kgr. de sulfato de cobre e 1 kgr. de cal.

Cem litros de calda bordalêsa a 1%, seriam preparados do seguinte modo:

Põem-se cinco litros da solução stock de sulfato de cobre, em um dos toneis de cem litros, e acrescentam-se 45 ls. de água; agita-se bem.

Tomam-se cinco litros da solução stock de cal, no outro tonel de cem litros, e adicionam-se mais 45 de água. Deve-se agitar bem o leite de cal.

Finalmente, despejam-se as duas soluções, ao mesmo tempo, em um terceiro recipiente. Esta última operação pode ser feita diretamente no pulverizador, desde que este seja de capacidade suficiente. Neste caso, os dois toneis devem ser munidos, respectivamente, de uma torneira (ver a fig.) a fim de regular os jatos, para que as duas soluções caiam em quantidades iguais dentro do depósito do pulverizador.

O preparo da calda partindo da solução stock pode ser feito em instalações definitivas junto aos abrigos (ver fig.) ou no campo.

A tabela anexa indica as quantidades de solução stock e água necessárias para se preparar a calda bordalêsa, desde um litro até 100 ls.

A calda bordalêsa bem preparada é neutra ou ligeiramente alcalina, isto é, não contém sulfato de cobre em excesso.

Deve-se, portanto, verificar se a calda é neutra ou alcalina, antes de aplicá-la às plantas.

Por um dos processos seguintes pode-se reconhecer se a calda é neutra ou ácida.

a. Pelo papel azul de tournesol:

Mergulha-se o papel azul de tournesol na calda.

Se o papel tornar-se vermelho, é ácida.

Se o papel conservar-se azul, a calda é neutra ou alcalina.

b. Pelo ferro-cianureto de potássio:

Faz-se uma solução diluída de ferro-cianureto de potássio, que se encontra em qualquer farmácia.

Toma-se um pouco de calda bordalêsa em um copo ou em um pires, e trata-se com algumas gotas da solução de ferro-cianureto de potássio. Se a calda não mudar de coloração ou tomar a cor ligeiramente amarela, é

neutra ou alcalina; se houver formação de um precipitado pardo-avermelhado, a calda é ácida.

c. Com uma lâmina de aço:

Mergulha-se a lâmina de um canivete ou faca, na calda bordalêsa, em seguida expõe-se ao ar. A calda será ácida, se sobre a lâmina de aço se formar uma película de cobre. Caso contrário, a reação é alcalina ou neutra.

Às vezes a pulverização com calda bordalêsa queima as partes novas e delicadas da planta. Isto, em geral, é devido ao excesso de sulfato de cobre, quando a calda empregada é ácida. Para se corrigir a acidez acrescenta-se mais leite de cal, até que a calda se torne neutra ou alcalina.

A calda bordalêsa deve ter o máximo de adesão possível afim de se conservar longo tempo sobre a planta.

Para se conseguir uma calda com boa adesão:

- a) As soluções de cal e sulfato devem ser reunidas a frio.
- b) As soluções de cal e sulfato devem ser previamente diluídas, antes de serem misturadas.
- c) A cal usada deve ser virgem e bem pura.
- d) A calda bordalêsa deve ser neutra ou *ligeiramente* alcalina, isto é, sem excesso de sulfato de cobre.
- e) A calda deve ser aplicada no mesmo dia em que é preparada.

Custo das pulverizações com calda bordalêsa a 1%.

Afim de se ter uma idéia do custo da pulverização, tomaremos como exemplo uma cultura de 1000 pés de tomates, isto é, um tomatal de 10 ms. por 50 ms.

Os cálculos se basearão em dados tirados pela Secção de Fitopatologia da Escola, considerando os seguintes pontos: custo total da calda bordalêsa; depreciação do pulverizador; depreciação da instalação para preparo da calda, do tipo que mostra a figura na página 97, e mão de obra.

Custo da calda

100 ls. de calda:

1 kgr. de cal virgem	\$250
1 » » sulfato de cobre	3\$000
Mão de obra	\$250
<hr/>	
Total	3\$500

Para pulverizar 1000 tomateiros gastam-se 58 ls. de calda bordalesa, a \$035 o litro 2\$030

Depreciação do pulverizador «Voran»:

Pela fórmula : $X = \frac{V (100 + 10 d)}{100 d t}$

onde:

d = 5 (duração em anos)

t = 30 (número de dias de serviço por ano)

V = 350\$000 (preço do pulverizador)

x = Depreciação *por dia de serviço* . . . 3\$500

Depreciação da instalação:

Aplicando a mesma fórmula acima e tomando-se

d = 10 (duração em anos)

t = 60 (números de dias de serviço)

V = 200\$000 (custo de construção)

x = Depreciação *por dia de serviço* . . . \$660

Mão de obra:

Três horas e meia de serviço 1\$470

Custo total de uma pulverização 7\$660

Experiências feitas aqui na ESAV, mostraram que cada uma cultura de tomateiro pode ser pulverizada até dez vezes. Daí, ser de 76\$600 o custo total das pulverizações com calda bordalesa a 1% em 1000 tomateiros, ou sejam \$077 por cada planta.

Considerando a produção média de 2 kgrs. de tomate, para cada planta, e o preço de 1 kgr. de tomate a \$400, conclue-se que as pulverizações são, relativamente, pouco dispendiosas.

*
**

A importância da calda bordalesa no combate a grande número de doenças de plantas, e o interesse que os Srs. agricultores mostraram, durante a «Semana do Fazendeiro», para aprender o preparo deste fungicida, são os motivos deste trabalho de divulgação.

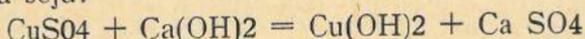
No entretanto, achamos oportuno acrescentar mais duas

partes, a química da calda bordalesa e a sua ação sobre os fungos, que não passarão de um resumo de teorias formuladas a respeito destes pontos.

Química da calda bordalesa

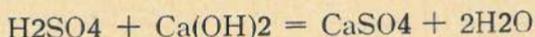
Não há ainda uma explicação precisa sobre a química da calda bordalesa.

Millardet e Gayon afirmaram que o cobre na calda e sobre as folhas se acha em forma de hidrato ou óxido insolúvel na água pura. Eles admitem que a reação da calda bordalesa seja:



O sulfato de cobre empregado na preparação da calda, é o penta-hidratado, $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cuja solução em água é ligeiramente ácida.

Atribue-se essa acidez, à formação de pequenas quantidades de ácido sulfúrico, pela hidrólise do CuSO_4 . Adicionando-se o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , à solução, o ácido é neutralizado com formação de sulfato de cálcio e água.



Então, novas quantidades de ácido sulfúrico são formadas e, sucessivamente, neutralizadas, até que o sulfato de cobre seja completamente dissociado.

Millardet e Gayon observam que a neutralização da acidez se verifica antes que a quantidade necessária de Ca(OH)_2 , segundo a reação por eles estabelecida, tenha sido totalmente adicionada.

Esta quantidade foi determinada por Pickering, Wöbe, Sicard e Martin que mostraram que a neutralização e completa precipitação do cobre se verificam quando 0,75 do equivalente de Ca(OH)_2 tenha sido adicionado.

Admite-se que o produto inicial da precipitação do sulfato de cobre seja o trioxisulfato, $(\text{CuO})_3 \cdot \text{SO}_4$.

Segundo Pickering, com adição de Ca(OH)_2 em excesso, como acontece comumente, verifica-se uma interação do trioxisulfato com o excesso de Ca(OH)_2 formando sulfatos mais básicos.

Fairchild admite que os primeiros produtos da reação são sulfatos básicos de cobre, mas com a adição de hidróxido de cálcio em quantidades suficientes, o resultado final é o hidróxido de cobre.

O ponto comum entre várias hipóteses é a formação inicial de um trioxisulfato de cobre, e a interação deste com-

posto com o excesso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando compostos mais básicos.

Ação sobre o fungo

O processo pelo qual a calda bordalesa atua sobre o fungo, evitando o ataque às plantas, é muito discutido.

Admite-se que haja uma ação direta da calda bordalesa sobre os fungos, baseando-se nas demonstrações de que sais de cobre inibem a germinação de esporos.

Segundo Prevost, o sulfato de cobre em diluição de 1:400.000, evita que esporos de carvão germinem.

Brans e Dulac afirmam que a solubilidade do cobre do precipitado de calda bordalesa, depois de seco, em água destilada é insuficiente para ser tóxico a esporos de *Plasmopara viticola*, embora a calda bordalesa recém-preparada o seja.

Delage explica a toxidez da calda bordalesa sobre os esporos, por uma ação cumulativa, isto é, o esporo adsorve o cobre solúvel, provocando um desequilíbrio na solução; devido ao precipitado restante, restabelece-se novamente o equilíbrio e novas quantidades de cobre solúvel são adsorvidas pelo esporo, até que haja uma cumulação de cobre suficientemente tóxica sobre o esporo.

Gayon e Millardet admitem que o CO_2 e o NH_3 do ar, em água de chuva, agindo sobre a calda bordalesa em folhas pulverizadas, tornam solúvel o cobre que agirá como fungicida.

Estes pesquisadores observaram a formação de cobre solúvel no precipitado da calda bordalesa sob a ação do CO_2 e de carbonato de amônia. Mais ainda, notaram a presença de cobre solúvel em água de chuva que gotejava de folhas pulverizadas. Demonstraram também que o cobre só se torna solúvel depois *de eliminado o excesso de hidróxido de cálcio* na forma de carbonato.

Gimingham afirma que o cobre da calda bordalesa se solubiliza sob a ação de *excesso* de CO_2 , o que julga não acontecer sob a ação do CO_2 do ar.

Mc. Callan lavou separadamente o precipitado seco de calda bordalesa com água destilada, água arejada e água de chuva. Depois de estudar a toxidez daquelas águas de lavagem, concluiu que a ação dos agentes atmosféricos sobre a calda bordalesa, é relativamente sem importância.

A maioria dos investigadores concorda na existência de um processo pelo qual o cobre se torne solúvel em quantidade maior que a existente no precipitado da calda bordalesa.

A hipótese de Millardet e Gayon, que admite a ação dos agentes atmosféricos sobre a calda bordalesa, tem sido aceita por muitos.

Assim, Pickering afirmou que o principal fator era o CO₂ do ar, e sugeriu que se a interação envolve a formação de um carbonato básico, a proporção de cobre que se torna solúvel decresce com o caráter básico do precipitado.

Há também a teoria de que o cobre se torna solúvel sob a ação de secreções, quer do hospedeiro, quer do fungo.

Bain explica a queima das folhas do pecegueiro, produzida pela calda bordalesa, como sendo devida à formação de cobre solúvel do precipitado, sob a ação de uma substância que escapa das folhas.

Vários observadores sustentam a hipótese da exsudação de substância em folhas machucadas, que, atuando sobre a calda bordalesa, são capazes de tornar solúvel o cobre. Dentre esses, alguns julgam que a planta sã é incapaz de produzir aquelas substâncias.

Não se conhece ainda a natureza das substâncias exsudadas pelas folhas. Segundo Schander, as folhas de *Fuchsia* e *Oenothera* secretam ácidos capazes de dissolver pequenas quantidades de cobre do precipitado básico.

A hipótese de que os próprios esporos dos fungos, secretam substâncias que dissolvem o cobre, é também sustentada por vários pesquisadores. Esta teoria foi, pela primeira vez, apresentada por Swingle, como supõe Mac Callan.

Clark verificou que extratos de *Psaliote campestris*, bem como infusões de outros fungos parasitos, dissolvem o cobre em quantidades suficientes para evitar a germinação de seus esporos.

Mac Callan, que admite a ação de excreções do fungo sobre a calda bordalesa, tentou determinar o caráter destas excreções, utilizando esporos de *Sclerotinia americana*. Chegou à conclusão de que eram ligeiramente ácidas, provavelmente formadas por um ácido ou ácidos orgânicos fracos.

Para Dubacquié, os esporos não germinam devido à formação de fosfato cupríco sobre as suas membranas. Ele admite que a reação dos esporos embebidos de água, seja causada por fosfatos ácidos.

Swingle propoz:

- 1º. — O tubo germinativo do fungo morre em contacto com o cobre absorvido pela cutícula ou outra parte qualquer da planta.

2º. — A presença de cobre na cutícula evita a penetração do fungo, pelo quimiotropismo negativo ou por reação com enzimas do fungo.

A ação do cobre solúvel sobre o esporo não permitindo que germine, também ainda não é explicada.

A hipótese mais antiga é que há uma combinação com a proteína do organismo, o que obstava ao seu crescimento.

Admite-se que haja uma ação catalítica do cobre. Sabe-se que os organismos só vivem em um meio de acidez e alcalinidade dentro de um determinado limite de concentração de ions de hidrogênio, sabe-se também que certos organismos exigem o potencial de oxidação-redução dentro destes limites. Daí, então, admitir-se que traços de cobre, pela sua ação catalítica, provoquem uma condição tóxica aos esporos do fungo, no potencial de oxidação-redução da umidade sobre a superfície das folhas.

Calda Bordalesa a 1% partindo da solução «Stock» a 20%

Total de Solução	Quantidade de Água Necessária	Quantidade de solução «Stock»	
		Sulfato de Cobre	Cal
1 litro	900 cms. ³	50 cms. ³	50 cms. ³
5 litros	4,5 litros	250 »	250 »
10 »	9 »	1/2 litro	1/2 litro
20 »	18 »	1 »	1 »
40 »	36 »	2 litros	2 litros
60 »	54 »	3 »	3 »
80 »	72 »	4 »	4 »
100 »	90 »	5 »	5 »

MODO DE PREPARAR — As quantidades de sulfato de cobre e de cal, indicadas na tabela, são dissolvidas separada e, respectivamente, na metade da quantidade de água necessária. Em seguida estas soluções são misturadas.

EXEMPLO — Desejam-se 20 ls. de calda a 1%: 1º. Dissolve-se 1 l. da solução «stock» de sulfato de cobre em 9 ls. de água; 2º. Dissolve-se 1 l. da solução «stock» de cal em 9 litros de água; 3º. Juntam-se estas soluções.

RESUMO

- 1o. — Em geral, a ação fungicida da calda bordalesa é atribuída ao cobre solúvel.
- 2o. — A solubilização do cobre da calda bordalesa é atribuída:
 - a) Aos agentes atmosféricos: CO_2 e NH_3 contidos na água de chuva.
 - b) À ação da planta hospedeira: por excreções de substâncias.
 - c) Ao próprio fungo: por secreções de substâncias.
- 3o. — Nunca se deve usar cal em quantidades excessivas, porque a formação de cobre solúvel depende da existência $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 4o. — Atribue-se a ação tóxica do cobre solúvel:
 - a) Pela combinação química.
 - b) Pela adsorção cumulativa.
 - c) Pela mudança de potencial oxidação e redução.
 - d) Pela ação quimiotrópica.

LITERATURA

Martin, Hubert, THE SCIENTIFIC PRINCIPLES OF PLANT PROTECTION.— Second edition — 1936.

BOURCART, E., INSECTICIDES, FUNGICIDES, AND WEED KILLERS — Translated from the French — by T. R. Burton — 1926.

H. H. WHETZEL AND S. E. A. Mc CALLAN, STUDIES ON FUNGICIDES, Memoir 128, May, 1930 — Cornell University.

Brandão, Erly Dias - Contabilidade Agrícola - Céres no. 7.