

DIMENSÃO FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS POR MEIO DE TURBIDIMETRIA¹

Alessandro Costa da Silva²
Eduardo de Sá Mendonça³

RESUMO E CONCLUSÕES

A aplicação de fractais tem sido considerada como a mais adequada alternativa para representar a desordem estrutural de partículas de ácidos húmicos (AH). A presença de fractais implica que o sistema pode ser decomposto em partes, em que cada uma, subseqüentemente, é cópia do todo. A determinação da dimensão fractal (D) destas partículas foi conseguida pela utilização de turbidimetria, em que suspensões diluídas de Humato-Na comercial e de AH extraídos de solos foram analisados por espectrofotometria. O fundamento matemático utilizado foi a lei de potência $\tau \propto \lambda^\beta$, em que $\beta < 3$ indica a presença de fractal de massa (D_m), $3 < \beta \leq 4$ indica fractal de superfície (D_s) e $\beta \cong 3$ indica não-fractal (NF). A estrutura cuja escala de massa e superfície são as mesmas é caracterizada como D_m , enquanto aquela cuja escala de superfície é a mesma é caracterizada como D_s . A determinação da declividade das retas (β) por meio do gráfico ($\log \tau$ vs $\log \lambda$) permitiu a obtenção de D. Os resultados mostraram que os valores de 'D' modificaram com a variação do pH (3,0 5; 0 e 7,0) e o tempo de agitação (1, 3, 8, 12 e 24 h), e a maioria das amostras apresentaram D_s . A presença de NF foi observada em AH-Latossolo (pH 5,0 e 7,0 após 24 h) e AH-Podzol (pH 7,0 após 8 h). Em geral, a tendência observada foi a diminuição no valor de 'D' com o aumento do pH. Em relação ao tempo de agitação, também percebeu-se diminuição de 'D' com o aumento do tempo. A modificação na conformação de partículas húmicas, observada pela variação nos valores de 'D', é esperada quando existem diferenças na origem das amostras ou alterações nas condições experimentais.

Palavras-chaves: ácidos húmicos, fractais, turbidimetria.

¹ Aceito para publicação em 5.11.1999. Os autores agradecem à CAPES e ao Prof. Efraim Lázaro Reis, do Departamento de Química da UFV, pelas importantes sugestões.

² Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa, MG. E-mail: ale@alunos.ufv.br

³ Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa.

ABSTRACT**FRactal DIMENSION OF HUMICACIDS BY TURBIDIMETRY**

Fractal application has been considered the best alternative tool to represent the structural orderliness of humic acid (HA) particles. The presence of fractals indicates that the system may be decomposed in parts, each part being a copy of the whole. The determination of fractal dimension (D) of these particles was achieved by the turbidimetric technique where diluted solutions of commercial humate-Na and soil HA were analyzed by spectrophotometry. The mathematical base used was the potential law $\tau \propto \lambda^\beta$, where $\beta < 3$ means the presence of mass fractal (D_m); $3 < \beta \leq 4$ means the surface fractal (D_s) and $\beta \cong 3$, means non-fractal (NF). The structure with the same mass and surface scale was characterized as D_m , and when the surface scale is the same, the structure is characterized as D_m . The slope of the curves (β) was taken from the graphics ($\log \tau$ vs $\log \lambda$) to obtain D. The results show that the values of D changed according to pH (3.0, 5.0 e 7.0) and time of reaction (1, 3, 8, 12 and 24h). Most of the samples presented D_s . The presence of NF was observed in HA-Latosol (pH 5.0 and 7.0) after 24 h of reaction and HA-Spodosol (pH 7.0 after 8 h of reaction). In general, the value of D decreased with the increment of pH and time of reaction. The changes in the conformation of humic particles observed by the variation of D values are expected to occur when there are differences in the origin of the samples or changes in the experimental conditions.

Key words: humic acids, fractals, turbidimetry.

INTRODUÇÃO

Os ácidos húmicos (AH), dada a facilidade de extração e por apresentarem-se em maior concentração, preferencialmente, nas camadas superficiais do solo, sendo fonte de carga para a CTC, são uma das frações húmicas mais estudadas (4). De natureza complexa, são caracterizados por ausência de repetição estrutural e desordem molecular (5), apresentando um complexo fenômeno de agregação e dispersão em meio aquoso (19). A superfície exposta das partículas de AH influencia no número, tipo e na disponibilidade de sítios reativos e, conseqüentemente, na interação com minerais e íons metálicos (17). Dentre as técnicas usadas na caracterização de AH (infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética etc.), a dimensão fractal (D) aparece como a ferramenta mais adequada para descrever a conformação de partículas húmicas.

O fundamento da aplicação de fractais, em AH, reside em representar, por meio de um valor (D), sua superfície rugosa, distorcida e desordenada (16). Experimentos têm demonstrado que os AH podem ser descritos como sistemas fractais, tanto no estado sólido ou dissolvido (9) quanto no coloidal ou em suspensão (14). Isto implica que sistemas fractais podem ser decompostos em partes, em que cada uma é "cópia" do "todo", encurtando diferentes fatores em diferentes direções (7).

Sistemas não-fractais são aqueles ordenados e que seguem a dimensão Euclidiana ou topológica (D_{top}). Neste caso, $D_{top}=0$ indica um ponto; $D_{top}=1$ uma curva; $D_{top}=2$ uma superfície; e $D_{top}=3$ um volume. Essa dimensão apresenta sérias limitações para a representação dos fenômenos caóticos da natureza, pois, na maioria das vezes, o valor de D_{top} tende a ser fracionário, indicando que o sistema segue a dimensão fractal (16). O sistema cuja massa é proporcional à área superficial é definido como ' D_m ' fractal de massa; já aquele que consiste de duas regiões não fractais separadas por uma superfície fractal é definido como ' D_s ' fractal de superfície (11).

Técnicas complementares, baseadas no monitoramento da luz (transmitida, não-espalhada e não-absorvida), como a turbidimetria (τ), apresentam-se como alternativa no estudo de fractais em suspensões diluídas (6). Em análise fractal, a escala ou lei de potência é dada na forma $p \propto v^Y$ (p = propriedade, v = variável e Y = expoente), em que Y pode ser relatado como ' D ' (16).

Este trabalho pretende fornecer informações sobre os fundamentos matemáticos da aplicação da teoria fractal ao estudo de AH e sobre os procedimentos analíticos de como determinar o valor ' D ' de AH por meio da turbidimetria. Os valores de ' D ' obtidos servirão como subsídios para o conhecimento da conformação das partículas de AH em suspensões diluídas, em diferentes valores de pH e tempos de agitação.

MATERIAL E MÉTODOS

Teoria turbidimétrica

Os fenômenos de dispersão de luz e do movimento de partículas têm sido estudado desde as observações feitas por Robert Brown há quase dois séculos (12). A turbidimetria (τ) mede a redução na intensidade do feixe de luz, por uma suspensão, resultante da dispersão: $\tau = d \ln(I_0/I)$, em que d é o caminho ótico e I e I_0 são radiações incidente e transmitida, respectivamente (2).

Nas partículas de peso molecular ' M ', concentração ' c ' e índice de refração ' n ', o valor ' τ ' pode ser aproximado por: $\tau = H.c.M.Q$ {1}, em que H é definido como $H = 32\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / 3N\lambda^4$ {2}, sendo N = nº de avogrado, dn/dc = incremento do índice de refração específico, λ = comprimento de onda; e Q é o resultado da interferência interna de luz espalhada pela partícula em todos os ângulos θ e definido como $Q = 3/8 \int_0^\pi P(\theta) \cdot \sin\theta \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot d\theta$ {3}, sendo $P(\theta)$ a forma da partícula (15).

Em partículas esféricas e homogêneas de raio 'r' e vetor onda 'q' [$q = (4\pi n/\lambda)\text{sen}\theta/2$], o fator P é dado por $P(q,r) = [3/(q.r)^3 \cdot (\text{sen}(q.r) - q.r.\text{cos}.q.r)]^2$ {4}.

Em objetos fractais, a função Q deve ser modificada pela introdução do fator estrutura [$S(q)$ = arranjo espacial de monômeros dentro da partícula]. Com isto, tem-se

$$Q = 3/8 \int_0^\pi P(Q). S(q).\text{sen}.\theta.(1 + \text{cos}^2\theta).d\theta \quad \{5\}.$$

Introduzindo a função distribuição [$g(r)$], tem-se

$$S(q) = 1 + 4\pi\Phi \int_0^\infty [g(r) - 1].r^2.\text{sen}(q.r)/q.r.dr \quad \{6\}, \text{ sendo } \Phi \text{ a}$$

densidade de partículas (21).

Introduzindo a função exponencial do ponto de corte [$\exp(-r/\zeta)$] presente na expressão $\Phi |g(r) - 1| = [D/(4\pi a^D)].r^{D-3}.\exp(-r/\zeta)$ (a = raio do monômero e ζ = tamanho do agregado), e convertendo na Eq. {6}, tem-se

$$S(q) = 1 + D/a^D \cdot \int_0^\infty r^{D-1}.\exp(-r/\zeta).[\text{sen}(q.r)/q.r].dr \quad \{7\}.$$

Avaliando esta equação por transformada de Fourier, obtém-se

$$S(q) = 1 + [1/(q.a)^D]. [D.T.(D-1)/(1 + 1/q^2.\zeta^2)^{(D-1)/2}].\text{sen}(D-1).\text{arctan}(q.\zeta) \quad \{8\}, \text{ em que } T(x) \text{ é a função gama.}$$

Largos valores de 'q', em que $qa \gg 1$ e $S(q) \cong 1$ indicam que o espalhamento deve ser dominado por partículas individuais, sendo $I(q) \cong \Phi.P(q)$.

Em valores intermediários de 'q', em que $1/\zeta \ll q \ll 1/a$, $P(q) \cong 1$ e $I(q) \cong \Phi.S(q)$, o fator $S(q)$ assume o limite na forma $S(q) \propto (q.a)^{-D}$, segundo

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} S(q) = 1 + 1/(q.a)^D \cdot D.T.(D-1).\text{sen}[(D-1).\pi/2] = 1 + \text{const}/(q.a)^D \cong (q.a)^{-D} \quad \{9\}.$$

Esta expressão [$(q.a)^{-D}$] é a lei de potência, que é um modelo usado para analisar a intensidade de espalhamento por um objeto fractal e, conseqüentemente, para determinar o valor 'D'. Combinações entre as Eqs. {1}, {5} e {8} converterão, por lei de potência, 'τ' como dependente de 'λ' e de um expoente ('β'), na qual poderá ser diretamente relacionada com 'D' (6). A presença de colinearidade entre τ e λ indicará lei de potência do tipo: $\tau \propto \lambda^\beta$ e, conseqüentemente, presença de estruturas fractais (13):

Por meio da derivada da Eq. {2} e por rearranjos das demais equações, obtem-se

$$-d\log\tau/d\log\lambda = 4 - (d\log Q/d\log\lambda) - 2.d\log(ndn/dc).d\log\lambda$$

e, finalmente, a expressão: $\beta = 4 - \gamma + d\log\tau/d\log\lambda$ ou $\beta = 4,2 + d\log\tau/d\log\lambda$ {10}.

O valor de γ (-0,2), normalmente usado para proteínas (6), tem sido usado na obtenção do valor 'D' de AH (11). A analogia é justificada pelo fato do incremento do índice de refração específico de AH ser da mesma ordem de magnitude daqueles calculados para proteínas (14). Assim, os valores de ' β ', obtidos pela Eq. {10}, ou experimentalmente pelo coeficiente angular da reta ($\log \tau$ vs $\log \lambda$), indicarão os valores de 'D' ($\beta < 3$ implica a existência de D_m ; nesse caso, $D_m = \beta$; $3 < \beta \leq 4$ implica D_s ; nesse caso, $D_s = 6 - \beta$; e $\beta \cong 3$ implica D_{top} , não-fractal).

Amostra de AH

Foram utilizadas três amostras: duas de AH, uma extraída de um Podzol e outra de um Latossolo Vermelho-Amarelo (8), e uma amostra de humato de sódio comercial (Aldrich). Os AH foram extraídos das amostras de solo e purificados de acordo com os procedimentos descritos pela International Humic Substance Society (18). Para confirmação da eliminação de Cl^- , fizeram-se testes com $AgNO_3$. Os AH foram então liofilizados e estocados. A amostra de humato-Na foi utilizada como adquirida.

Suspensões de AH

Suspensões diluídas (30 mg L^{-1}) das duas amostras de AH e uma de humato-Na, foram preparadas em água deionizada, adicionando-se alíquotas de NaOH para facilitar a dissolução das amostras de AH. O pH das suspensões foi ajustado para 3,0; 5,0 e 7,0 pela adição de NaOH e HCl, na mesma força iônica. Todas as suspensões foram equilibradas a 25°C por 1, 3, 8, 12 e 24 horas, por meio de agitação magnética. O controle da temperatura é importante, pois Österberg e Mortensen (9) observaram redução nos valores de 'D' com a diminuição da temperatura. Dada a presença de fungos nas suspensões de humato-Na, devido à parada na agitação, por falta de energia durante a madrugada, não foi possível determinar o valor 'D' no tempo de 24 horas.

Análise turbidimétrica

O uso da turbidimetria (τ) requer que a suspensão contenha partículas monodispersas, de tamanho relativamente homogêneo e largas o suficiente para sofrer espalhamento independente. Senesi et al. (14) confirmaram essas premissas em amostras de AH extraídos de solos, pois o tamanho de partículas variou de 3 a $80 \mu\text{m}$ ($x = 18,9 \pm 10,2$). Para evitar o

efeito do espalhamento múltiplo e interação entre partículas, o uso de suspensões diluídas é requerido.

As medidas de ' τ ' em função de ' λ ' foram, primeiramente, realizadas em varredura de 400 a 800 nm. Dada a falta de linearidade nos pontos em valores de ' λ ' acima de 550 nm, somente a faixa de 400-550 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) foi considerada. A leitura das suspensões foi feita em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U2000) em célula de quartzo de 1 cm de percurso ótico. Os pontos do gráfico $\log \tau$ vs $\log \lambda$ foram ajustados por regressão linear, para obtenção de ' β ' (coeficiente angular).

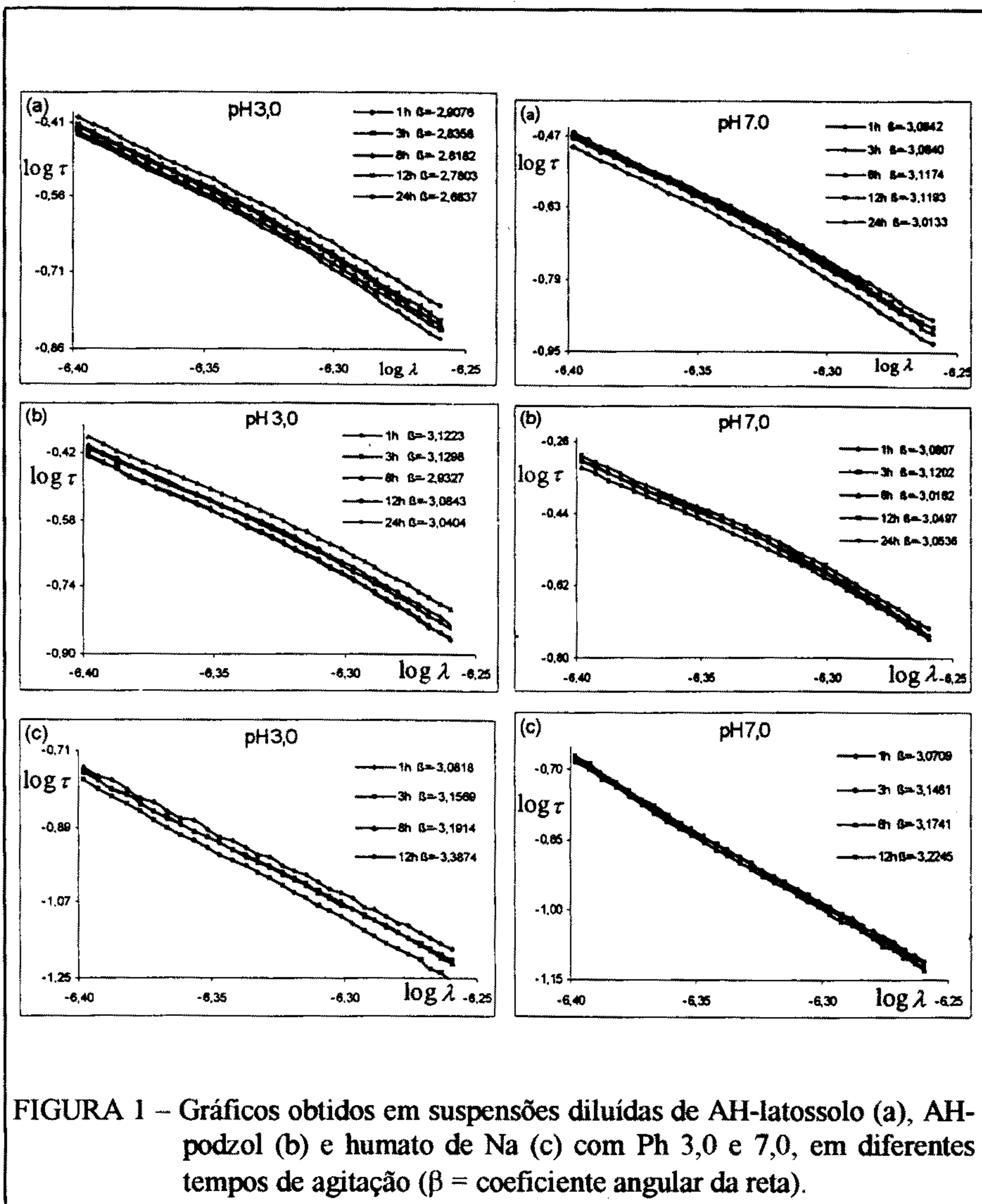
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dependência de ' τ ' em função de ' λ ' foi confirmada em todas as suspensões com diferentes valores de pH (3,0; 5,0 e 7,0) e tempos de agitação (1, 3, 8, 12 e 24 h), sendo a linearidade considerada satisfatória ($R \geq 0,997$). Assim, as partículas em estudo podem exibir estrutura fractal de massa ou de superfície, e os valores de D_m e D_s podem ser obtidos diretamente de ' β ' (13). Como ilustração, apenas os gráficos com pH 3,0 e 7,0 são apresentados na Figura 1.

Percebe-se pequena variação da declividade das retas (β) dependendo do tempo de agitação (Figura 1), e uma concentração de retas (de acordo com a amostra), a determinados valores de absorção ($\log \tau$). Rice e Lin (11) encontraram, por espalhamento de raios, valores médios de ' β ' de 3,8 e 3,3 em AH extraídos de sedimento de rio e de turfa, respectivamente. A diferença desses resultados em comparação com os da Figura 1 deve-se, possivelmente, à diferença de estado da preparação das amostras, visto que esses pesquisadores usaram AH no estado sólido.

Os valores de ' D ' variaram de acordo com o pH, em todas as condições (Quadros 1, 2 e 3). Essas variações são devidas a modificações das macromoléculas húmicas no estado coloidal, possivelmente por ionização de grupos ou formação de pontes de hidrogênio, decorrentes, por sua vez, de variações no pH do meio (19).

Embora Senesi et al. (15) tenham observado diminuição no valor de ' D ' com o aumento do pH, essa tendência só foi observada entre o pH 3,0 e o 5,0. Todos os valores de ' D ' encontrados por aqueles pesquisadores foram de ' D_m '. É sabido (16) que os processos de agregação que ocorrem em ' D_m ' e ' D_s ' são diferentes. Wershaw e Pinckney (1973), citados por Wershaw (20), verificaram três modificações no comportamento de AH: *i*- aumento da agregação com $\text{pH} < 3,5$ com pequena desagregação com $\text{pH} > 3,5$; *ii*- desagregação com $\text{pH} \leq 7,0$ e reagregação com $\text{pH} = 7,0$; e *iii*- contínua diminuição da reagregação com o aumento do $\text{pH} \gg 7,0$.



A presença de não-fractais ($\beta \cong 3,0$) com pH 5,0 e 7,0 após 24 h de agitação (Quadro 1) e com pH 7,0 após 8 h (Quadro 2) indica que, nestas condições, a estrutura das partículas húmicas é mais ordenada e com superfície lisa (14). A presença de fractais de massa (Quadro 1, pH 3,0, exceto após 12 h de agitação; Quadro 2, pH 3,0, após 8 h) reflete estruturas desordenadas, cujas escalas de massa e de superfície são semelhantes. Já a presença predominante de fractais de superfície (Quadros 1, 2 e 3) reflete estruturas desordenadas cuja escala de superfície é a mesma (16). Percebe-se tendência de mudança em massa e superfície com o aumento do pH de 3,0 para 5,0.

QUADRO 1 – Valores de 'D' obtidos em suspensões de AH extraído de Latossolo					
Valores de pH	1 h	3 h	8 h	12 h	24 h
3,0	$D_m = 2,91$	$D_m = 2,83$	$D_m = 2,82$	$D_s = 2,78$	$D_m = 2,68$
5,0	$D_s = 2,88$	$D_s = 2,88$	$D_s = 2,87$	$D_s = 2,87$	NF
7,0	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,88$	$D_s = 2,88$	NF

D_m = Fractal de massa; D_s = fractal de superfície; e NF = não-fractal

QUADRO 2 - Valores de 'D' obtidos em suspensões de AH extraído de Podzol					
Valores de pH	1 h	3 h	8 h	12 h	24 h
3,0	$D_s = 2,88$	$D_s = 2,87$	$D_m = 2,93$	$D_s = 2,91$	$D_s = 2,96$
5,0	$D_s = 2,76$	$D_s = 2,79$	$D_s = 2,86$	$D_s = 2,84$	$D_s = 2,84$
7,0	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,88$	NF	$D_s = 2,95$	$D_s = 2,94$

D_m = Fractal de massa; D_s = fractal de superfície; e NF = não-fractal

QUADRO 3 – Valores de 'D' obtidos em suspensões de Humato de Na comercial					
Valores de pH	1 h	3 h	8 h	12 h	24 h
3,0	$D_s = 2,92$	$D_s = 2,84$	$D_s = 2,81$	$D_s = 2,61$	NA
5,0	$D_s = 2,91$	$D_s = 2,83$	$D_s = 2,80$	$D_s = 2,60$	NA
7,0	$D_s = 2,93$	$D_s = 2,85$	$D_s = 2,82$	$D_s = 2,77$	NA

D_m = Fractal de massa; D_s = fractal de superfície; NF = não-fractal; e NA = não analisado

No que tange ao tempo de agitação, os resultados foram coerentes com os obtidos por Senesi et al. (14), em que os valores de 'D' diminuíram com o aumento da agitação, embora tenham diferido daqueles obtidos por Österberg et al. (10). Essas diferenças devem estar relacionadas com a alta força iônica (0,1 M de NaCl) e alta concentração de AH (3 g L^{-1}) nas suspensões usadas por estes pesquisadores. Segundo Ghosh e Schnitzer (3), quanto maior a força iônica e a concentração da suspensão, maior a tendência de formação de pontes de hidrogênio e, portanto, mais enovelada estará a molécula de AH, induzindo a um aumento no valor de 'D'.

A diminuição nos valores de ' D_m ' (Quadro 1) indica a passagem de estruturas compactas, de superfície levemente rugosa, para estruturas mais expandidas e enrugadas. Já a diminuição nos valores de ' D_s ' (Quadros 1, 2

e 3) sugere a variação na conformação, passando de formas menos alongadas para mais alongadas (13). A explicação para a mudança na conformação das partículas com o tempo de agitação deve-se, possivelmente, a modificação em suas propriedades viscosimétricas que, por sua vez, estão relacionadas com o tamanho (1).

Os resultados preliminares, apresentados neste trabalho, indicam que a aplicação da dimensão fractal (D), por meio de turbidimetria, no estudo de partículas húmicas em suspensão diluída, é viável. Embora seja importante ressaltar que a faixa de comprimento de onda usada (400 a 550 nm) ainda é pequena para se afirmar com certeza sobre a natureza fractal dos AH e determinar suas dimensões fractais com precisão. Para melhor compreensão da aplicabilidade desta ferramenta (valor de 'D') em estudos de AH, é importante, além de mais pesquisas visando à comparação de resultados, a parceria de profissionais de áreas afins, como Agronomia e Química, e de outras áreas, como Matemática e Informática.

REFERÊNCIAS

1. CLAPP, C. E.; EMERSON, W. W. & OLNES, A. E. Sizes and shapes of humic substances by viscosity measurements. In: Hayes, M. H. B.; MaCarthy, P.; Malcolm, R. L. & Swift, R. S. (eds.). Humic substance II: In search of structure: setting the scene. New York, John Wiley & Sons, 1989. p. 498-514.
2. EDWING, G. W. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo, Edgard Blücher, 1996. 296p.
3. GHOSH, K. & SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. Soil Sci. 129:266-76. 1980.
4. HATCHER, P. G.; BREGER, G. E. M. & SZEVERENYI, N. M. Geochemistry of humin. In: Aiken, G. R.; Mcknight, D. M. & Wershaw, R. L. (eds.) Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York, John Wiley & Sons, 1985. P. 275-302.
5. HAYES, M. H. B.; MaCARTHY, P.; MALCOLM, R. L. & SWIFT, R. S. Structures of humic substances: the emergence of forms In: Hayes, M. H. B.; MaCarthy, P.; Malcolm, R. L. & SWIFT, R. S. (eds.). Humic substance II: In search of structure: setting the scene. New York, John Wiley & Sons, 1989. P. 3-31.
6. HORNE, D. S. Determination of the fractal dimension using turbidimetric techniques. Faraday Discuss. Chem. Soc. 83:259-70, 1987.
7. MANDELROT, B. B. The fractal geometry of nature – Update and augmented. New York, Freeman, 1983. 568p.
8. MENDONÇA, E. S. & ROWELL, D. L. Mineral and organic fractions of two oxisols and their influence on the effective cation-exchange capacity. Soil Sci. Soc. Am. Journ. 60:1888-92, 1996.
9. ÖSTERBERG, R. & MORTENSEN, K. Fractal geometry of humic acids, temperature-dependent restructuring studied by small-angle neutron scattering. In: Senesi, N. & Miano, T. M. (eds.). Humic substances in the global environment and implications on human health. Amsterdam, Elsevier Science, 1994. P. 127-32.
10. ÖSTERBERG, R.; SZAJADAK, L. & MORTENSEN, K. Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids: A proton-dependent process. Environ. Int. 20:77-88. 1994.

11. RICE, J. A. & LIN, J. S. Fractal dimensions of humic materials In: Senesi, N. & Miano, T. M.(eds.). Humic substances in the global environment and implications on human health. Amsterdam, Elsevier Science, 1994. p. 115-20.
12. SCHUKIN, E.D.; PERTSON, A. V. & AMELINA, E. A. La Química Coloidal. Barcelona, M. Morcú, 1998. 383p.
13. SENESI, N.; RIZZI, F. R.; DELLINO, P. & ACQUAFREDDA, P. Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. Coll. and Surf. 127:57-68, 1997.
14. SENESI, N.; RIZZI, F. R.; DELLINO, P. & ACQUAFREDDA, P. Fractal dimension of humic acids in aquandous suspension as a function of pH e time. Soil Sci. Soc. Am. J. 60:1773-80,1996
15. SENESI, N.; LOURUSOO, G. F.; MIANO, T. M.; MAGGIPINTO, G.; RIZZI, F. R. & CAPOZZI, V. The fractal dimension of humic substances as function of pH by turbidity measurements In: Senesi, N. & Miano, T. M. (eds.). Humic substances in the global environment e implications on human health. Amsterdam, Elsevier Science, 1994. P. 121-6.
16. SENESI, N. The fractal approach to the study of humic substances In: Senesi, N. & Miano, T. M. (eds.). Humic substances in the global environment and implications on human health. Amsterdam, Elsevier Science, 1994. p. 3-41.
17. STEVENSON, J. F. Humus chemistry – Genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, 1994. 496p.
18. SWIFT, R. S. Method for extraction of IHSS soil fulvic and humic acids. In: Spark, K. M.; Wells, J. D. & Johnson, B. B. (eds.). Methods of soil analysis. Madison, SSSA, 1996. p.
19. SWIFT, R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations In: Hayes, M. H. B. (ed.). Humic substance II: In search of structure. New York. John Wiley & Sons, 1989. P. 449-65.
20. WERSHAW, R. L. Sizes and shapes of humic substances by scattering techniques. In: Hayes, M. H. B.; MacCharty, P.; Malcolm., R. L. & Swift, R. S. (eds.). Humic substance II. New York, John Wiley & Sons, 1989. p. 540-91.
21. VICSEK, T. Fractal growth fenomena. 2nd ed. Singapore, World Scientific Publishing, 1992. 488p.