

A NATUREZA FRACTAL DE ÁCIDOS HÚMICOS⁽¹⁾

A. C. SILVA⁽²⁾, E. S. MENDONÇA⁽³⁾, M. L. MARTINS⁽⁴⁾ & C. REIS⁽⁵⁾

RESUMO

Dentre as ferramentas usadas para descrever a estrutura ramificada ou a superfície rugosa e distorcida de ácidos húmicos (AH), a geometria fractal aparece como uma das mais adequadas para explicar a conformação de partículas húmicas (agregados moleculares). Do ponto de vista experimental, a dimensão fractal (D) de sistemas naturais pode ser determinada a partir do monitoramento da luz transmitida, não espalhada e não absorvida (turbidimetria 'τ'). A presença de fractais implica que o sistema pode ser decomposto em partes, em que cada uma, subseqüentemente, é cópia do todo. A determinação do valor 'D' dessas partículas foi conseguida pela utilização de turbidimetria, em que suspensões de AH-comercial e de AH-Espodossolo foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis. 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 declividade das retas (β) por meio do gráfico ($\log \tau$ vs $\log \lambda$) permitiu a obtenção de 'D'. Segundo os resultados, partículas de AH em suspensões aquosas diluídas formam estruturas fractais, cuja geometria pode ser caracterizada por meio de turbidimetria. Entretanto, a faixa de comprimento de onda usada (400 a 550 nm) ainda é pequena para se afirmar sobre a natureza fractal de AH e determinar suas dimensões fractais com precisão.

Termos de indexação: substâncias húmicas, conformação, turbidimetria.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em dezembro de 1999 e aprovado em julho de 2000.

⁽²⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Av. PH Rolfs s/n, 36571-000 Viçosa (MG).
E-mail: ale@alunos.ufv.br

⁽³⁾ Professor de Departamento de Solos – UFV. Bolsista do CNPq. E-mail: esm@alunos.ufv.br

⁽⁴⁾ Professor de Departamento de Física – UFV. E-mail: mmartins@mail.ufv.br

⁽⁵⁾ Professor de Departamento de Química – UFV. E-mail: cesar@mail.ufv.br

SUMMARY: FRACTAL NATURE OF HUMIC ACIDS

Among the tools used to describe the ramified structure or the rugged and distorted surface of humic acids (HA), fractal geometry seems to be one of the most adequate to explain the conformation of humic particles (molecular aggregates). From the experimental point of view, fractal dimension (D) of natural systems may be measured through the transmitted light, not scattered or absorbed (turbidimetry ' τ '). The presence of fractals indicates that the system may be decomposed in parts, each part being a copy of the whole. The determination of the fractal dimension (D) of these particles was achieved by the turbidimetric technique, where diluted solutions of commercial-HA and Espodosolo-HA were analyzed by spectrophotometry UV-Vis. The mathematical base used was the potential law $\tau \propto \lambda^\beta$, where $\beta < 3$ indicates the presence of mass fractal (D_m); $3 < \beta \leq 4$ of surface fractal (D_s) and $\beta \equiv 3$, of non-fractal (NF). The slope of the lines (β) was taken from the graphics ($\log \tau$ vs $\log \lambda$) to obtain D. The results show that the HA particles in diluted aqueous suspension form fractals structures, whose geometry may be characterized by turbidimetry. However, the wavelength range used (400 to 550 nm) is still small to make statements about the fractal nature of HA and determine its fractal dimensions with precision.

Index terms: humic substances, conformation, turbidimetry.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve grande interesse na aplicação da teoria fractal em diversos ramos da ciência (Vicsek, 1992; Harrison, 1992; Barton & La Pointe, 1995). Embora o uso de fractais na ciência do solo seja recente (Burrough, 1983), já existem vários trabalhos nos quais é aplicada a teoria dos fractais no estudo estrutural de substâncias húmicas (Rice & Lin, 1994; Österberg & Mortensen, 1994; Senesi, et al., 1997).

A fração humificada do solo, chamada de substâncias húmicas, inclui os ácidos húmicos (AH), os ácidos fúlvicos (AF) e humina (H). Dada a facilidade de extração e presença, preferencialmente, nas camadas superficiais dos solos onde a concentração de AH é maior que a de AF (Lobartini et al., 1991), os AHs são uma das frações mais estudadas.

Os AHs são macromoléculas heterogêneas formadas por decomposição biológica de plantas e animais (Aiken, et al., 1985). São caracterizados por ausência de repetição estrutural, desordem molecular (Hayes et al., 1989) e por larga variedade de tamanhos e formas, que implicam uma porosidade/compactação variável, assumindo forma sólida ou estado coloidal (Swift, 1989). Tais características influem no número, tipo e disponibilidade de sítios reativos, na capacidade de adsorção e na extensa interação de minerais e íons metálicos (Stevenson, 1994). Dentre as ferramentas usadas para descrever a estrutura ramificada ou a superfície rugosa e distorcida de AH, a geometria fractal aparece como uma das mais adequadas para explicar a conformação de partículas húmicas (agregados moleculares).

O termo "fractal" foi introduzido na década de 70 pelo matemático Benôit Mandelbrot, para designar objetos e estruturas complexas dotadas da propriedade de auto-similaridade (Chaves, 1989). Estruturas auto-similares apresentam detalhes (ramificações, poros ou rugosidades) em certa faixa de escala de comprimento, cuja forma é a mesma em diferentes escalas. Assim, se parte da estrutura for ampliada terá a mesma forma do todo (Mandelbrot, 1983).

A maior parte dos fenômenos naturais apresenta comportamento não-linear, capaz de gerar padrões bastante complexos para serem adequadamente descritos pela geometria euclidiana (Pires & Costa, 1992). Uma alternativa que minimiza as limitações presentes na descrição clássica (euclidiana) dos fenômenos irregulares da natureza é a geometria fractal, que, ao contrário da euclidiana, não se baseia em objetos regulares, suaves e diferenciáveis (Guzman et al., 1993). Cabe ressaltar que os conjuntos na geometria euclidiana são descritos por equações algébricas, enquanto a geometria fractal é descrita por algoritmos recursivos. Conhecendo o "motivo" gerador de determinada estrutura, pode-se, a partir daí, obter a estrutura completa (Vicsek, 1992).

Acredita-se que o aspecto mais básico de um objeto fractal seja a sua dimensão. Um modo simples e intuitivo de associar uma dimensão a determinado conjunto é contar o número mínimo $N(\epsilon)$ de quadriculas, de lado (ϵ), necessárias para cobrir completamente o conjunto. Esse número obedece a uma lei de potência: $N(\epsilon) = A \cdot \epsilon^{-D}$, que define e permite calcular o expoente D, que é a dimensão de cobertura ou, mais simplesmente, a dimensão fractal (Mandelbrot, 1983).

A dimensão fractal (D) pode apresentar, ao contrário da dimensão euclidiana (d), valores fracionários que dependem do sistema: $1 < D < 2$, para uma curva; $2 < D < 3$, para superfície, e $2 < D < 3$, para um 'sólido'. Esse valor é uma medida da proporção do espaço realmente ocupado por um sistema desordenado, podendo refletir a conformação das partículas que o constituem (Harrison, 1992).

Do ponto de vista experimental, a dimensão fractal de sistemas naturais pode ser determinada a partir da análise de imagens, medidas de adsorção de fluidos, espalhamento de luz, etc. A turbidimetria (τ) baseada no monitoramento da luz transmitida (não espalhada e não absorvida) apresenta-se, em comparação com as demais técnicas, como uma boa alternativa no estudo de fractais em suspensões diluídas (Horne, 1987).

Neste sentido, pretende-se, por meio desta técnica, confirmar a natureza fractal de partículas húmicas em suspensão aquosa, determinar as dimensões fractais associadas e investigar as possíveis mudanças conformacionais e regimes de agregação dessas partículas, considerando o pH e o tempo de agitação da suspensão.

Na geometria fractal, a invariância de escala ou a auto-similaridade é caracterizada por uma lei de potência da forma $p \propto v^{\gamma}$, em que p = propriedade, v = variável e γ = expoente, que pode ser relacionado com a dimensão fractal (Senesi, 1994). Essa expressão garante que, sobre uma faixa de valores da escala da variável independente v , de pelo menos uma ordem de grandeza, o expoente γ (e, portanto, o valor de D) pode ser calculado diretamente dos dados experimentais a partir da inclinação da reta do gráfico $\log p$ vs $\log v$. Uma dessas propriedades é a própria massa do objeto. Para qualquer conjunto de pontos, é possível, a partir de seu centro de massa, traçar círculos sucessivos de raio r (circunferência, para $d = 2$; esferas, para $d = 3$) e determinar como o número de pontos (a massa) do conjunto contidos nesses círculos altera com a variação do raio r . Para qualquer conjunto, obter-se-á $M(r) \propto r^D$ (Vicsek, 1992).

Nos objetos euclidianos (não-fractais), encontrar-se-ão valores inteiros ($D = d$). Já nos conjuntos fractais, serão encontrados, geralmente, valores fracionários ($D < d$). Tais conjuntos com $D < d$ podem ser objetos ramificados ou porosos. As estruturas fractais ramificadas (como uma árvore) e porosas (como uma esponja) são ditas fractais de massa (D_m) e de poros (D_p), respectivamente. Por outro lado, existem conjuntos cujos interiores são compactos ($D = d$ e, portanto, $M \propto r^d$) e apenas suas superfícies são fragmentadas e irregulares, caso em que são ditas fractais de superfície (D_s).

A lei de potência: $\tau \propto \lambda^{\beta}$ (em que τ é a turbidez, λ é o comprimento de onda e β é um expoente diretamente relacionado com D) é observada em sistemas de partículas em suspensão diluída,

conforme demonstrado pelo modelo matemático descrito por Horne (1987). A turbidimetria é definida pela equação: $\tau = d \cdot \ln(I_0/I)$, em que d é o comprimento óptico, I_0 e I são as intensidades (incidente e transmitida), respectivamente (Skoog, et al., 1992).

Na turbidimetria, o expoente β indica a natureza do sistema: se $\beta \neq 3$, o sistema é desordenado, tem natureza fractal; se $\beta = 3$, o sistema é ordenado e não é fractal (Senesi, et al., 1997). Medidas de turbidimetria (Senesi et al., 1996), espalhamento de neutrons (Österberg & Mortensen, 1994), espalhamento de raios-x (Rice & Lin, 1993), dentre outras, já foram aplicadas no estudo da conformação e fenômenos de agregação de partículas de AH.

Em geral, sistemas húmicos não são considerados estruturas porosas, pois o tamanho de seus poros (da ordem de nanômetros) é muito pequeno, quando comparado com a escala da superfície dessas partículas. Com isso, as partículas de AH apresentam-se como fractais de massa (D_m) ou de superfície (D_s). A caracterização de AH pela dimensão fractal D_m ou D_s é realizada pela determinação do expoente β , a partir da inclinação da parte linear dos pontos do gráfico $\log \tau$ vs $\log \lambda$. Se $\beta < 3$, então o AH será um fractal de massa, neste caso $D_m = \beta$; se $3 < \beta \leq 4$, então o AH será um fractal de superfície, neste caso $D_s = 6 - \beta$; finalmente, se $\beta \equiv 3$, o AH não terá natureza fractal, neste caso $D = d$ (Senesi, 1994).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram estudadas duas amostras de AH (solo e comercial). Os AHs extraídos de solo (AH-espodossolo) foram obtidos de uma amostra de Espodossolo (camada de 0-50 cm), coletada em Lavras Novas (MG). O procedimento de extração obedeceu às normas da IHSS, Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996). A purificação foi realizada somente por meio de lavagens sucessivas com solução de HCl-HF a 0,5%. Para o teste da presença de cloretos (Cl), utilizou-se AgNO_3 . Após teste negativo, os AHs foram liofilizados e estocados. As amostras do AH-comercial foram adquiridas comercialmente pela Fukla S.A.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras foram obtidos via analisador de elementos CNHS (Perkin Elmer, PE-2400). A razão entre as absorvâncias a 465 e 665 nm (conhecida como razão E_4/E_6) foi obtida segundo método descrito por Chen et al. (1977). Os espectros de infravermelho das amostras foram lidos na faixa de 4.000-500 cm^{-1} em pastilhas de KBr, utilizando um espectrômetro IV (Perkin Elmer Spectrum 1000).

Suspensões diluídas (30 mg L^{-1}) das duas amostras de AH foram preparadas em água deionizada. Para evitar problemas na leitura turbidimétrica

decorrente do efeito de espalhamento múltiplo e interação de partículas, requereu-se o uso de suspensões diluídas. O pH das suspensões foi ajustado para 3,0; 5,0 e 7,0 pela adição de NaOH e HCl, na mesma força iônica. As suspensões foram, então, equilibradas a 25°C, por 1, 3, 8 e 12 h, por meio de agitador horizontal.

A turbidez (τ) das suspensões foi medida em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U2000), utilizando célula de quartzo de 1 cm de percurso ótico. A coleta de dados foi automatizada por meio de interface entre o aparelho e um computador. As medidas de ' τ ' em função de ' λ ' foram, primeiramente, realizadas em varredura de 400 a 800 nm. Em razão da falta de linearidade para valores de ' λ ' acima de 550 nm, somente a faixa de 400-550 nm (intervalos de 1 nm) foi considerada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras foram de 50,8; 3,51 e 1,75%, respectivamente,

para amostra de AH-Espodossolo e de 43,1; 4,87 e 0,67%, para AH-comercial. A razão N/C obtida (0,035) para AH-Espodossolo está coerente com as obtidas por Rice & Macharty (1991), citados por Spark et al. (1997), para AHs extraídos de solos. Já a razão N/C (0,015) para AH-comercial enquadrou-se na faixa de AHs extraídos de carvão. O valor da razão E_4/E_6 (comumente usada como indicativo do grau de humificação) foi de 3,60 e 3,37 para AH-Espodossolo e AH-comercial, respectivamente. Esses valores estão dentro da faixa de AH, que devem ser menores que 5,0 (Stevenson, 1994). O teor de cinzas foi de 8 e 14%, para AH-Espodossolo e AH-comercial, respectivamente.

O espectro no infravermelho de AH-Espodossolo (Figura 1a) demonstrou uma feição muito similar à obtida por Benites et al. (1999) para AHs extraídos e purificados de horizonte Bhs de um Espodossolo coletado em Araponga (MG), excetuando a presença da banda 532 cm^{-1} (deformação angular de O-H em gibbsita ou caulinita). A presença de impurezas é explicada, possivelmente, por diferenças na purificação. Já o espectro de AH-comercial (Figura 1b) demonstrou-se similar ao obtido por MacCarthy & Rice (1985).

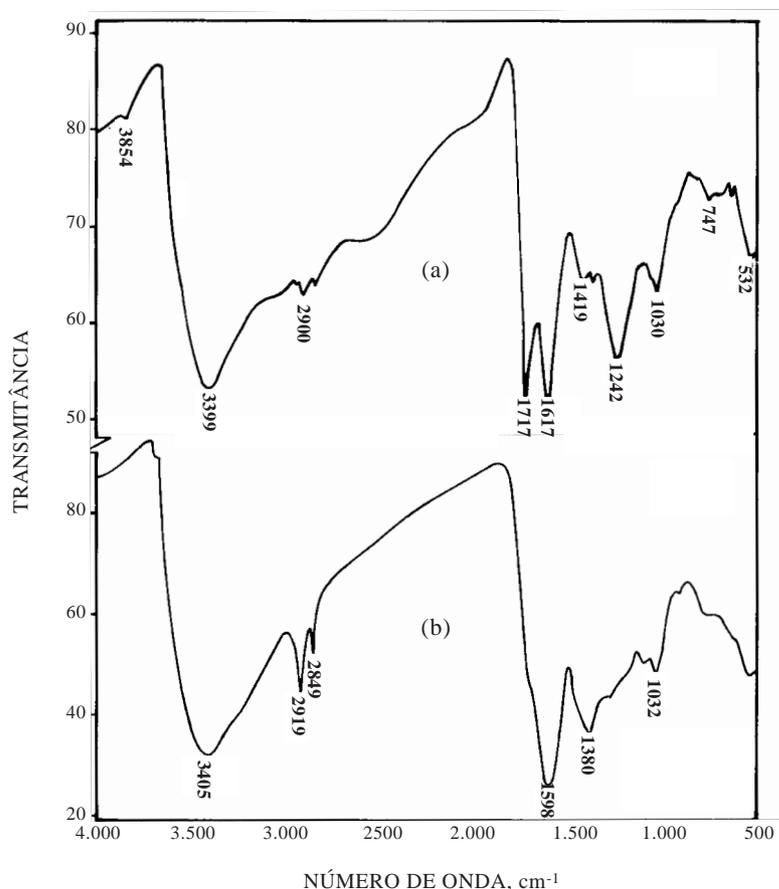


Figura 1. Espectros de infravermelho de AH-Espodossolo (a) e AH-comercial (b).

A dependência em lei de potência de τ em função de λ foi confirmada para todas as suspensões a diferentes valores de pH (3,0; 5,0 e 7,0) e tempos de agitação (1, 3, 8, 12 h), tendo sido a linearidade dos pontos experimentais (observada no gráfico do $\log \tau$ em função do $\log \lambda$) considerada satisfatória ($R \geq 0,996$). Assim, as partículas em estudo podem exibir estrutura fractal de massa ou de superfície, enquanto os valores de D_m e D_s podem ser obtidos diretamente de ' β ' (Senesi et al., 1997). Como ilustração, dois exemplos (pH 3,0 em diferentes tempos de agitação e tempo de 1 h em diferentes valores de pH) foram apresentados na figura 2. Pode-se observar pequena variação da declividade das retas (β), conforme o tempo de agitação. No AH-Espodossolo, ocorreu cruzamento de linhas em torno de $\log \lambda = -6,31$, ou seja, duas inclinações β (e, portanto, dois valores distintos de 'D'): uma para $\log \lambda < -6,31$ e outra maior para $\log \lambda > -6,31$. Esse cruzamento pode significar a existência de estruturas distintas nestas duas faixas de escala de comprimento.

Embora as macromoléculas húmicas, no estado coloidal, sofram modificação (por ionização de grupos ou formação de pontes de hidrogênio) de acordo com o pH do meio (Swift, 1989), não foi observada variação nos valores de pH 5,0 e 7,0 para ambas as amostras (Quadros 1 e 2). Os tempos de agitação (1, 3, 8 e 12 h) não influenciaram os valores da dimensão fractal para AH-Espodossolo nos valores de pH 3,0 e 7,0.

Percebeu-se no AH-Espodossolo uma transição morfológica em sua estrutura que passou de fractal de massa (pH 3,0) para fractal de superfície (pH $\geq 5,0$) (Quadro 1). As partículas húmicas de Espodossolo, em suspensão, evoluíram de estruturas ramificadas, fragmentadas e menos compactas para estruturas compactas com superfícies irregulares ou rugosas. Esse fato pode estar relacionado com a fragmentação crescente das estruturas ramificadas com o aumento do pH. Fragmentadas, essas partículas seriam menores, quase desprovidas de pontes ou ramos e, portanto, poder-se-iam agregar num empacotamento mais compacto.

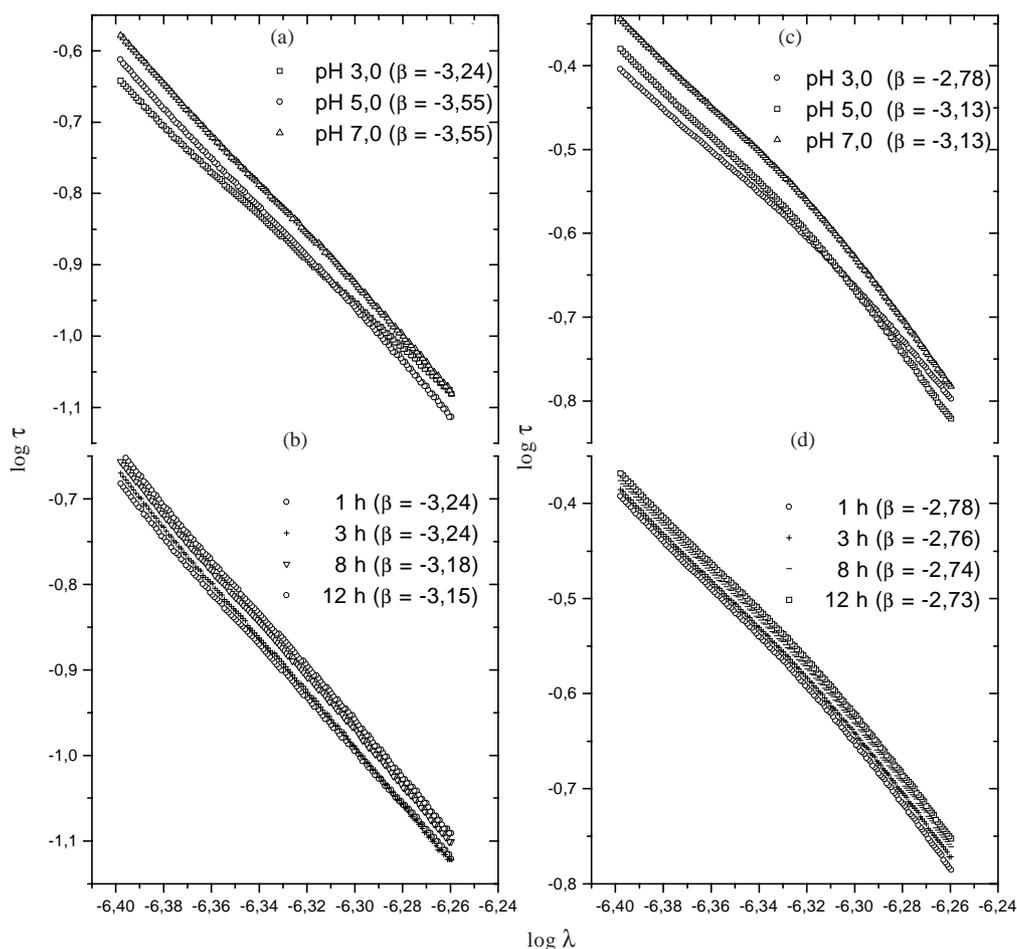


Figura 2. Comportamento da linearização das retas do gráfico $\log \tau$ vs $\log \lambda$ para suspensões aquosas de AH-comercial com tempo de agitação de 1 h, em diferentes valores de pH (a), em pH 3,0, para diferentes tempos de agitação (b), e de AH-Espodossolo com tempo de 1 h, em diferentes valores de pH (c), em pH 3,0, para diferentes tempos de agitação (d).

Esse comportamento contraria diretamente a tendência de desagregação crescente de AH observada para valores de pH entre 3,5 e 7,0 (Wershaw & Pinckney, 1973, citados por Wershaw (1989). Esse resultado mostrou-se contrário aos observados por Senesi et al. (1996), que utilizaram AH padrões, adquiridos comercialmente pela IHSS (teor de cinzas abaixo de 1%). Essa situação pode estar relacionada com o tipo de amostra de AH-Espodossolo, pois é sabido que mudanças conformacionais dependem das características (composição e estrutura) do AH em estudo, e estas, por sua vez, estão diretamente relacionadas com sua origem, processo de extração e condições do meio (ex. força iônica).

O valor de D em função do pH e do tempo, para cada amostra, foi determinado a partir de um ajuste não-linear (quadrático). As funções encontradas foram apresentadas por meio de equação de suas respectivas superfícies de resposta:

$$D = 2,4052 + 0,1587^{**}pH - 0,01282^{**}pH^2 - 0,0014^{**}T \quad (R^2 = 0,96), \text{ para AH-Espodossolo, e}$$

$$D = 3,8126 - 0,4662^{**}pH + 0,03875^{**}pH^2 + 0,0058^{**}T \quad (R^2 = 0,94), \text{ para AH-comercial, onde T = tempo em horas.}$$

A equação obtida para AH-Espodossolo deve ser olhada com cautela, uma vez que considera somente o valor da dimensão fractal (D), independentemente de sua natureza, ou seja, de ser D_m ou D_s . Senesi et al. (1994) observaram, em suspensões de AHs

extraídos de Ultissolo, diminuição no valor de D com o aumento do pH. Essa tendência só foi confirmada para o AH-comercial entre os valores de pH 3,0 e 5,0 em todos os tempos de agitação. Para o AH-Espodossolo esta tendência não foi confirmada. Essa diferença pode ser devida à natureza das amostras e mudanças conformacionais em uma mesma amostra. Wershaw & Pinckney, 1973, citados por Wershaw (1989), relataram três modificações no comportamento de AH: (a) aumento da agregação a $pH < 3,5$ com pequena desagregação a $pH > 3,5$; (b) desagregação a $pH \leq 7,0$ e reagregação a $pH 7,0$, e (c) contínua diminuição da reagregação com o aumento do $pH > 7,0$.

Rice & Lin (1994) demonstraram que os AHs podem ser descritos pela geometria fractal, os valores de D encontrados para amostras de sedimento de rio foram 2,2 para AH, indicando que os AHs, nesse caso, apresentaram estruturas levemente aplainadas. Österberg & Mortensen (1992) aplicaram, por meio de espalhamento de neutrons, a teoria fractal ao estudo de duas amostras de AH, uma extraída de solo e outra comprada comercialmente (IHSS) e obtiveram valores de $2,3 \pm 0,1$ para ambas as amostras, indicando que as partículas de AH estavam mais fechadas.

Quanto à influência do tempo de agitação, os resultados não foram coerentes com os obtidos por Senesi et al. (1996), cujos valores de D diminuíram com o aumento da agitação. A explicação pode ser

Quadro 1. Valores da dimensão fractal de suspensões de AH-Espodossolo

Valor de pH	Tempo de agitação (h)			
	1	3	8	12
3,0	$D_m = 2,78 \pm 0,01$	$D_m = 2,76 \pm 0,01$	$D_m = 2,74 \pm 0,01$	$D_m = 2,73 \pm 0,01$
5,0	$D_s = 2,87 \pm 0,02$	$D_s = 2,86 \pm 0,03$	$D_s = 2,87 \pm 0,03$	$D_s = 2,85 \pm 0,04$
7,0	$D_s = 2,87 \pm 0,03$	$D_s = 2,87 \pm 0,04$	$D_s = 2,88 \pm 0,04$	$D_s = 2,86 \pm 0,04$

D_m = Dimensão fractal de massa, D_s = Dimensão fractal de superfície.

Quadro 2. Valores da dimensão fractal de suspensões de AH-Comercial

Valor de pH	Tempo de agitação (h)			
	1	3	8	12
3,0	$D_s = 2,76 \pm 0,02$	$D_s = 2,76 \pm 0,01$	$D_s = 2,82 \pm 0,04$	$D_s = 2,85 \pm 0,04$
5,0	$D_s = 2,45 \pm 0,01$	$D_s = 2,49 \pm 0,01$	$D_s = 2,50 \pm 0,01$	$D_s = 2,50 \pm 0,01$
7,0	$D_s = 2,45 \pm 0,01$	$D_s = 2,48 \pm 0,02$	$D_s = 2,49 \pm 0,01$	$D_s = 2,51 \pm 0,05$

D_s = Dimensão fractal de superfície.

devida à diferença de contato entre as partículas, pois esses autores utilizaram agitação magnética, que, em geral, fornece maior velocidade/contato em relação à agitação horizontal. Embora Österberg et al. (1994) tenham usado agitação magnética, seus resultados também diferiram daqueles de Senesi et al. (1996). Contudo, aqueles autores trabalharam com força iônica maior (0,1 M de NaCl) e maior concentração de AH (3 g L⁻¹). Segundo Ghosh & Schnitzer (1980), quanto maiores a força iônica e a concentração da suspensão, maior a tendência de formação de pontes de hidrogênio; logo, mais enovelada estará a molécula de AH, levando a um aumento no valor de D.

CONCLUSÕES

1. Partículas de AH em suspensão aquosa diluída (tanto extraídas de solo quanto adquiridas comercialmente) formam estruturas fractais, cuja geometria, ou dimensão fractal, pode ser caracterizada por meio de turbidimetria. Entretanto, é 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 AHs e determinar suas dimensões fractais com precisão.

2. Partículas de AH-Espodossolo demonstraram uma transição morfológica confirmada pela evolução de estruturas fractais de massa (menos compacta) para fractais de superfície (mais compacta) com o aumento da suspensão do pH. Essa evolução, diferentemente do AH-comercial, foi oposta à observada por Senesi et al. (1996) e reforçou ainda mais a idéia de que o comportamento fractal de AH depende fortemente de sua origem e processo de extração.

3. A presença de inclinações ' β ' (dimensão fractal) distintas, para faixas de comprimento de onda diferentes, pode indicar que os AHs sejam estruturas multifractais.

4. Para melhor compreensão da aplicabilidade dessa ferramenta (dimensão fractal) em estudos de AH recomendam-se pesquisas adicionais que visem comparar os resultados e fornecer informações sobre aspectos dinâmicos de agregação das partículas de AH, objetivando revelar as características físico-químicas que controlam a natureza fractal dessas partículas.

LITERATURA CITADA

AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L. & MacCARTHY, P. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. 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. 692p.

BARTON, C.C. & LA PONTE, P.R. Fractals in the earth sciences. New York, Plenum Press, 1995. 265p.

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.R. & MARTIN-NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. R. Bras. Ci. Solo, 23:543-551, 1999.

BURROUGH, P.A. Multiscale source of spacial variation in soil. The application of fractal concepts to nested levels of soil variation. J. Soil. Sci., 34:577-597, 1983.

CHAVES, C.M.G.F. Fenômenos de agregação. Ci. Hoje, 10:27-32, 1989.

CHEN, Y.; SENESI, N. & SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. Soil Sci. Soc. Am. J., 41:352-358, 1977.

GHOSH, K. & SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. Soil Sci. 129:266-276, 1980.

GUZMAN, M.; MARTIN, M.A.; MORÁN, M. & REYES, M. Estructuras fractales y sus aplicaciones. Barcelona, Labor, 1993. 279p.

HARRISON, A. Fractals in chemistry. Oxford, Science Publications, 1992. 90p.

HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S. Structures of humic substances: the emergence of forms (3-31). In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S. Humic Substance II: In search of structure: setting the scene. New York, John Wiley & Sons, 1989. p.??

HORNE, D.S. Determination of the fractal dimension using turbidimetric techniques. Faraday Discuss. Chem. Soc., 83:259-270, 1987.

LOBARTINI, J.C.; TAN, K.H.; ASMUSSEN, L.E.; LEONARD, R.A.; HIMMELSBACH, D. & GINGLE, A.R. Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southeastern United States. Geoderma, 49:241-254, 1991.

MacCARTHY, P. & RICE, J. Spectroscopic methods for determining functionality in humic substances. In: AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L. & MacCARTHY, P. Humic substances in soil, sediment, and water. New York, John Wiley & Sons, 1985. p.527-559.

MANDELBROT, B.B. The fractal geometry of nature – update and augmented. New York, Freeman, 1983. 568p.

ÖSTERBERG, R. & MORTENSEN, K. Fractal dimension of humic acids. Eur. Biophys J., 21:163-167, 1992.

ÖSTERBERG, R. & MORTENSEN, K. Fractal geometry of humic acids, temperature-dependent restructuring studied by small-angle neutron scattering. In: SENESI, N. & MIANO, T.M. Humic substances in the global environment and implications on human health. Amsterdam, Elsevier Science, 1994. p.127-132.

ÖSTERBERG, R.; SZAJADAK, L. & MORTENSEN, K. Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids: A proton-dependent process. Environ. Int., 20:77-88, 1994.

PIRES, A.S.T. & COSTA, B.V.A. A desordem inevitável. Ci. Hoje, 14:35-39, 1992.

- 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.115-120.
- RICE, J.A. & LIN, J.S. Fractal nature of humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 27:413-414, 1993.
- SENESE, 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.
- SENESE, 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 and implications on human health. Amsterdam, Elsevier Science, 1994. p.121-126.
- SENESE, N.; RIZZI, F.R.; DELLINO, P. & ACQUAFREDDA, P. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:1773-1780, 1996.
- SENESE, N.; RIZZI, F.R.; DELLINO, P. & ACQUAFREDDA, P. Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. *Coll. Surf.*, 127:57-68, 1997.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T. A Principles of instrumental analysis. 5.ed. Philadelphia, Sauer Golden, 1992. 849p.
- SPARK, K.M.; WELLS, J.D. & JOHNSON, B.B. The interaction of a humic acid with heavy metals. *Aust. J. Soil Res.*, 35:89-101, 1997.
- STEVENSON, J.F. Humus chemistry – Genesis, composition, reactions 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- SWIFT, R.S. Method for extraction of IHSS soil fulvic and humic acids. In: SPARK, K.M.; WELLS, J.D. & JOHNSON, B.B. Methods of soil analysis. Madison, Soil Science of Society of America, 1996. p.1018-1020.
- SWIFT, R.S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations. In: HAYES, M.H.B., eds. Humic substance II: In search of structure. New York, John Wiley & Sons, 1989. p.449-465.
- VICSEK, T. Fractal growth phenomena 2.ed. Singapore, World Scientific Publishing, 1992. 488p.
- 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. Humic Substance II. New York, John Wiley & Sons, 1989. p.540-591.