

# INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO

## THE INFLUENCE OF HUMIC SUBSTANCES CHARACTERISTICS ON THE COAGULATION EFFICIENCY USING ALUMINUM SULFATE

SANDRO XAVIER CAMPOS

Químico e Doutor em Engenharia Civil - Área de Concentração: Hidráulica e Saneamento.  
Escola de Engenharia de São Carlos – USP

LUIZ DI BERNARDO

Engenheiro Civil. Doutor em Engenharia Civil da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.  
Professor Titular da Escola de Engenharia de São Carlos – USP

ENY M. VIEIRA

Química. Professora do Instituto de Química de São Carlos - USP

Recebido: 18/11/04 Aceito: 17/05/05

### RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência das características das substâncias húmicas (SH), em especial a massa molar das moléculas, na eficiência da coagulação com o uso do sulfato de alumínio. Utilizando-se de água proveniente de poço profundo, foram preparadas quatro águas de estudo, todas com cor verdadeira de aproximadamente 100 uH. As SH foram extraídas de turfa e fracionadas em massas molares: i) SH filtradas em membranas de 0,45 µm; ii) SH filtradas em membranas de 0,45 µm e maiores que 100 kDa, iii) SH com moléculas entre 30 e 100 kDa; iv) SH com moléculas menores do que 30 kDa. Verificou-se que quanto maior a massa molar das SH maior foi a eficiência de remoção da cor aparente, com as menores dosagens de coagulante. O pH de coagulação ótimo, esteve entre 6,0 e 7,0, para todas as águas de estudo. Os estudos da porcentagem de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) presentes em cada fração de diferente massa molar mostraram que quanto maior foi a porcentagem de AF presente, maior foi a dosagem de coagulante exigida para se obter os melhores resultados de remoção da cor aparente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Substâncias húmicas, massa molecular das substâncias húmicas, ácido húmico, ácido fúlvico, coagulação com sulfato de alumínio.

### ABSTRACT

*The influence of the molecular weight of soil humic substances on the coagulation efficiency with aluminum sulfate was studied in this work. Four types of water were studied, with the same true color of approximately 100 HU, but prepared with different fractions of molecular weights: Water Type 1 (humic substances filtered in membrane of 0,45 µm); Water Type 2 (humic substances filtered in membrane of 0,45 µm and with molecular weight > 100 KDa); Water Type 3 (humic substances with molecular weight between 100 and 30 KDa); Water Type 4 (humic substances with molecular weight < 30 KDa). It was conclude that the higher the molecular weight of the molecules, the lower the coagulant dosages required for efficient coagulation, at the coagulation pH range 6 - 7. The types of water prepared with the fractions of humic substances containing higher concentrations of fulvic acid required higher doses of coagulant to achieve the same efficiency.*

**KEYWORDS:** Humic substances, humic acid, fulvic acid, molecular weight, coagulation with aluminum sulfate.

### INTRODUÇÃO

A água natural contém substâncias que variam amplamente em sua origem, concentração e características. O tamanho das partículas pode ser de diversas ordens de grandeza. Os vírus atingem cerca de  $10^{-6}$  mm, as partículas coloidais encontram-se entre  $10^{-6}$  e  $10^{-3}$  mm, o zooplâncton chega a  $10^{-2}$  mm e as moléculas de substâncias húmicas (SH), dependendo do grau de polimerização, po-

dem atingir valores entre 3,5 e  $10 \times 10^6$  mm (AWWA, 1990).

As partículas possuem cargas elétricas negativas em sua superfície, que criam uma barreira repulsiva entre si e impossibilita sua aglomeração. Desta forma, torna-se necessário promover a alteração das características da superfície das partículas através da adição de coagulantes, geralmente sais de alumínio ou de ferro. Quando o alumínio é adicionado na água e hidrolisa, há a formação de um grande

número de espécies monoméricas, e possíveis espécies poliméricas. A maior parte desses produtos encontra-se em equilíbrio com o precipitado sólido de hidróxido de alumínio  $[Al(OH)_3]$ . Estas espécies hidrolisadas podem ainda incluir compostos de alumínio polinucleares. A natureza dos produtos formados é afetada pelo pH de origem da água, alcalinidade, temperatura, outras partículas, matéria orgânica, dosagem de coagulante e pH de coagulação (Amirtharajah & O'Melia, 1990).

A coagulação e a floculação são etapas de grande importância pois possuem relação direta com o desempenho da sedimentação e filtração. A eficiência da coagulação e da floculação é influenciada por fatores como pH, turbidez, alcalinidade, dosagem de coagulante, intensidade de agitação, ponto de aplicação do coagulante, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, sólidos totais dissolvidos, cor, etc (Di Bernardo et al, 2002). Sendo a coagulação vastamente empregada no tratamento de água, uma ferramenta que seja capaz de prever qual pH mais efetivo para que a coagulação ocorra e a dosagem de coagulante necessária, é extremamente útil (Kim et al, 2001). Edwards & Amirtharajah (1985) desenvolveram o diagrama de coagulação com alumínio para remoção de cor, útil para planejar, analisar e interpretar resultados obtidos na coagulação em equipamentos de jarreste e em instalação piloto.

Para o estudo de remoção de cor, as SH são amplamente empregadas para preparar águas de estudo visando a realização de ensaios de coagulação em equipamento de jarreste. A justificativa em seu uso pode ser encontrada no fato de que cerca de 50 a 70% de todo carbono dissolvido em águas naturais não poluídas, seja devido a sua presença (Aiken, 1985). As SH empregadas em estudos de coagulação podem ser originadas de diferentes matrizes (solo, turfa e aquática) o que torna essencial a determinação de algumas de suas principais características para que os resultados possam ser comparados com outros estudos.

Desta forma este trabalho teve como objetivo o estudo da coagulação com sulfato de alumínio de águas preparadas para resultar cor verdadeira de 100 uH, com SH extraídas de turfa, de diferentes massas molares e diferentes porcentagens de ácido húmico e ácido fúlvico presentes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Extração e características das substâncias húmicas

#### Extração das SH utilizadas

Para a preparação das águas de estudo foram utilizadas SH extraídas de turfa coletada junto às margens do rio Mogi-Guaçu, utilizando-se o seguinte procedimento (adaptado de Rosa et al, 2000):

- extração em solução 0,5 mol/L de hidróxido de potássio (KOH);
- tempo de agitação de 4 horas;

- razão turfa/extrator 1:20 (m/v);
- temperatura ambiente (22- 27 °C);
- decantação pôr 48 horas;
- diálise até teste negativo para cloretos com  $\text{AgNO}_3$ .

#### Fracionamento das SH em diferentes massas molares

As SH, depois de extraídas, foram diluídas para concentração de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> e posteriormente filtradas. Inicialmente foi usado filtro de papel grosseiro (3 µm) e depois membranas de 0,45 µm com diâmetro de 90 mm. A amostra foi fracionada nas faixas de massa molar >100 kDa, 30 - 100 kDa, <30 kDa, utilizando-se o equipamento de Ultrafiltração (Vivaflow 50), equipado com bomba peristáltica e duas membranas em paralelo de *polyethersulfone*. Para o fracionamento em diferentes massas molares foi adotado o método de concentração da amostra (Duarte et al, 2001). A vazão máxima utilizada foi de até 300 mL min<sup>-1</sup> com aproximadamente 1,5 atm de pressão.

#### Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) na amostra de SH, em relação às diferentes massas molares e porcentagens de ácidos húmicos (AH) e fulvicos (AF) presentes em cada fração

Para verificar a distribuição de diferentes massas molares na amostra de SH, foi determinada a concentração de COD em cada fração após o fracionamento. Para isso, inicialmente foram filtrados 500 mL da amostra de SH extraída e diluída (1 mg mL<sup>-1</sup>) na membrana com poro de 0,45 µm e mediu-se a concentração de COD. Fracionou-se, no equipamento de ultrafiltração, uma alíquota de 400 mL dessa amostra filtrada em membrana de 0,45 µm, nas diferentes massas molares (>100 kDa, 30 -100 kDa e <30 kDa) e mediu-se o COD em cada fração. A medida do COD foi feita em um equipamento de carbono orgânico total TOC-V CPH/CPN/P da Shimadzu. Assim, por meio dos valores de COD, foi possível estimar a porcentagem de cada fração (>100 kDa, 30-100 kDa e <30 kDa) de diferente massa molar na amostra de SH.

Para estimar a porcentagem de AH e AF em cada fração de diferente massa molar, foi utilizada a teoria que divide as SH segundo sua solubilidade, sendo: AH: solúvel em meio alcalino, mas insolúvel em meio ácido; AF: solúvel tanto em meio ácido como em meio alcalino (Choudhry, 1984; Hayes et al, 1989).

Foi adotado o seguinte procedimento:

- Coleta de 50 mL de cada fração de diferentes massas molares de SH: i) filtrado em membrana de 0,45 µm, ii) filtrado em membrana de 0,45 µm e maiores de 100 kDa, iii) fração entre 30 e 100 kDa e iv) fração menor do que 30 kDa;

- Realização de medidas de COD para cada fração;

- Acidificação com ácido clorídrico PA (HCl) até pH ≤ 2;

- Precipitação de AH e decantação por 24 h;

- Centrifugação das amostras em 4000 rpm por 30 minutos;

- Coleta do sobrenadante para medidas de COD.

Assim, pela concentração de COD na amostra sem divisão em AH e AF e depois de acidificada, e precipitação dos AH, tem-se no sobrenadante a concentração do COD que é devido à presença dos AF. A concentração do COD correspondente à presença dos AH é, desta forma, obtida por diferença (Garcia et al, 1986):

COD total- COD de AF= COD de AH

### Diagramas de coagulação

Foram preparadas 4 águas de estudo, três com as frações de diferentes massas molares (>100kDa, 30 - 100 kDa e <30kDa) e uma utilizando todas as frações juntas (filtrada em membrana de 0,45 µm). Cada água foi preparada com quantidade de SH suficiente para resultar em cor verdadeira de 100 ± 5 uH, utilizando-se água de poço profundo. A temperatura em todos os ensaios foi mantida em 20° ± 1°. Foram feitas medidas de alcalinidade, condutividade e turbidez nas águas de estudo.

Para a confecção dos diagramas de coagulação foi variada a dosagem do coagulante sulfato de alumínio líquido que possuía concentração de 7,28 % em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e massa específica igual a 1,304 g L<sup>-1</sup> em relação a diferentes valores de pH, para todas as águas de estudo. Para alterar o pH de coagulação foram utilizadas soluções 0,1 M de ácido clorídrico (HCl) e/ou de hidróxido de sódio (NaOH). Todos os ensaios foram realizados em equipamento de jarreste, adotando-se os parâmetros físicos dos ensaios, apresentados na Tabela 1.

Foram feitas coletas de amostra após a mistura rápida para a medida do pH de coagulação, em todos os ensaios e para to-

das águas de estudo. Após a mistura rápida e a floculação foram feitas coletas de amostras no tempo correspondente à velocidade de sedimentação de  $0,5 \text{ cm min}^{-1}$ , para a leitura da cor aparente. Para as medidas de cor, foram utilizadas curvas de calibração adicionadas no espectrofotômetro DR/4000 U da Hach, as quais foram construídas utilizando-se as SH extraídas. Os valores da cor foram obtidos por meio de uma curva padrão seguindo-se o procedimento descrito no "Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1998).

Assim, utilizando-se a curva padrão foi possível obter curvas para as SH nos valores de pH de 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0, através do procedimento de diluições sucessivas. Com os valores das dosagens de coagulante e pH de coagulação, foram construídos os diagramas de coagulação, que contêm os valores de cor aparente remanescente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) na amostra de SH, em relação as diferentes massas molares e as porcentagens de ácidos húmicos (AH) e ácidos fulvicos (AF) presentes em cada fração

Apesar de ainda não se ter uma teoria que seja consenso entre os pesquisadores que estudam SH a respeito do que seriam os AH e AF e a separação dos mesmos da fração húmica, a mais aceita e empregada é a que considera as diferentes solubilidades. Pelo emprego desta teoria, as frações de diferentes massas molares foram separadas em AH e AF. A Tabela 2 apresenta os valores de COD de cada fração de diferente massa molar obtida após o ultrafracionamento e os valores de COD após a separação em AH e AF. As Figuras 1 e 2 apresentam os valores em porcentagem.

Verifica-se na Figura 1 que a maior porcentagem do COD, após a amostra de SH ter sido filtrada em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  e fracionada em diferentes massas molares encontra-se na faixa de  $0,45 \mu\text{m}$  a  $>100 \text{ kDa}$ , com cerca de 75%. Este fato demonstra que SH extraídas de turfa são formadas principalmente por AH, os quais, possuem estruturas mais condensadas, com maiores números de agregados moleculares ligados e assim

com massas molares que podem atingir centenas de milhares de daltons (Swift, 1985; Wershaw et al, 1985).

Na Figura 2 pode ser observado que há uma relação inversa da porcentagem de AH e AF com a diminuição da massa molar. Segundo a nova teoria proposta por Piccolo (2001) os AF seriam agrega-

dos formados por pequenas moléculas constituídos em maior concentração por grupos oxigenados do que os AH. Assim essas moléculas menores permaneceriam estáveis em solução pela repulsão de cargas negativas, devido à dissociação desses compostos oxigenados. Já os AH, por apresentarem uma menor concentração

Tabela 1 - Parâmetros físicos adotados para os ensaios

Parâmetros físicos	Valores
Tempo de mistura rápida ( $T_{mr}$ )	5 s
Gradiente na mistura rápida ( $G_{mr}$ )	$1000 \text{ s}^{-1}$
Tempo de floculação ( $T_f$ )	30 min
Gradiente de floculação ( $G_f$ )	$15 \text{ s}^{-1}$
Velocidade de sedimentação ( $V_s$ )	$0,5 \text{ cm min}^{-1}$

Tabela 2 - Concentração de COD nas frações de diferentes massas molares das SH, sem fracionamento (total) e após fracionamento em AH e AF

Frações	COD ( $\text{mg C L}^{-1}$ )		
	Total	AF	AH
Filtrada em $0,45 \mu\text{m}$	320,7	44,9	275,8
Filtrada em $0,45 \mu\text{m}$ e $> 100 \text{ kDa}$	245,3	19,6	225,7
30 a $100 \text{ kDa}$	38,22	27,87	10,35
$< 30 \text{ kDa}$	18,97	16,71	2,26

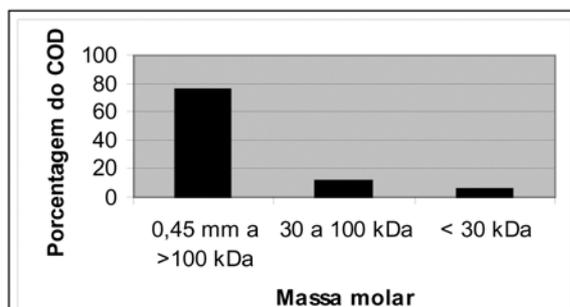


Figura 1 - Porcentagem do COD em relação a cada fração de diferente massa molar das SH

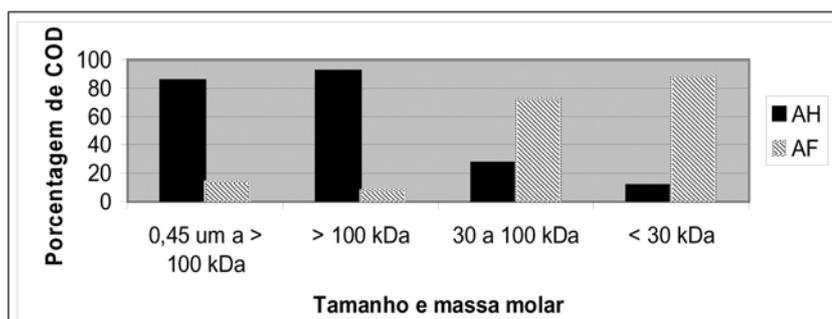


Figura 2 - Porcentagem de COD nas frações de diferentes massas molares em relação a AH e AF

de grupos oxigenados teriam maior força de atração entre as moléculas formando desta forma agregados maiores.

Burba et al. (1995) e Rocha et al. (1999) estudaram substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas do rio Rhur na Alemanha e do Rio Negro no Brasil, respectivamente. Após separação das SHA em diferentes massas molares, utilizando um sistema seqüencial de ultrafiltração, os autores verificaram que a maior quantidade das SHA possuía massa molar entre 10 e 100 kDa. Geralmente cerca de 90 % das SHA são constituídas de ácidos

fulvicos aquáticos (AFA) e apenas 10% correspondem aos ácidos húmicos aquáticos (AHA) (Malcom, 1985). Relacionando esses dados com os apresentados na Figura 2 observa-se que, como nas SHA, as frações com massa molar menor do que 100 kDa apresentaram maior concentração de AF do que AH.

### Diagramas de coagulação

As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam diagramas de coagulação representativos para as águas de estudo preparadas com

as frações de diferentes massas molares (0, 45  $\mu\text{m}$  a . 100 kDa, >100 kDa, 30 a 100 kDa e <30 kDa), para  $V_s=0,5 \text{ cm min}^{-1}$ .

As SH são moléculas carregadas negativamente e podem ser removidas por dois mecanismos utilizando-se sulfato de alumínio como coagulante. Em uma região de baixo pH (4 a 5,5), as SH podem interagir com as cargas positivas do coagulante e formar um precipitado alumínio-humato. Em regiões de pH mais alto (6 a 8) as moléculas podem ser adsorvidas pelo hidróxido de alumínio formado em excesso e precipitarem.

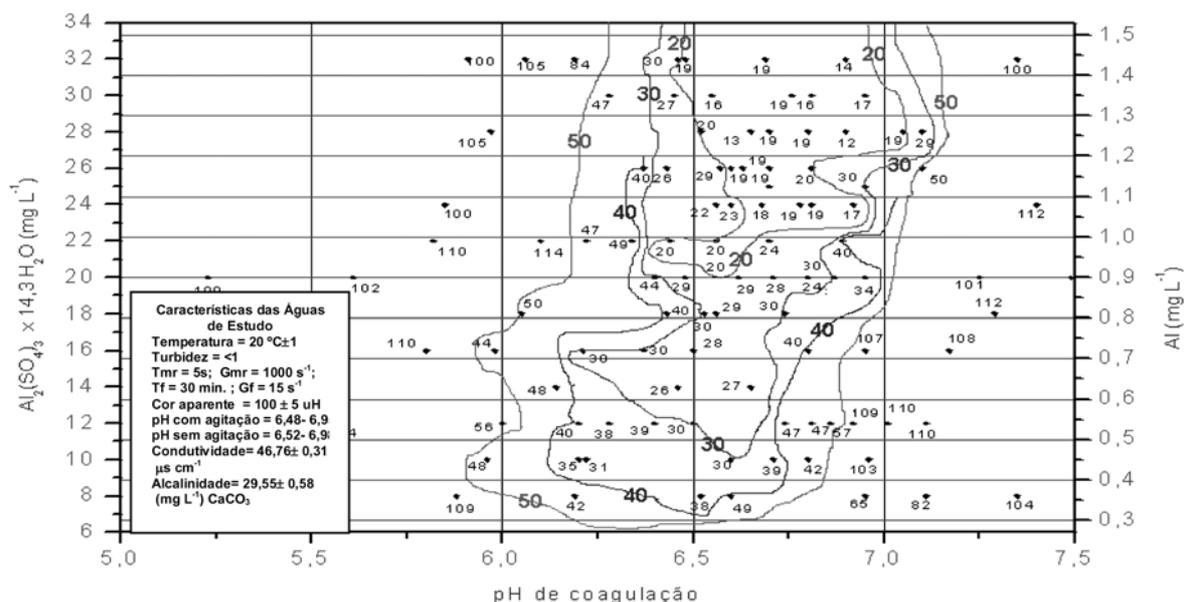


Figura 3 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração de SH filtrada em membrana 0,45  $\mu\text{m}$  ( $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ )

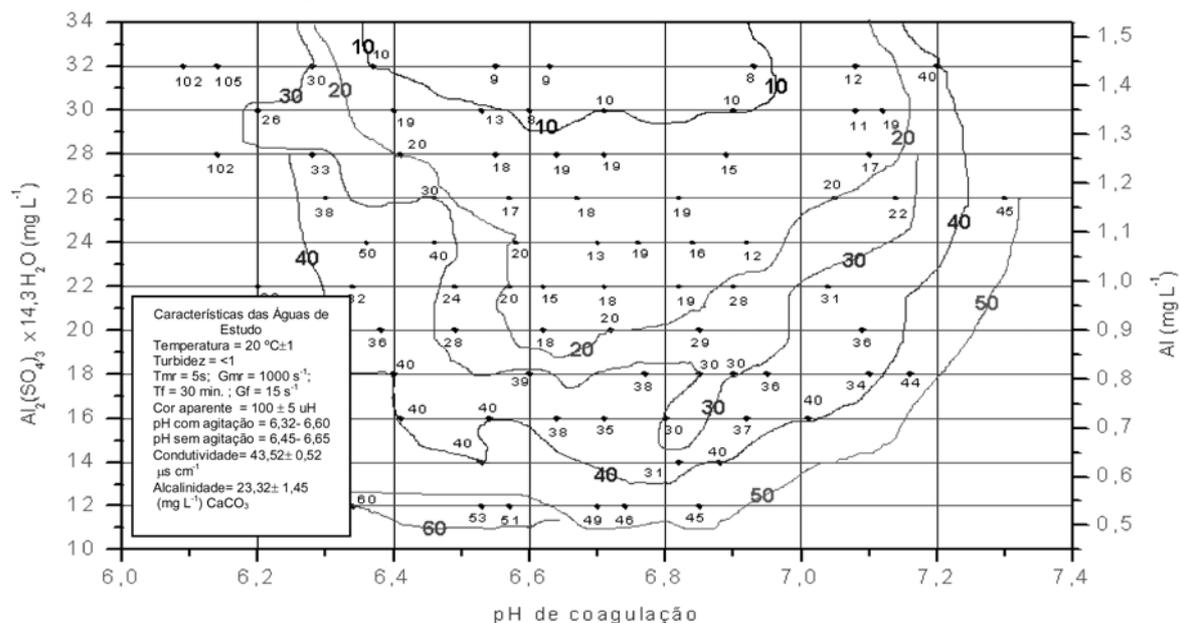
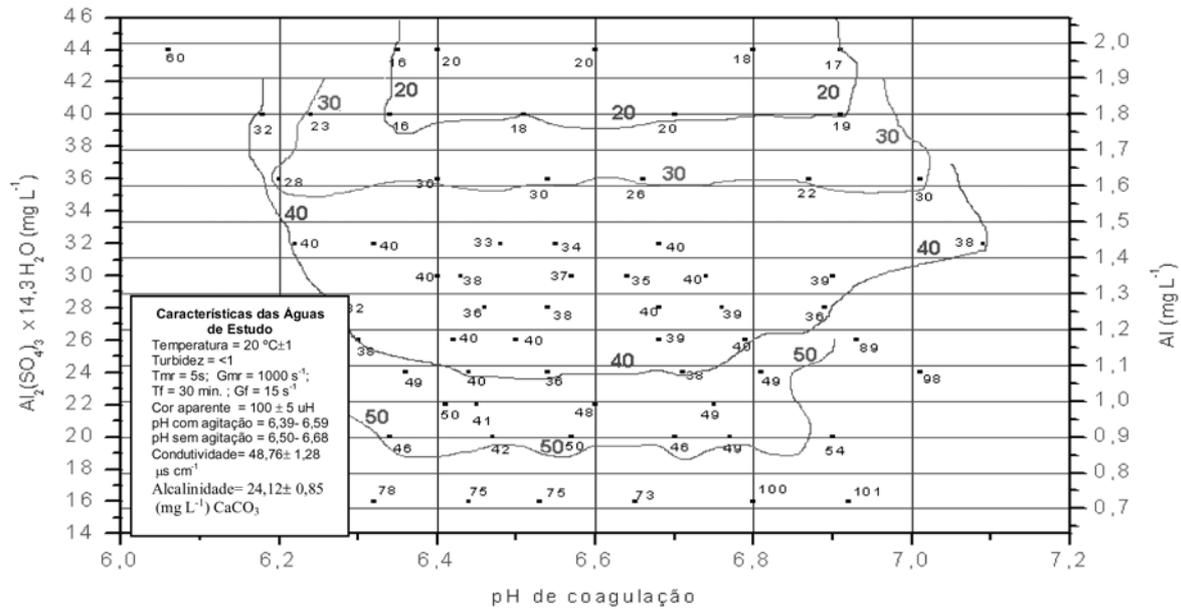
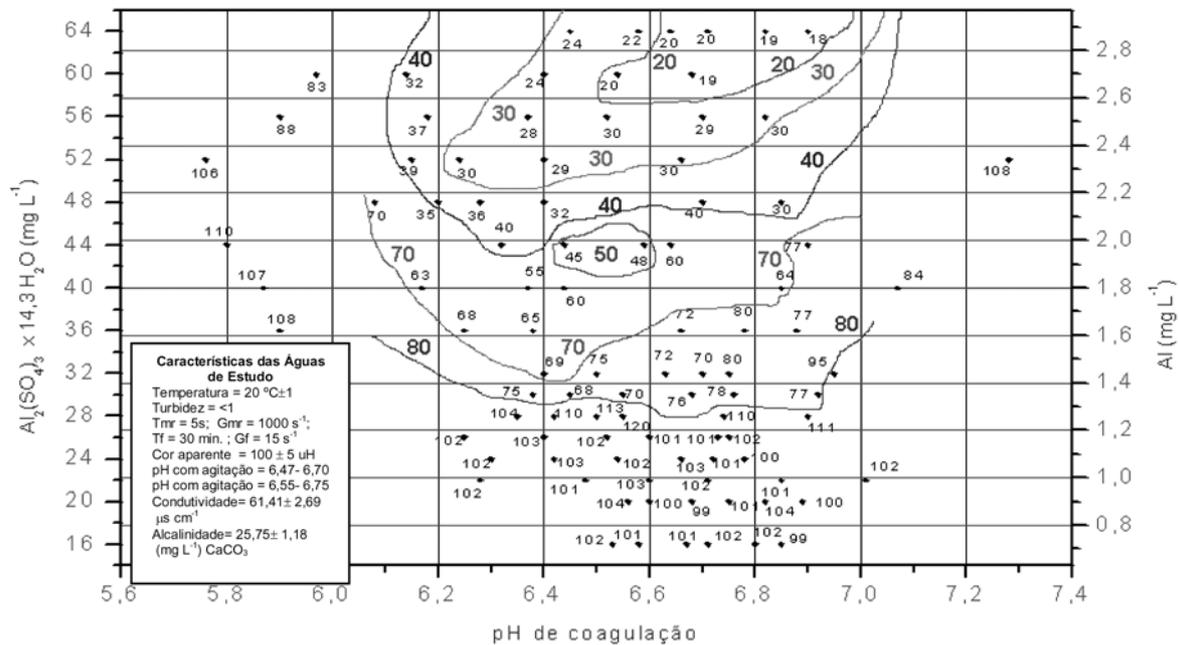


Figura 4 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH), em função da dosagem de coagulante, versus pH de coagulação para a água preparada com a fração filtrada em 0,45  $\mu\text{m}$  e > 100 kDa ( $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ )



**Figura 5 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração 30 a 100 kDa ( $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ )**



**Figura 6 - Curvas com valores de cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a água preparada com a fração < 30 kDa ( $V_s = 0,5 \text{ cm min}^{-1}$ )**

Empiricamente é provado que quando se trabalha com água que possua cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal é menor (5,0 a 6,0) do que quando se tem uma água com turbidez alta (7,0 a 8,2), utilizando-se sulfato de alumínio como coagulante (Amirtharajah, 1989).

Por meio dos resultados apresentados nas Figuras 3, 4, 5 e 6 observa-se que independente da dosagem de coagulante, a melhor faixa de pH de remoção da cor

aparente ficou entre 6,0 e 7,0. Verifica-se que nesta região o mecanismo que impere é o de varredura, como proposto por Amirtharajah (1989). Nota-se nos diagramas de coagulação que a melhor região de remoção situou-se na faixa de pH entre 6 a 7, independente da massa molar. Para a água de estudo preparada com a fração de maior massa molar (0,45  $\mu\text{m}$  a >100 kDa), observou-se que as dosagens de coagulante utilizadas fo-

ram iguais às empregadas para a água preparada contendo todas as frações juntas (filtrada em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ ). Este fato está de acordo com os resultados obtidos de COD, o qual mostrou que cerca de 75 % do material filtrado pela membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  é formado por moléculas com massa molar maior que 100 kDa. Entretanto, apesar dos valores das dosagens do coagulante utilizado terem sido iguais para essas duas águas,

pode ser observado nos seus respectivos diagramas de coagulação (Figuras 3 e 4) que a massa molar teve influência nas curvas de cor aparente remanescente. Para a água preparada com moléculas de massa molar maiores que 100 kDa, foram obtidas curvas de cor aparente remanescente menores. Comparando-se os valores das dosagens de coagulante necessárias para a obtenção das curvas de cor aparente remanescente menor ou igual a 20 uH, verifica-se novamente a influência da massa molar. Enquanto para a água preparada com a fração de maior massa molar (0,45  $\mu\text{m}$  a >100 kDa) foi necessária uma dosagem de 20 mg L<sup>-1</sup> para a obtenção de valores de cor remanescente menores ou iguais a 20 uH (Figura 3), para a água preparada com a fração de menor massa (< 30 kDa) foi necessária uma dosagem de coagulante igual a 60 mg L<sup>-1</sup> (Figura 6).

Relacionando esses resultados com os valores da porcentagem de AH e AF em cada fração, verifica-se que as águas de estudo preparadas com as frações de menor massa molar (30 a 100 kDa e <30 kDa), que possuem maior concentração de AF, necessitaram de uma maior dosagem de coagulante para que a coagulação, floculação e sedimentação resultassem eficientes.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, verificou-se que:

a) Substâncias húmicas de diferentes massas molares e diferentes porcentagens de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos presentes, demonstram comportamento diferenciado nos diagramas de coagulação.

b) Quanto menor a massa molecular das moléculas de substâncias húmicas, maiores foram as quantidades de ácidos fúlvicos;

c) Quanto maior foi a porcentagem de ácidos fúlvicos presente nas frações de substâncias húmicas de diferentes massas molares, empregadas para preparar a água, maior foi a dificuldade de sua remoção.

d) Somente com um estudo experimental similar ao realizado é possível estabelecer as condições de coagulação que conduzem à eficiência desejada.

Estes resultados foram importantes para melhorar o entendimento a respeito da remoção de cor de águas, o que hoje torna-se muito relevante. Pelo trabalho realizado, recomenda-se que jamais sejam

extrapoladas as condições de coagulação de águas provenientes de fontes diferentes, mesmo que apresentem valores da mesma ordem de grandeza de cor verdadeira.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor e auxílio à pesquisa ao segundo autor.

## REFERÊNCIAS

- AIKEN, G. R. *Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances*. In: HUMIC SUBSTANCES IN SOIL, SEDIMENT AND WATER: GEOCHEMISTRY, ISOLATION AND CHARACTERIZATION. 1ed. New York. Ed. John Wiley & Sons. p. 363- 385.1985.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4. ed. 270p. 1990.
- AMITHARAJAH, A. *The mechanisms of coagulation*. In: TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS DE BASTECIMENTO, São Carlos, 20p. 1989.
- AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. *Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation. Water quality and treatment*. 1 ed. Toronto. Ed. McGraw-Hill. 220p. 1990.
- BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B, Ya.. *On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration*. Fresenius J. Anal. Chem. v., 351, p.72-82, 1995.
- CHOUDHRY, G. G. *Humic substances: structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals*. 1ed. New York Ed. Gordon and Breach Science. 154p. 1995.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. 1ed. São Carlos. Ed. Rima, 237p. 2002.
- DUARTE, M. B. O.; SANTOS, E. P. H.; DUARTE, A. P. *Comparacion between diafiltration and concentration operation modes for the determination of permeation coefficients of humic substances through ultrafiltration membranes*. Anal. Chim. Acta., v.442, p.155-164, 2001.
- EDWARDS, G. A.; AMIRTHARAJAH, A. *Removing color caused by humic acid*. JAWWA, v. 77, n. 3, p. 50 – 57, March, 1985
- GARCIA, D.; CEGARRA, J. ABAD, M. A *comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals*. Fuel Proc. Technol., v.48, p.51-60, 1986.
- HAYES, M. H. B. et al. *Humic substances II: in search of structure*. 1ed. Chichester. Ed. John Wiley, 250p. 1986.
- KIM, S. H.; MOON, B. H.; LEE, H. I. *Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation*. Microchemical Journal. v.68, p. 197-203, 2001.

ROCHA, J. C et al. *Multi-method study on aquatic humic substances from the "Rio Negro" Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents*. J. Braz. Chem. Soc., v. 10, p. 169-175, 1999.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. *Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina*. Quim. Nova, v.23, p.472-476, 2000.

Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. New York, APHA, AWWA, APWPCF. CD ROM. 1998.

SWIFT, R. S. *Fractionation of soil humic substances*. In: HUMIC SUBSTANCES IN SOIL, SEDIMENT AND WATER: GEOCHEMISTRY, ISOLATION AND CHARACTERIZATION. 1ed. New York. Ed. John Wiley & Sons, p. 387-408. 1985.

WERSHAW, R. L.; AIKEN, G. R. *Molecular size and weight measurements of humic substance* In: HUMIC SUBSTANCES IN SOIL, SEDIMENT AND WATER: GEOCHEMISTRY, ISOLATION AND CHARACTERIZATION. 1ed. New York. Ed. John Wiley & Sons, p. 410-434. 1985.

### Endereço para correspondência:

**Luiz Di Bernardo**  
**Escola de Engenharia de São Carlos - USP**  
**Departamento de Hidráulica e Saneamento**  
**Av. Trabalhador São-carlense, 400**  
**13566-590 São Carlos - SP - Brasil**  
**Tel: (16) 3273-9528**  
**E-mail: bernardo@sc.usp.br**