



Ácidos orgânicos de baixa massa molecular nos solos: uma revisão

Anna Cristina Lanna¹, Pedro Marques da Silveira^{1*}, Tatiana Maris Ferraresi¹ e Marcio Vinicius de Carvalho Barros Cortes¹

¹ Embrapa Arroz e Feijão, Rod. GO 462, km 12, Santo Antônio de Goiás, Goiás, Brasil.

* Autor Correspondente: pedro.silveira@embrapa.br

Recebido: 12/08/2024; Aceito: 10/01/2025.

Resumo: Esta revisão teve como objetivo discutir a origem, dinâmica e efeitos dos ácidos orgânicos de baixa massa molecular e seus papéis nos solos e ecossistemas. As principais fontes de ácidos orgânicos nos solos incluem resíduos vegetais, exsudatos de raízes e metabólitos microbianos. As concentrações de ácidos orgânicos individuais ou seu total combinado nas soluções do solo diminuem em relação às suas principais fontes, mesmo nos horizontes orgânicos. Esta diminuição é devida a processos como sorção, biodegradação, lixiviação para camadas mais profundas do solo e efeitos de diluição. A vida útil dos ácidos orgânicos pode variar significativamente, indo de segundos a horas. Aqueles com cadeias de carbono mais curtas são volatilizados e/ou decompostos rapidamente nas camadas superiores do solo. Nesta revisão são apresentadas várias funções importantes dos ácidos orgânicos de baixa massa molecular nos solos, incluindo sua participação no ciclo global do carbono, intemperismo mineral, mobilização e translocação de alumínio (Al) e ferro (Fe), mobilização de compostos de Fe e fósforo (P) em solos deficientes nestes nutrientes e detoxificação de solos com altos níveis de Al e poluentes. Pesquisas indicam que os ácidos orgânicos podem ter efeitos positivos e negativos nas plantas em solos brasileiros, dependendo de suas concentrações. É evidente que as informações sobre a concentração e os tipos de ácidos orgânicos nos solos tropicais ainda são limitadas. Além disso, há falta de metodologias padronizadas de coleta de amostras e análises de quantificação necessárias para estudos conclusivos sobre este tópico.

Palavras-chave: ácidos alifáticos; ácido alicíclicos; ácidos aromáticos.

Low molecular weight organic acids in soils: a review

Abstract: This review was intended to discuss the origin, dynamic, and effects of low molecular mass organic acids and their roles in soils and ecosystems. The main sources of these acids in soils are plant residues, root exudates, and microbial metabolites. The concentrations of both individual organic acids and their sum in soil solutions decreases by one-three orders of magnitude as compared with the concentrations in the main sources, even in the organic horizons. This drastic decrease is due to processes such as sorption and biodegradation, their migration downward the profile, and dilution effects. The lifespan of organic acids can vary significantly, ranging from seconds to hours. Those with shorter carbon chains are very rapidly decomposed in the upper horizons. In this review are discussed several important functions of low molecular mass organic acids in soils, including their involvement in the global carbon cycle, mineral weathering, aluminum (Al) and iron (Fe) mobilization and translocation, Fe and phosphorus (P) compounds mobilization in the soils deficient in these nutrients, and detoxification of soils with increased contents of Al and pollutants in soil solutions. Researches indicate that these acids can have both positive and negative effects on plants in Brazilian soils, depending on their concentrations. It is evident that information on the concentration and types of organic acids in tropical soils remains limited. Additionally, there is a lack of standardized methodologies for sample collection and quantification analysis necessary for conclusive studies on this topic.

Key-words: alicyclic acids; aliphatic acids; aromatic acids.

1. INTRODUÇÃO

Os ácidos orgânicos de baixa massa molecular (AOBMM), doravante relatados resumidamente de ácidos orgânicos, são encontrados no solo em baixos teores, mas a sua formação, mobilização, migração, transformação, sorção e biodegradação atraem considerável interesse da comunidade científica.

O conhecimento da origem dos AOBMM é um componente muito importante quando se trata de considerar o manejo sustentável do ecossistema solo. Os ácidos orgânicos no solo originam de diferentes fontes que são tão importantes quanto os ácidos orgânicos propriamente ditos. Eles são fortemente ligados ao ciclo do carbono com líquens e algas sendo produtores primários de ácidos orgânicos e são, geralmente, os primeiros colonizadores de superfícies rochosas (ADELEKE et al., 2017). Parte do ciclo do carbono envolve a interação dos ácidos orgânicos originários de espécies biológicas (microrganismos, plantas e animais) e rocha. Isso é considerado como sendo a primeira parte do processo de intemperismo, do qual resulta a liberação de cátions para crescimento de plantas (FENTON & HELYAR, 1999). Por exemplo, ácido glucônico é um metabólito frequentemente descrito por sua habilidade em induzir a solubilização de fosfato (UROZ et al., 2009).

Dessa forma, pode-se dizer que os ácidos orgânicos estão envolvidos, ativamente, no ciclo global do carbono, uma vez que o sistema solo-planta promove continuamente a entrada de resíduos de plantas, exsudatos de raiz e produtos do metabolismo microbiano no solo. Além disso, os ácidos orgânicos estão envolvidos na transformação e dissolução de minerais e na movimentação de elementos químicos que afetam a dinâmica dos nutrientes e poluentes na solução do solo. Alguns ácidos orgânicos estão envolvidos em vias de sinalização para estimular ou inibir o crescimento e desenvolvimento das plantas, quimotaxia e detoxificação de alumínio e outros metais, além de poluentes orgânicos (SOKOLOVA, 2020).

Os ácidos orgânicos com massa molecular abaixo de 900 Da (Dalton) são considerados compostos de baixa massa molecular, conforme proposto por Macielag (2012). O autor considera esse valor como sendo o limite, semelhantemente ao valor aceito na farmacologia que distingue moléculas capazes de atravessar a bicamada lipídica das membranas celulares. As substâncias orgânicas com massa molecular <900 Da na solução do solo são representadas por uma série de compostos, incluindo ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos graxos de cadeia curta, alguns ácidos cíclicos, aminoácidos, ácidos fenólicos, frações de taninos de baixa massa molecular, carboidratos solúveis, ácidos fúlvicos de massa molecular entre 400 - 500 Da, dentre outros compostos (SOKOLOVA, 2020). Ácidos húmicos, fúlvicos e huminas, principais componentes dos húmus, parte mais estável da matéria orgânica do solo, são ácidos orgânicos aromáticos de alta massa molecular.

A respeito de todos os atributos positivos dos AOBMM, existe ainda uma carência de informações considerando o espectro de suas funções no solo devido aos desafios associados com a acurácia de quantificação de suas concentrações tão bem quanto de suas inter/intra-relações com fatores bióticos e abióticos no solo (SCHULZ & VETTERLEIN, 2007; MIMMO et al., 2008; OBURGER et al., 2009). Quando sintetizado no solo, uma porcentagem de ácidos orgânicos sofre metabolismo adicional e se transforma em novos compostos, enquanto outros são adsorvidos nos colóides do solo (NWOKE et al., 2008; ANDRADE et al., 2013), tornando-se difícil o cálculo integral da quantidade de ácidos orgânicos totais no solo em dado local num determinado tempo. Em adição, processos envolvidos no consumo de ácidos orgânicos do solo pelos microrganismos tão bem quanto a interação dos ácidos orgânicos com a fase sólida do solo são parte da visão controversa que pode causar sub ou superestimativa da quantidade e tipo de ácidos orgânicos no solo (JONES et al., 2003).

Nas últimas décadas, os sistemas agrícolas implantados no Brasil, tanto irrigados como de sequeiro, em que se observa o uso intensivo da terra, adoção de plantas de cobertura e o plantio na palha da cultura antecessora, têm exigido uma abordagem mais holística para entender a função e a dinâmica dos AOBMM e, com isso, explicar possíveis efeitos da sucessão e rotação de culturas para manutenção do equilíbrio da qualidade química e biológica do solo.

Nesta revisão são apresentadas informações relevantes sobre a origem, dinâmica e efeitos dos AOBMM em relação ao papel importante que desempenham nos solos e nos ecossistemas, como também resultados de pesquisa sobre o tema no Brasil. O termo “ácidos orgânicos” aqui será usado não somente para ácidos não ionizados, ou seja, aqueles que contêm um ou mais grupos carboxilas protonados (-COOH), mas também para os ânions desses ácidos, aqueles que contêm um ou mais grupos carboxilas desprotonados (-COO-), uma vez que grande parte dos solos tem caráter aniônico, ou seja, apresentam pH superior a 3,5 (PAVINATO & ROSELEM, 2008).

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Ácidos orgânicos do solo

2.1.1 Tipos

Os ácidos orgânicos alifáticos, alicíclicos e aromáticos de baixa massa molecular, detectados na solução do solo, compreendem várias dezenas de ácidos alifáticos monocarboxílicos, como os ácidos oxálico ($C_2H_2O_4$), butírico ($C_4H_8O_2$), fórmico (CH_2O_2), propiônico ($C_3H_6O_2$), láctico ($C_3H_6O_3$), valérico ($C_5H_{10}O_2$) e acético ($C_2H_4O_2$); dicarboxílicos como os ácidos succínico ($C_4H_6O_4$), malônico ($C_3H_4O_4$), fumárico ($C_4H_4O_4$), málico ($C_4H_6O_5$) e maleico ($C_4H_4O_4$), e tricarboxílicos como os ácidos cítrico ($C_6H_8O_7$), aconítico ($C_6H_6O_6$) e tartárico ($C_4H_6O_6$) (MCKEAGUE et al., 1986; VAN HESS et al. 1996). O ácido orgânico cíclico é representado, principalmente, pelo ácido chiquímico, e os ácidos orgânicos aromáticos e fenólicos são mais frequentemente representados pelos ácidos benzoico e cinâmico substituídos e não substituídos, como ácidos gálico ($C_7H_6O_5$), vanílico ($C_8H_8O_4$), cumárico ($C_9H_8O_3$), protocatecuico ($C_7H_6O_4$), cinâmico ($C_9H_8O_2$), ferúlico ($C_{10}H_{10}O_4$) e cafeico ($C_9H_8O_4$) (BAZIRAMAKENGA et al., 1995; SOKOLOVA, 2020).

2.1.2 Concentração

Como a concentração dos AOBMM é variável no tempo e no espaço, essa característica se alinha ao conceito de *hot moments* e *hot spots*. A concentração de componentes específicos em um determinado solo, num dado momento, pode aumentar em diversas ordens de magnitude em detrimento da intensificação de processos bioquímicos (KUZYAKOV & BLAGODATSKAYA, 2015).

A concentração dos AOBMM é resultado de diversos processos, sejam químicos (sorção e complexação), físicos (lixiviação e eluviação) e biológicos (biodegradação e biotransformação), moderados pelo pH do solo, teor de argila, atividade microbiana, carbono orgânico, temperatura e umidade (KALBITZ et al., 2000; BOLAN et al., 2011; KAISER & KALBITZ, 2012; GMACH et al., 2020), e seus efeitos sobre o solo e a planta variam com o teor de matéria orgânica, classe de solo, granulometria e fertilidade, sistema de plantio, condições aeróbicas ou anaeróbicas, solos sob pastagem, floresta ou culturas.

Em condições anaeróbicas, a baixa eficiência metabólica microbiana na conversão do carbono adicionado leva ao acúmulo de compostos que afetam, de forma irreversível, a produtividade final das culturas estabelecidas nesse sistema (BRANCHER et al., 1996). Na cultura do arroz irrigado, dentre os numerosos compostos formados pelo metabolismo anaeróbico, destacam-se os ácidos acético, butírico, fórmico e propiônico, que ocorrem, usualmente, na faixa de concentração entre 0,1 a 10 mmol L⁻¹. Dada as suas volatilidades, possuem vida curta na solução do solo, porém, são produzidos de forma contínua pela reciclagem microbiana (SPOSITO, 1989).

Strobel (2001) relatou que, em uma ampla gama de ecossistemas, a concentração de ácidos orgânicos na solução do solo varia de 0 a 50 µmol L⁻¹ para ácidos di/tricarboxílicos e de 0 a 1 mmol L⁻¹ para ácidos monocarboxílicos. No entanto, deve ser enfatizado que estas concentrações podem ser altamente variáveis, dependendo da classe de solo e de fatores como a extensão das atividades biológicas e o tipo de vegetação predominante na área (ADELEKE et. al., 2017).

Estudos realizados com várias classes de solos e de coberturas vegetais relataram concentrações de AOBMM na solução do solo menores que 50 µmol L⁻¹, podendo variar de 10 a 50 µmol L⁻¹, onde a disponibilidade de oxigênio é plena (PINHEIRO et al., 2013). Os ácidos monocarboxílicos são frequentemente encontrados em concentrações mais elevadas (até 1000 µmol L⁻¹) na solução do solo do que os ácidos di e tricarboxílicos. Isso se deve à maior capacidade das moléculas orgânicas formadas por maior número de grupos funcionais, como os grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), serem mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção do que as de menor número de grupos funcionais.

2.1.3. Determinação

O estudo da matéria orgânica dissolvida (MOD), incluindo os ácidos orgânicos, ainda é restrito no contexto internacional, e incipiente em condições tropicais como no Brasil (GMACH et al., 2020). A composição molecular da MOD é importante para compreensão do seu destino no ambiente. Por outro lado, esta análise pode ser desafiadora devido à baixa concentração dos componentes individuais presentes na mistura e ao grande número de moléculas distintas (NEBBIOSO & PICCOLO, 2013). É necessário reconhecer que nenhuma técnica analítica isolada pode detectar 100% da composição em âmbito molecular, visto que matrizes ambientais são altamente complexas. Para isto, é importante empregar um conjunto de técnicas para melhor caracterizar a estrutura química das moléculas e quantificar os compostos à base de carbono presentes na MOD (MARTIN-NETO et al., 2023).

As técnicas analíticas, segundo Martins-Neto et al. (2023), incluem a espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), fluorescência molecular e ressonância magnética nuclear (RMN), sendo todas

largamente empregadas no estudo da estrutura química da MOD. Além disso, a análise de isótopos estáveis de carbono (^{12}C e ^{13}C) e a datação por radiocarbono (^{14}C) podem fornecer informações relevantes sobre a fonte de carbono, sua reatividade e seu destino no ambiente. Grande destaque tem sido dado atualmente para a espectrometria de massas de alta resolução, como a espectrometria de massa de ressonância de íon ciclotron com transformação de Fourier (FT-ICR-MS). Por meio desta técnica é possível identificar e quantificar o número de moléculas presentes em uma determinada amostra de solo (NEBBIOSO & PICCOLO, 2013; ROTH et al., 2019).

De acordo com SOKOLOVA (2020), o padrão de AOBMM tem sido confirmado por meio de estudos realizados em diferentes países usando cromatografia, espectroscopia, microscopia eletrônica e vários métodos químicos complementares. No entanto, os dados experimentais disponíveis não são sempre diretamente comparáveis, uma vez que o uso de diferentes métodos para isolamento da fase líquida, incluindo diferentes técnicas para o estudo da sorção e biodegradação dos ácidos orgânicos, e também de diferentes metodologias em alguns casos, contribuem para isso.

Outro aspecto que vale ressaltar é a carência de metodologia padronizada para a coleta de solo para a análise química. Silva et al. (2001) coletaram solo da rizosfera das plantas, onde se espera maior concentração de AOBMM oriundos dos exsudatos das raízes. Entretanto, Pinheiro et al. (2013) não especificaram o local de coleta, somente delimitaram a profundidade da camada de 0-20 cm de solo. Dada as características e volatilidade dos ácidos orgânicos, ficam dificultados estudos mais conclusivos sobre o assunto.

2.1.4. Fontes

2.1.4.1. Resíduos de plantas

A mudança no sistema de cultivo do preparo convencional para o sistema plantio direto tem desencadeado uma série de alterações nas propriedades químicas e físicas do solo (PAVINATO & ROSELEM, 2008). O plantio direto, adotado em mais 33 milhões de hectares no país (FUENTES-LLANILLO et al., 2021), possibilita a manutenção da camada de resíduos vegetais na superfície do solo, fato que está diretamente relacionado com a adoção de rotação de culturas e a inclusão de plantas de cobertura para conciliar o rendimento econômico com a preservação da capacidade produtiva do solo. Com isso é possível ocorrer produção contínua de compostos orgânicos hidrossolúveis de baixa massa molecular, podendo resultar em sua perenização no solo (AMARAL et al., 2004). De acordo com Lynch (1978), o material vegetal que é incorporado ao solo anualmente é a principal fonte de ácidos orgânicos no solo e em sua solução. Esse autor relatou que o ácido acético foi responsável por 63% da composição dos AOBMM produzidos na decomposição de celulose por microrganismos anaeróbios. Dados disponíveis demonstram a diversidade de AOBMM em tecidos de planta com prevalência dos ácidos oxálico, málico e cítrico, que são metabólitos intermediários do ciclo de Krebs, sendo que a concentração dos mesmos em plantas, são influenciadas pelo tipo de fixação do carbono (C3 ou C4) segundo Jones (1998). Uma ampla variação espacial e temporal no teor de AOBMM nos tecidos e células vegetais depende da espécie de planta, estágio de desenvolvimento, estação do ano e composição rizosférica (SOKOLOVA, 2020).

Uma das principais fontes de compostos aromáticos na solução do solo são os produtos da degradação oxidativa da lignina que incluem o descolamento das cadeias laterais do fenilpropano, a desidroxilação do anel e a desmetilação dos grupos metoxil (GUGGENBERGER & ZECH, 1994). A fração hidrofóbica da matéria orgânica solúvel em água contém a maior parte dos compostos aromáticos.

2.1.4.2. Exsudatos de raízes

As substâncias produzidas pelas plantas e liberadas pela raiz (região rizosférica) são importantes fontes de ácidos orgânicos. A exsudação radicular pelas plantas é amplamente influenciada por estresses no solo. Tais estresses podem incluir disponibilidade subótima de recursos essenciais do solo, incluindo água, nutrientes minerais e oxigênio; toxicidade causada por quantidades excessivas de sal, alumínio, metais pesados e boro, e barreiras à função radicular causadas por impedância mecânica e temperaturas extremas (LYNCH, 2022). A concentração dos AOBMM nas raízes, geralmente, varia entre 10 e 20 mM, e suas concentrações no citosol variam entre 0,5 e 10 mM, o que é cerca de 1.000 vezes maior do que na solução do solo (0,5–50 μM). Além disso, eles podem aumentar muito, mesmo em uma ordem de grandeza, sob deficiência de nutrientes ou aumento da concentração de metal, como por exemplo Al, que excede o limite de toxicidade (SERENGİN & KOZHEVNIKOVA, 2024). Os ácidos orgânicos aromáticos fluem do citosol das células radiculares para a solução do solo via difusão, a favor de um gradiente de concentração ou de um gradiente de potencial eletroquímico na membrana plasmática. O influxo de AOBMM com exsudatos radiculares é considerado um fator que determina o acúmulo destes compostos na rizosfera comparado

com a solução do solo mais distante das raízes (BAZIRAMAKENGA et al., 1995; JONES, 1998; SOKOLOVA et al., 2018).

O tipo e a quantidade de AOBMM liberados com os exsudatos de raiz variam, consideravelmente, com a espécie de planta, sua variedade e idade. Observaram-se em experimentos com ^{14}C , para seis culturas que a soma de ácidos orgânicos alifáticos variou de 9 mg g^{-1} de raiz em ervilha a 57 mg g^{-1} de raiz em colza com uma prevalência comum dos ácidos succínico e cítrico (SOKOLOVA, 2020). O teor do ácido oxálico no exsudato de raiz de duas cultivares de milho diferiram na ordem de duas vezes e a concentração de ácido tartárico por quase uma ordem de magnitude (HÜTSCH, et al., 2002).

2. 1.4.3. Metabólitos microbianos

A comunidade microbiana, composta principalmente por fungos e por diversos gêneros bacterianos, é também uma fonte importante de AOBMM. Destaque para os fungos ectomicorrízicos que são muito ativos nesse quesito. De acordo com van Hees et al. (2003), ácidos acético, cítrico, fórmico, láctico, malônico, oxálico e succínico foram detectados na solução do solo cultivado com plantas das famílias do abeto, em região de clima temperado, inoculadas com *Paxillus involutus* (fungo ectomicorrízico). Quando *P. involutus* foi crescido em solução nutritiva, altas concentrações do íon oxalato (acima de 9 mmol L^{-1}) foram observadas na fase líquida (PARIS et al., 1995; PARIS et al., 1996). Quando o fungo *Aspegillus niger* foi cultivado, em solução nutritiva, o pH da fase líquida, após 5 dias de cultivo, passou de 6,5 para 2,9, e os ácidos cítrico, succínico, málico e oxálico foram detectados na solução com prevalência dos ácidos cítrico e oxálico em concentrações bem acima de 1000 mg L^{-1} (WANG et al., 2016). Em outro experimento com *A. niger* ficou demonstrado a presença de ácido oxálico na solução nutritiva, em concentração de 2100 mg L^{-1} (ZHANG et al., 2018). O fungo patogênico *Sclerotinia sclerotium* é capaz de produzir $18 - 110 \mu\text{g}$ de oxalato por grama de micélio seco. Durman et al. (2005) ressaltaram que este valor pode alterar dependendo da espécie vegetal a partir da qual o fungo é isolado.

Os metabólitos de outros gêneros bacterianos são também fonte de AOBMM na solução do solo. Dentre eles citam-se: *Rhanelia aquatilis*, *Pantoea agglomerans*, *Agrobacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Burkholderia* sp., *Paravocum* sp., e *Sphingobacterium* sp. Os AOBMM detectados nestes gêneros são representados pelos ácidos glucônico, láctico, acético, fórmico, butírico, succínico, oxálico e cítrico em concentrações que variaram significativamente.

É sumariado na Figura 1 as fontes, dinâmicas e funções dos ácidos orgânicos no solo.

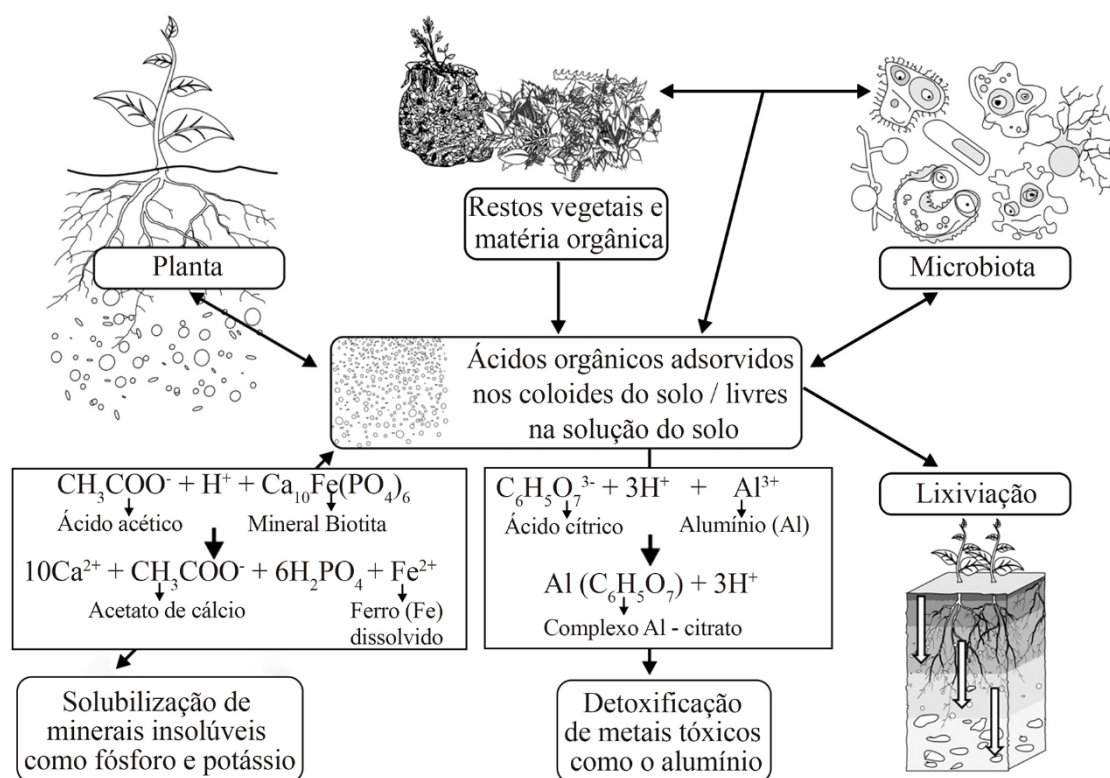


Figura 1. Modelo conceitual de fontes, dinâmicas e funções dos ácidos orgânicos no solo. Adaptado de Adeleke et al., 2017.

2.1.5. Funções

As funções dos ácidos orgânicos nos solos são múltiplas e exercem um papel importante na vida do ecossistema. Algumas das funções são descritas a seguir:

2.1.5.1. Ciclo do carbono

Embora a concentração de AOBMM na solução do solo seja pequena, estes compostos são muito ativos no ciclo do carbono. O influxo de ácidos orgânicos, aminoácidos e monossacarídeos no solo é constante e, por isso, podem ser responsáveis por até 30% da emissão total de CO₂ no ecossistema florestal (VAN HEES et al., 2005). Os ácidos orgânicos adsorvidos na fase sólida do solo também desempenham seu papel no ciclo do carbono. Ânions dos AOBMM são mais ativamente adsorvidos nos horizontes do solo enriquecidos com compostos não silicatados de Fe e Al e aluminossilicatos amorfos, podendo atingir até 50 µmol kg⁻¹ (TANI & HIGASHI, 1999). Uma forma específica de imobilização do carbono orgânico é a formação de oxalato de cálcio, cuja característica é a baixa solubilidade, permitindo que se acumulem nos horizontes superiores do solo. A fonte de cálcio é a matéria orgânica decomposta e a fonte de oxalato é, principalmente, fungos ectomicorrízicos (GRAZ, 2024).

2.1.5.2. Intemperismo de minerais

Os ácidos orgânicos estão entre os principais fatores que influenciam a dissolução de minerais em solos ácidos, pois favorecem a formação de complexos protonados e de complexos com ligantes orgânicos na superfície dos minerais. Esses complexos polarizam e enfraquecem as ligações do metal com os outros íons da rede cristalina. A formação de tais complexos seguida pela passagem de íons metálicos rodeados por moléculas de água ou ligantes para a solução é atualmente considerada o principal mecanismo subjacente à dissolução de minerais pouco solúveis. Neste processo, a concentração de complexos na superfície dos colóides do solo é considerada o principal fator que controla a taxa de dissolução de compostos minerais do solo (STUMM, 1992; LAWRENCE et al., 2014).

A adição de citrato aumentou a taxa de dissolução do quartzo de 10^{-15,72} mol m⁻² s⁻¹ em água pura para 10^{-14,95} mol m⁻² s⁻¹ (BENNET, 1991). As taxas de dissolução de albita (WELCH & ULLMAN, 1993) e caulinita (CHIN & MILLS, 1991) aumentaram em uma ordem de grandeza com a adição de oxalato. O extrato de um horizonte ácido turfoso contendo diversos AOBMM, incluindo o ácido chiquímico acelerou significativamente a dissolução de microclina e labradorita (VAN HEES et al., 2002). A taxa de liberação de potássio dos minerais correspondentes aumentou com a adição de ácidos oxálico e cítrico a uma concentração de 0,01 mol L⁻¹ na seguinte ordem: biotita > microclina = ortoclásio > moscovita (SONG & HUANG, 1988). Foi observado que os cátions octaédricos foram liberados dos filossilicatos em maior grau; enquanto potássio e silício, em menor grau. Vários fungos ectomicorrízicos, micromicetos e várias bactérias intensificam o intemperismo e a dissolução das micas trioctaédricas devido ao influxo de ácidos orgânicos, com predominância do ácido oxálico (PARIS et al, 1996; WANG et al., 2016). Muitos AOBMM têm efeito de dissolução mais forte nos minerais do que os ácido-minerais, na mesma faixa de pH. Este efeito é mais pronunciado para os minerais máficos comparados aos feldspatos de potássio e sódio (RAULUND-RASMUSSEN et al., 1998). Os ácidos húmicos são bem menos ativos na dissolução de minerais do que muitos dos ácidos orgânicos devido à formação de complexos de superfície polinucleares estáveis na superfície do mineral.

2.1.5.3 Movimentação de Fe e Al

A maioria dos ácidos orgânicos pode formar complexos com Al e Fe (GMACH et al., 2020). Por isso, devido à sua capacidade complexante, os AOBMM podem desempenhar papel importante no processo de podzolização do solo.

A eficiência dos ácidos orgânicos como agentes de intemperismo de minerais primários foi demonstrada no estudo de Lundström & Öhman (1990), e sua importância para o intemperismo dos solos foi enfatizada por Blaser (1994). Lundström & Öhman (1990) demonstraram que os AOBMM de ocorrência natural aumentaram a taxa de intemperismo dos solos naturais cerca de três vezes em pH 5; portanto, estes ácidos podem ser importantes para a formação do horizonte E em podzóis. Além disso, os AOBMM podem atuar como meio de transporte no perfil do solo e contribuir para a translocação de Al e Fe (LUNDSTRÖM et al., 1995). van Hees et al. (1996) demonstraram que cerca de 30% do Al nas soluções do solo, horizonte O, está ligado a estes tipos de compostos orgânicos. Um possível mecanismo de imobilização de Al e Fe ligados a estes ácidos é a biodegradação da parte orgânica do complexo organometálico. Este mecanismo foi sugerido por Lundström et al. (1995), os quais conduziram experimentos em colunas de solo.

2.1.5.4. Acessibilidade a nutrientes

Uma maior eficiência na dissolução de compostos minerais contendo elementos como fósforo, potássio, magnésio e ferro, liberando-os para a solução do solo, os torna mais disponíveis às plantas (PARIS et al., 1996; WANG et al., 2016). Esse papel dos AOBMM é ainda mais importante quando se trata da disponibilização do fósforo (P), cuja deficiência na maioria das classes de solo está associada ao fato de que este nutriente forma compostos pouco solúveis ou são adsorvidos de forma estável na superfície das partículas e agregados do solo. De acordo com Sokolova (2020), diversas culturas deficientes em P acumulam, no citosol de suas células radiculares, ácidos orgânicos. O ácido glucônico é o metabólito relatado como mais eficiente em induzir a solubilização de fosfato inorgânico (UROZ et al., 2009). No entanto, Hoffland et al. (1992) relataram que os ácidos málico e cítrico nos exsudados radiculares, aumentaram a dissolução de minerais que continham P.

O oxalato compete com o fosfato pelos locais de sorção nos horizontes espódicos dos espodosolos enriquecidos com óxidos/hidróxidos de Fe e Al e aluminossilicatos amorfos, levando a uma diminuição na sorção de fosfato na presença de oxalato (JIANG et al., 2015). A sorção de fosfatase nas frações goethita, caulinita e argila do Alfisol e Latossolo diminui na presença de fosfatos e alguns ácidos orgânicos. A capacidade dos ânions de diminuir a sorção da fosfatase diminui na seguinte ordem: fosfato > tartarato > oxalato > acetato (HUANG et al., 2003). A sorção de citrato em amostras de Cambissolo Crômico e Ferralsol pode aumentar e diminuir a aquisição de P pelas plantas por meio de dois mecanismos (DUPUTEL et al., 2013). O primeiro deles é bem conhecido e consiste na competição entre citrato e fosfato pelos centros de sorção; esse mecanismo atua em maior grau nos Ferralsols com alto teor de goethita e leva ao aumento dos fosfatos disponíveis na presença de citrato. O segundo mecanismo atua sobre as ilitas e, em menor grau, sobre as esmectitas. A sorção de citrato em minerais 2:1 induz uma pequena carga negativa na superfície, o que aumenta a sorção de Ca^{2+} que, por sua vez, induz sorção adicional de fosfato por meio de interação eletrostática. Isso resulta em uma diminuição no conteúdo de fosfato disponível (DUPUTEL et al., 2013).

Outro nutriente importante que os AOBMM promovem sua acessibilidade para as plantas é o Fe nos solos deficientes desse mineral. No caso de escassez de Fe, a concentração de ácidos orgânicos, especialmente citrato e malato, aumenta consideravelmente nas raízes, folhas e outras partes de muitas plantas, e a redutase férrica também é ativada. Isso altera os processos fisiológicos associados ao ciclo do Fe, aumentando o fluxo de AOBMM para o meio ambiente (ABADÍA et al., 2002; JONES, 1998). Estes mecanismos desempenham um papel especialmente importante em solos calcários, onde as plantas sofrem frequentemente de clorose devido à deficiência de Fe (SOKOLOVA, 2020).

A Figura 2 esquematiza como ocorre os processos de mobilização e solubilização de minerais no solo, mediados pelos microrganismos, por meio da produção de ácidos orgânicos.

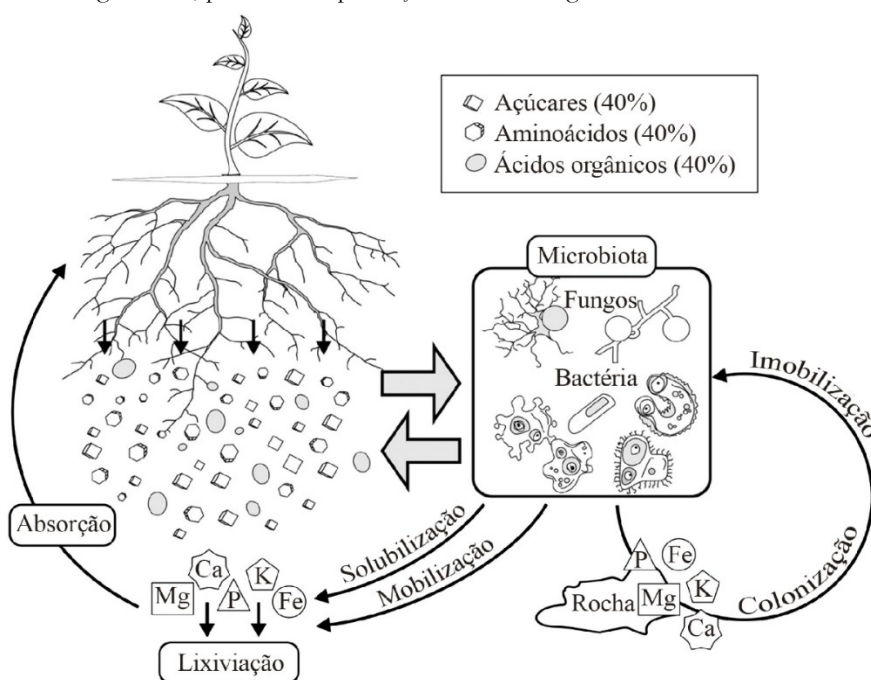


Figura 2. Diagrama esquemático de processos como mobilização e solubilização de minerais no solo, mediados pelos microrganismos, por meio da produção de ácidos orgânicos. Adaptado de Adeleke et al., 2017.

2.1.5.5. Outras funções

Os ácidos orgânicos podem ser fatores importantes de desintoxicação do solo, quando as concentrações de Al, Fe, Mn e outros metais na solução do solo atingem um nível tóxico devido à formação de complexos estáveis com metais (JONES, 1998). Barceló e Poschenrieder (2002) relataram aumento da concentração de AOBMM, tanto na própria planta como nos seus exsudados radiculares, como mecanismo de defesa de muitas espécies vegetais, quando o limiar de concentração tóxica de Al na solução do solo é alcançado. Em experimento em condições controladas, as concentrações de citrato e malato nos exsudados de raiz de *Lupinus albus* L. aumentaram várias vezes após 2 horas de exposição ao nitrato de alumínio ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) segundo Valentinuzzi et al. (2016). Em outro experimento, a adição de ácido salicílico ao sistema com alta concentração de Al levou a um aumento na concentração de ácido cítrico no exsudato da raiz de *Glycine max* L., o que reduziu o impacto da alta concentração de Al (LIU et al., 2012). A composição e concentração de ácidos orgânicos nos exsudados radiculares de dois genótipos diferentes de soja alteraram, consideravelmente, dependendo da sensibilidade ao Al e do estágio de desenvolvimento da planta. O teor total de AOBMM nos exsudados durante o experimento foi significativamente maior para o genótipo tolerante ao Al em comparação com o genótipo sensível ao Al. Na fase de plântulas, os ácidos succínico e tartárico foram predominantes entre os ácidos orgânicos; na fase de floração, ácidos láctico e oxálico; e na fase de formação da vagem, ácidos succínico e láctico (YANG et al., 2012). Assim, a formação de AOBMM e sua secreção com exsudatos radiculares é um dos mecanismos subjacentes à tolerância das plantas ao alumínio (SOKOLOVA, 2020).

Os ácidos orgânicos também influenciam o comportamento de alguns poluentes orgânicos nos solos. Em amostras de solo (Argissolos) foram adicionados fenantreno e pireno e incubadas, sob condições estéreis e não estéreis, com ácidos cítrico e oxálico em diferentes concentrações e em intervalos de até 2 meses. Após a incubação, o teor de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) foi determinado em extrato de butanol. As quantidades de fenantreno e pireno aumentaram no solo com a quantidade de AOBMM adicionados, com efeito mais pronunciado para o ácido cítrico (LING et al., 2009). Em experimento análogo, foram adicionadas HPAs de três, quatro e cinco anéis em amostras de solo coletadas em manguezais. Estas amostras foram incubadas com ácidos maleico, succínico, láctico, málico, cítrico e glutárico, em diferentes concentrações, e foram determinados tanto os teores de HPAs extraíveis quanto a atividade de desidrogenases. O efeito dos ácidos orgânicos na remoção de HPAs diferiu de maneira específica entre as espécies avaliadas, *Kandelia obovata* Sheue, *Bruguiera gymnorrhiza* (L.) Poir e *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. Em geral, a adição de AOBMM, especialmente ácidos succínico e láctico, aumentou a mobilidade e remoção de HPAs, bem como a atividade de desidrogenases, contribuindo assim para a redução da poluição (WANG et al., 2014).

3. Ácidos orgânicos na agricultura: resultados de pesquisa no Brasil

Os ácidos orgânicos têm sido o foco de muitas pesquisas (PAVINATO & ROSOLEM, 2008). Entretanto, informações sobre a concentração e o tipo de AOBMM em solos tropicais, principalmente em condições aeróbicas e em resíduos de plantas, ainda são incipientes. A existência dos AOBMM em solos aeróbicos é transitória e, possivelmente, essa seja a principal causa de carência de estudos envolvendo ácidos orgânicos em solos no Brasil, além do fato de os AOBMM se apresentarem em baixas concentrações nos solos, o que pode dificultar a sua determinação (PINHEIRO et al., 2013).

Em condições anaeróbicas, de onde existem mais resultados de pesquisa, a maior ocorrência no solo é dos ácidos acético, butírico e propiônico (BOHNEN et al., 2005; KOPP et al., 2007). Gotoh & Onikura (1971) demonstraram que a concentração de 5 mmol L^{-1} de ácidos acético, butírico e propiônico reduziram o crescimento radicular de arroz em, respectivamente, 47,3%, 80,8% e 63,2%. Camargo et al. (1993b) avaliaram a fitotoxicidade do ácido acético sobre o crescimento de plântulas de arroz (*Oryza sativa* L. cv Br IRGA 409), cultivadas em solução nutritiva, por 10 dias em câmara de crescimento. Os tratamentos constaram da adição dos ácidos acético e butírico nas concentrações de 0,0; 0,1; 1,0 e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. O ácido acético reduziu a expansão radicular em 55% e o ácido butírico em 78% em relação a testemunha (Tabela 1) e, na concentração de 10 mmol L^{-1} , o alongamento radicular foi totalmente inibido.

Em outro experimento com arroz, Souza & Bortolon (2002) avaliaram o efeito de diferentes concentrações de ácido acético, em solução nutritiva, no crescimento e absorção de nutrientes. Esse experimento foi conduzido em bancada com iluminação artificial no Laboratório de Nutrição de Plantas da UFPel/FAEM/DS. Utilizou-se um delineamento experimental inteiramente casualizado com seis repetições, constando de seis concentrações de ácido acético: 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Plântulas de arroz, cultivar BRS-7 “Taim”, com dois dias de germinação, foram cultivadas durante 13 dias e verificou-se que o ácido acético é tóxico para a cultivar BRS-7

“Taim” nas doses entre 2,5 e 15,0 mmol L⁻¹, apresentando 30 e 18% de redução de crescimento de raiz e parte aérea, respectivamente, quando as plantas foram crescidas na menor dose, 2,5 mmol L⁻¹. O ácido acético diminuiu a absorção de N, P, K, Ca e Mg pelas plantas de arroz como mostrado na Tabela 2.

Tabela 1. Efeito da aplicação dos ácidos acético e butírico sobre o crescimento e acúmulo de matéria seca em plântulas de arroz cultivadas em solução nutritiva. Valores médios de três concentrações (0,1; 1,0 e 10,0 mmol L⁻¹).

Tratamento	Comprimento da raiz	Comprimento parte aérea	Massa raiz	Massa parte aérea	Área raiz
	-----cm-----	-----cm-----	-----mg-----	-----mg-----	---cm ² ---
Testemunha	7,25 a	17,00 a	1,76 a	10,70 a	5,10 a
A. Acético	3,55 b	9,90 b	1,14 b	5,60 b	2,30 b
A. Butírico	2,31 b	6,11 b	0,68 c	3,90 b	1,14 c

Fonte: Camargo et al. (1993b)

Tabela 2. Concentração de nutrientes (g 100g⁻¹) na parte aérea da cultivar de arroz BRS-7 “Taim” em razão de diferentes concentrações de ácido acético em solução nutritiva.

Doses de ácido acético (mM)	Nitrogênio (N)	Fósforo (P)	Potássio (K)	Cálcio (Ca)	Magnésio (Mg)
	-----g 100g ⁻¹ -----				
0,0	5,36	0,34	7,68	0,44	0,59
2,5	4,85	0,24	6,99	0,29	0,55
5,0	4,00	-	3,03	0,32	0,58
7,5	4,29	0,20	3,14	0,35	0,50
10,0	3,99	0,20	2,78	0,26	0,40
15,0	2,71	0,25	2,04	0,10	0,48

Fonte: Souza & Bortolon, (2002).

Bohnen et al. (2005) observaram que o alagamento do solo para o cultivo do arroz irrigado promove condições anaeróbicas que favorecem a produção de AOBMM, os quais podem ser tóxicos para a cultura. Entretanto, a quantidade produzida destes ácidos depende, dentre outros fatores, do sistema de manejo empregado para o cultivo. Para avaliar a produção de AOBMM durante o cultivo do arroz irrigado nos sistemas convencional, semeadura direta e pré-germinado sobre resíduos de azevém, Bohnen et al. (2005) instalaram coletores de solução do solo em duas profundidades (2,5 e 5,0 cm) em parcelas de campo e coletaram amostras aos 3, 5, 9, 11 e 17 dias de alagamento. Nestas amostras foram determinados os teores dos ácidos acético, butírico e propiônico por cromatografia gasosa. Independentemente da profundidade de coleta, os maiores teores dos três ácidos avaliados ocorreram no sistema de semeadura direta, em comparação com o sistema convencional e pré-germinado. Entretanto, as diferenças significativas entre os sistemas perduraram, no máximo, até os primeiros 11 dias de alagamento. Teores mais elevados de AOBMM foram encontrados aos 5,0 cm de profundidade em comparação com 2,5 cm em todos os sistemas, com picos no quinto dia de alagamento. O ácido acético foi o ácido produzido em maior quantidade, independentemente do sistema de cultivo de arroz, geralmente na proporção de 6:3:1 respectivamente, para ácido acético, butírico e propiônico. Kopp et al (2007) definiram os níveis críticos dos ácidos acético, butírico e propiônico para estudos de toxicidade em arroz cultivado em solução nutritiva.

Em estudo para determinar o efeito dos ácidos acético e propiônico na qualidade fisiológica de sementes de arroz, cv. BR IRGA 409, Neves et al. (2010) imergiram as sementes em soluções desses ácidos, nas concentrações de 0; 0,017; 0,034; 0,068; 0,136 e 2,272 mmol L⁻¹, por 90 minutos. Observaram que o aumento da concentração de ambos os ácidos reduziu a germinação, a primeira contagem de germinação, o índice de velocidade de emergência das plântulas e a emergência das plântulas (Tabela 3). De forma geral, o ácido acético prejudicou a qualidade fisiológica das sementes mais do que o ácido propiônico.

Já em condições aeróbicas, com o objetivo de identificar e quantificar os AOBMM na rizosfera de plantas daninhas encontradas em lavouras cafeeiras, Silva et al. (2001) coletaram amostras de *Bidens pilosa* (picão-preto), *Alternanthera ficoidea* (apaga-fogo), *Taraxacum officinale* (dente-de-leão) *Amaranthus deflexus* (caruru), na Fazenda Experimental da EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais), em Lavras-MG, as quais foram submetidas à extração e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Foram identificados, na rizosfera das plantas, os ácidos acético, oxálico, cítrico, butírico e propiônico, sendo que o tipo de ácido orgânico variou com a espécie vegetal (Tabela 4). As maiores concentrações dos AOBMM ocorreram em *B. pilosa*.

Tabela 3. Germinação (G), primeira contagem da germinação (PCG), emergência de plântulas (E) e índice de velocidade de emergência (IVE) de sementes de arroz BR IRGA 409, submetidas a seis concentrações dos ácidos acético e propiônico.

Conc. mol l ⁻¹	Ácido Acético				Ácido Propiônico			
	G (%)	PCG (%)	IVE	E (%)	G (%)	PCG (%)	IVE	E (%)
0,0	94 aA	88 aA	13 aA	95 aA	94 aA	88 aA	13 aA	95 aA
0,017	87 aA	86 aA	12 aA	91 aA	86 bA	85 bA	12 aA	89 aA
0,034	87 aA	86 aA	11 Ba	85 bA	85 bA	82 bB	11 aA	86 aA
0,068	76 Bb	73 Bb	6 Cb	72 Cb	84 bA	82 bA	10 bA	85 bA
0,136	64 Cb	54 Cb	5 dB	70 Cb	84 bA	82 bA	7 cA	82 bA
0,272	37 dB	31 dB	2 Eb	25 dB	69 cA	50 Ca	5 dA	61 cA
CV	6,81	2,50	4,29	5,29	3,49	9,07	9,89	2,57

Valores com a mesma letra, minúscula na coluna e maiúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Fonte: Neves et al. (2010).

Tabela 4. Conteúdo dos ácidos acético, butírico e propiônico na rizosfera de plantas daninhas, analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Espécies	Ácidos orgânicos		
	Acético	Butírico	Propiônico
	-----mg kg ⁻¹ -----		
<i>A. Deflexus</i>	0,66 a	0,00 b	0,00 d
<i>T. officinale</i>	0,66 a	0,00 b	0,66 b
<i>B. Pilosa</i>	0,74 a	0,54 a	1,25 a
<i>A. Ficoidea</i>	0,44 b	0,00 b	0,35 c

Valores com letras iguais, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Fonte: Silva et al. (2001).

No mesmo estudo os autores encontraram conteúdo de ácido oxálico superior ao de ácido cítrico (Tabela 5).

Tabela 5. Conteúdo dos ácidos oxálico e cítrico na rizosfera de plantas daninhas, analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Espécies	Ácidos orgânicos	
	Oxálico	Cítrico
	-----mg kg ⁻¹ -----	
<i>C. deflexus</i>	3,17 b	1,38 b
<i>T. officinale</i>	2,76 b	0,00 c
<i>B. pilosa</i>	7,77 a	7,27 a
<i>C. ficoidea</i>	7,59 a	1,19 b

Valores com letras iguais, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Fonte: Silva et al. (2001).

Amaral et al. (2004) relataram que as plantas de cobertura têm recebido atenção adicional em razão da liberação de AOBMM capazes de formar complexos orgânicos com Al, Ca e Mg. Os autores identificaram AOBMM em resíduos de três plantas de cobertura e os encontrados foram oxálico, tartárico, cítrico, málico, aconítico e fumárico, e seus respectivos conteúdos são apresentados na Tabela 6. Na aveia-preta houve predomínio do ácido aconítico; na ervilhaca, ácido málico e no nabo forrageiro, ácidos cítrico e málico.

Tabela 6. Conteúdo de ácidos orgânicos alifáticos de baixa massa molecular na parte aérea de três espécies vegetais, obtidos pelo uso de cromatografia líquida (HPLC).

Espécie	Ácidos orgânicos						Total
	Oxálico	Cítrico	Tartárico	Málico	Aconítico	Fumárico	
-----mg kg ⁻¹ -----							
Aveia	0,90	3,61	0,00	0,00	9,74	0,20	14,45
Ervilhaca	0,43	5,51	0,00	8,53	0,25	0,23	14,95
Nabo	0,00	35,20	0,64	34,94	0,15	0,25	71,18

Fonte: Amaral et al. (2004)

Na cultura do café, Lemos et al. (2015) avaliaram o desenvolvimento, a qualidade e o estado nutricional de mudas de café, cultivar Catuaí Vermelho (IAC 99), submetidas à aplicação, no substrato, de diferentes concentrações de ácido cítrico (0,0; 0,5; 1,0 e 2,0 mg dm⁻³). As sementes foram germinadas em saquinhos e o ácido cítrico aplicado

em mudas com folhas cotiledonares. As avaliações foram realizadas aos 180 dias após a semeadura, quando as plantas se apresentavam com quatro a cinco pares de folhas expandidas. Os autores mostraram que a dose de 1,0 mg dm⁻³ de ácido cítrico no substrato influenciou, positivamente, a qualidade das mudas de café.

Em síntese, o acúmulo de ácidos orgânicos no solo afeta diretamente algumas culturas, principalmente pela inibição da respiração celular e, consequentemente, da divisão celular, mediante a diminuição no alongamento radicular e na emissão de pêlos radiculares, bem como na absorção de nutrientes. O efeito fitotóxico é dependente do comprimento da cadeia carbônica e da concentração desses ácidos, bem como do pH da solução (ROBSON & TAYLOR, 1974; CAMARGO et al. 2001; CAMARGO et al. 1993a; HEI et al. 2024).

4. CONCLUSÕES

Os ácidos orgânicos de baixa massa molecular no solo são continuamente sintetizados e metabolizados, participando da maioria dos processos físico-químicos que mantêm o sistema ecológico do solo funcional, já que são oriundos de resíduos de plantas, exsudatos radiculares e metabólitos microbianos.

Os papéis que os ácidos orgânicos desempenham na manutenção do ciclo do carbono, na mineralização de nutrientes complexos para as necessidades nutricionais das plantas e microbianas, na desintoxicação de poluentes metálicos e orgânicos, entre outros, dependem de muitos fatores que se interagem. Por isso, vem crescendo o interesse na investigação sobre novas funções e aplicações dos ácidos orgânicos para o adequado funcionamento do solo.

Dados de pesquisa indicam que os efeitos dos ácidos orgânicos de baixa massa molecular são controversos e inconclusivos, por isso existe a necessidade de adequar e padronizar metodologias de amostragem e análises qualitativas/quantitativas para que seja possível obter resultados passíveis de serem comparados entre diferentes estudos e avançar no conhecimento sobre o tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADÍA, J.; LÓPEZ-MILLÁN, A.F.; ADAMO, R.; ANUNCIACIN, A. Organic acids and Fe deficiency: a review. **Plant and Soil**, v.241, p. 75–86, 2002.
- ADELEKE, R.; NWANGBURUCA, C.; ODOIRIEN, B. Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. **Jornal Sul-Africano de Botânica**, v.108, p. 393-406, 2017.
- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I.; DESCHAMPS, F.C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p.115-123, 2004.
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. E.; SILVA, I. R. Organic acid adsorption and mineralization in oxisols with different textures. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, V. 37, p. 976-985, 2013.
- BADRI, D.V.; VIVANCO, J.M. Regulation and function of root exudates. **Plant, Cell and Environment**, v. 32, p. 666-681, 2009.
- BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Fast root growth responses, root exudates, internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminum toxicity and resistance: a review. **Environmental and Experimental Botany**, v. 48, p. 75–92, 2002.
- BAZIRAMAKENGA, R.; SIMARD, R. R.; LEROUX, G. D. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 27, n. 3, p. 349–356, 1995.
- BENNET, P.C. The dissolution of quartz in organic rich aqueous systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n.7, p. 1781–1797, 1991.
- BLASER, P. The role of natural organic matter in the dynamics of metals in forest soils. In: SENESI, N., MIANO, T.M. (Eds.), **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Elsevier Science B.V., Amsterdam, p. 943–960, 1994.
- BOHNEN, H.; SILVA, L.S.; MACEDO, V.R.M.; MARCOLIN, E. Ácidos orgânicos na solução de um gleissolo sob diferentes sistemas de cultivo com arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 3, p. 475-480, 2005.
- BOLAN, N.S.; ADRIANO, D.C.; KUNHIKRISHNAN, A.; JAMES, T.; MCDOWELL, R.; SENESI, N. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. **Advances in Agronomy**, v. 110, p. 1-75, 2011.
- BRANCHER, A.; CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A. Occurrence of physiological disease in flooded rice fields. **Ciência Rural**, v. 26, n. 1, p. 149-151, 1996.
- CAMARGO, F. A. O., SANTOS, G. A., ROSSIELLO, R. O. P. Produção de ácidos orgânicos voláteis pela planta de arroz sob condições anaeróbias. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, n. 3, p. 337-342, 1993a.

- CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; ROSSIELLO, R.O.P. Efeito do ácido acético e butírico sobre o crescimento de plântulas de arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 28, n. 9, p. 1011-1018, 1993b.
- CAMARGO, F.A.O.; ZONTA, E.; SANTOS, G.A.; ROSSIELLO, R.O. Aspectos fisiológicos e caracterização da toxidez de ácidos orgânicos voláteis em plantas. **Ciência Rural**, v. 31, n. 3, p. 523-529, 2001.
- CHIN, P.K.F.; MILLS, G.L. Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands. **Chemical Geology**, v. 90, p. 307-317, 1991.
- DUPUTEL, M.; DEVAU, N.; BROSSARD, M.; JAILLARD, B.; JONES, D. L.; HINSINGER, P.; GÉRARD, F. Citrate adsorption can decrease soluble phosphate concentration in soils: results of theoretical modeling. **Applied Geochemistry**, v. 35, p. 120-131, 2013.
- DURMAN, S.B.; MENENDEZ, A.B.; GODEAS, A.M. Variation in oxalic acid production and mycelial compatibility within field populations of *Sclerotinia sclerotiorum*. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, p. 2180-2184, 2005.
- FENTON, G.; HELYAR, K. R. **The causes and management of acid soils**. Invited paper for the Soils Workshop 'Describing, Analysing and Managing Our Soil' (25 pp.), 22-26 November, (University of Sydney and NSW Branch Australian Soil Science Society), 1999.
- FUENTES-LLANILLO, R.; TELLES, T. S.; JUNIOR, D. S.; MELO, T. R.; FRIEDRICH, T.; KASSAM, A. Expansion of no-tillage practice in conservation agriculture in Brazil. **Soil & Tillage Research**, v. 208, p. 1-9, 2021.
- GMACH, M.R.; CHERUBIN, M.R.; KAISER, K.; CERRI, C.E.P. Processes that influence dissolved organic matter in the soil: A review. **Science Agricola**, v. 77, e20180164, 2020.
- GOTOH, S.; ONIKURA, Y. Organic acids in flooded soil receiving added rice straw and their effect on the growth of rice. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 17, n. 1, p. 1-8. 1971.
- GRAZ, M. Role of oxalic acid in fungal and bacterial metabolism and its biotechnological potential. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 40, p. 177-188, 2024.
- GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Composition and dynamics of dissolved carbohydrates and lignin-degradation products in two coniferous forests in N. E. Bavaria. **Germany Soil Biology Biochemistry**, v. 26, n. 1, p. 19-27, 1994.
- HEI, J.; LI, Y.; WANG, O.; WANG, S.; HE, X. Effects of exogenous organic acids on the soil metabolites and microbial communities of *Panax notoginseng* from the forest understory. **Agronomy**, v. 14, p. 601. 2024.
- HOFFLAND, E.; Van Den BOOGAARD, R.; NELEMANS, J.; FINDENEGG, G. Biosynthesis and root exudation of citric and malic acids in phosphate-starved rape plants. **New Phytologist**, v. 22, p. 675-680, 1992.
- HUANG, Q.; ZHAO, Z.; CHEN, W. Effects of several low-molecular weight organic acids and phosphate on the adsorption of acid phosphatase by soil colloids and minerals. **Chemosphere**, v. 52, p. 571-579, 2003.
- HÜTSCH, B.W.; AUGUSTIN, J.; MERBACH, W. Plant rhizodeposition—an important source for carbon turnover in soils. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 165, n. 397-407, 2002.
- JIANG, X.; BOL, R.; WILLBOLD, S.; VEREecken, H.; KLUMPP, E. Speciation and distribution of P associated with Fe and Al oxides in aggregate-sized fraction of an arable soil. **Biogeosciences**, v. 12, p. 6443-6452, 2015.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. **Plant and Soil**, v. 205, p. 25-44, 1998.
- JONES, L. D.; DENNIS, P. G.; OWEN, A. G.; VAN HEES, P. A. W. Organic acids behavior in soils—misconceptions and knowledge gaps. **Plant and Soil**, v. 248, p. 31-41, 2003.
- KAISER, K.; KALBITZ, K. Cycling downwards - dissolved organic matter in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 52, p. 29-32, 2012.
- KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MICHALZIK, B.; MARTZNER, E. Controls on the dynamics of organic matter in soils: a review. **Soil Science**, v. 165, p. 277-304, 2000.
- KOPP, M.M.; LUZ, V.K.; COIMBRA, J.L.M.; SOUZA, R.O.; CARVALHO, F.I.F.; OLIVEIRA, A.C. Níveis críticos dos ácidos acético, propiônico e butírico para estudos de toxicidade em arroz em solução nutritiva. **Acta Botanica Brasilica**, v. 21, n. 1; p. 147-154. 2007.
- KUZYAKOV, Y.; BLAGODATSKAYA, E. Microbial hotspots and hot moments in soil: concept, review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 83, p. 184-199, 2015.
- LAWRENCE, C.; HARDEN, J.; MAHER, K. Modeling the influence of organic acids on soil weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 139, p. 487-507, 2014.
- LEMOES, V.T.; FRANÇA, A.C.; SILVA, E.B.; MARINHO, R.L.S.; FRANCO, M.H.R.; AVELAR, M.; FREITAS, A.F.; REIS, L.A.C.; CORRÊA, J.M.; CARVALHO, G.R. Ácido cítrico e fósforo no desenvolvimento e estado nutricional de mudas de café. **Coffee Science**, v. 10, n. 3, p. 298-308, 2015.
- LING, W.; REN, L.; GAO, Y.; ZHU, X.; SUN, B. Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p. 2187-2195, 2009.
- LIU, N.; YOU, J.; SHI, W.; LIU, W.; YANG, Z. Salicylic acid involved in the process of aluminum induced citrate exudation in *Glycine max* L. **Plant and Soil**, v. 352, p. 85-97, 2012.

- LUNDSTRÖM, U.; ÖHMAN, L.O. Dissolution of feldspars in the presence of natural, organic solutes. **European Journal of Soil Science**, v. 41, p. 359-369, 1990.
- LUNDSTRÖM, U.S.; VAN BREEMEN, N.; JONGMANS, A.G. Evidence for microbial decomposition of organic acids during podsolization. **European Journal of Soil Science**, v. 46, p. 489-496, 1995.
- LYNCH, J. M. Production and phytotoxicity of acetic acid in anaerobic soils containing plant residues. **Soil Biology and Biochemistry**, v.10, p.133-135, 1978.
- LYNCH, J. P. Edaphic stress interactions: Important yet poorly understood drivers of plant production in future climates. **Field Crops Research**, v. 283 (108547), p. 1-12, 2022.
- MACIELAG, M.J. Chemical properties of antimicrobials and their uniqueness. In **Antibiotic Discovery and Development**, Ed. by DOUGHERTY T. and PUCCI M. Springer-Verlag, Boston, 2012.
- MARTIN-NETO, L.; TADINI, A.M.; BENTO, L.R.; SANTOS, J.V.; MILORI, D.M.B.P. Estrutura e natureza química da matéria orgânica do solo. In: BELTIOL, W.; SILVA, C.A.; CERRI, C.E.P.; MARTIN-NETO, L.; ANDRADE, C.A. (Eds), **Entendendo a matéria orgânica do solo em ambiente tropical e subtropical**. Brasília, DF-Embrapa. 2023, 788p.
- MCKEAGUE, J.A.; CHESIRE, M.V.; ANDREUX, F.; BERTHELIN, J. Organo-mineral complexes in relation to pedogenesis. In: HUANG, P.M., SCHNITZER, M. (Eds.). **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Soil Science of America, WI, p. 549-592, 1986.
- MIMMO, T.; GHIZZI, M.; MARZADORI, C.; GESSA, C. E. Organic acid extraction from rhizosphere soil: effect of field-moist, dried and frozen samples. **Plant and Soil**, v. 312, p. 175-184, 2008.
- NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 109-124, 2013.
- NEVES, L.A.S.; BASTOS, C.; GOULART, E.P.L.; HOFFMANN, C.E.F. Qualidade fisiológica de sementes de arroz irrigado submetidas a ácido orgânicos. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 9, n. 2, p. 169-177, 2010.
- NWOKE, O. C.; DIELS, J.; ABAIDOO, R.; NZIGUHEBA, G.; MERCKX, R. Organic acids in the rhizosphere and root characteristics of soybean (*Glycine max*) and cowpea (*Vigna unguiculata*) in relation to phosphorus uptake in poor savannah soils. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 3620-3627, 2008.
- OBURGER, E.; KIRK, G. J. D.; WENZEL, W. W.; PUSCHENREITER, M.; JONES, D. L. Interactive effects of organic acids in the rhizosphere. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, p. 449-457, 2009.
- PARIS, F.; BONNAUD, P.; RANGER, J.; LAPEYRIE, F. In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi. I. Effect of K and Mg deficiency on phyllosilicate evolution. **Plant and Soil**, v. 177, p. 191-201, 1995.
- PARIS, F.; BOTTON, B.; LAPEYRIE, F. In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi. II. Effect of K⁺ and Mg²⁺ deficiency and N sources on accumulation of oxalate and H⁺. **Plant and Soil**, v. 179, p. 141-150, 1996.
- PAVINATO, P.S.; ROSOLEM, C.A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 911-920. 2008.
- PINHEIRO, G.L.; SILVA, C.A.; LIMA, J. M.; COSTA, A.L. Ácidos orgânicos de baixa massa molar em solos e materiais orgânicos. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 413-418, 2013.
- RAULUND-RASMUSSEN, K.; BORGGAARD, O.K.; HANSEN, H.C.B.; OLSSON, M. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals. **European Journal of Soil Science**, v. 49, n. 3, p. 367-523, 1998.
- ROBSON, T.W., TAYLOR, A.B. Effect of acetic acid on the respiration of parts of oat seedlings. **American Journal of Botany**, v. 28, n.10, p.135, 1974.
- ROTH, V.N.; LANGE, M.; SIMON, C.; HERTKORN, N.; BUCHER, S.; GOODALL, T.; GRIFFITHS, R.I.; MELLADO-VÁZQUEZ, P.G.; MOMMER, L.; ORAM, N. J.; WEIGELT, A.; DITTMAR, T.; GLEIXNER, G. Persistence of dissolved organic matter explained by molecular changes during its passage through soil. **Nature Geoscience**, v. 12, p. 755-761, 2019.
- SCHULZ, H.; VETTERLEIN, D. Analysis of organic acids concentration with time in small soil-solution samples from the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, p. 640-644, 2007.
- SEREGIN, I. V.; KOZHEVNIKOVA, A. D. The role of low-molecular-weight organic acids in metal homeostasis in plants. **International Journal of Molecular Science**, v. 25, n.17, p. 1-62, 2024.
- SILVA, F.A.M.; NOGUEIRA, F.D.; RIBEIRO, L.L.; GODINHO, A.; GUIMARÃES, P. T.G. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. **Planta Daninha**, v. 19, n. 2, p. 193-196, 2001.
- SOKOLOVA, T.A.; TOLPESHTA, I.I.; LYSAK, L.V.; ZAVGORODNYAYA, YU.A.; CHALOVA, T.S.; KARPUKHIN, M.M., IZOSIMOVA, YU.G. Biological characteristics and concentrations of mobile Fe, Al, Si compounds in spruce rhizosphere in podzolic soil. **Eurasian Soil Science**, v. 51, p. 1317-1325, 2018.
- SOKOLOVA, T.A. Low-molecular-weight organic acids in soils: sources, composition, concentrations, and functions a review. **Eurasian Soil Science**, v. 53, n. 5, p. 580 - 594, 2020.

- SOUSA, R.O.; BORTOLON, L. Crescimento radicular e da parte aérea do arroz (*Oryza sativa* L.) e absorção de nutrientes em solução nutritiva com diferentes concentrações de ácido acético. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 8, n. 3, p. 231-235, 2002.
- SONG, S.K.; HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, p. 383-390, 1988.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University, 1989. 222p
- STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review. **Geoderma**, v. 99, p. 169-198, 2001.
- STUMM, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface**. Wiley, New York, 1992.
- TANI M.; HIGASHI, T. Vertical distribution of low molecular weight aliphatic carboxylic acids in some forest soils of Japan. **European Journal of Soil Science**, v. 50, p. 217-226, 1999.
- UROZ, S.; CALVARUSO, C.; TURPAULT, M.P.; FREY-KLETT, P. The microbial weathering of soil minerals, ecology, actors and mechanisms. **Trends in Microbiology**, v. 17, p. 378-387, 2009.
- Van HEES, P.A.W.; LUNDSTRÖM, U. S.; MÖRTH, C.M. Dissolution of microcline and labradorite in a forest O horizon extract: the effect of naturally occurring organic acids. **Chemical Geology**, v. 189, p. 199-211, 2002.
- Van HEES, P.A.W.; GODBOLD, D.L.; JENTSCHKE, G.; JONES, D.L. Impact of ectomycorrhizas on the concentration and biodegradation of simple organic acids in a forest soil. **European Journal of Soil Science**, v. 54, p. 697-706, 2003.
- Van HEES, P.A.W.; JONES, D.L.; FINLAY, R.; GODBOLD, D.L.; LUNDSTRÖM, U.S. The carbon we do not see - the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, p. 1-13, 2005.
- Van HEES, P.A.W.; ANDERSSON, A.M.T.; LUNDSTRÖM, A.U.S. Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by liquid chromatography. **Chemosphere**, v. 33, n. 10, p. 1951-1966, 1996.
- VALENTINUZZI, F.; CESCO, S.N.; TOMASI, A.; MIMMO, T. Effect of aluminium exposure on the release of organic acids and genistein from the roots of *Lupinus albus* L. plants. **Rhizosphere**, v. 1, p. 29-32, 2016.
- WANG, Y.; FANG, L.; LIN, L.; LUAN, T.; TAM, N.F.Y. Effects of low molecular-weight organic acids and dehydrogenase activity in rhizosphere sediments of mangrove plants on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 99, p. 152-159, 2014.
- WANG, W.; SUN, J.; DONG, C.; LIAN, B. Biotite weathering by *Aspergillus niger* and its potential utilization. **Journal Soils Sediments**, v.16, p. 1901-1910, 2016.
- WELCH, S A.; ULLMAN, W.J. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 12, p. 2725-2736, 1993.
- YANG, T.; LIU, G.; LI, Y.; ZHU, S.A.; ZOU, J.; YANG, Y. Rhizosphere microbial communities and organic acids secreted by aluminum-tolerant and aluminum-sensitive soybean in acid soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 48, p. 97-108, 2012.
- ZHANG, X.; ZHANG, L.; ZOU, X.; HAN, F.; YAN, Z.; LI, Z.; HU, S. Semi-quantitative analysis of microbial production of oxalic acid by montmorillonite sorption and ATR-IR. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 518-523, 2018.