

INFLUENCIA DEL USO DE ACOMPLEJANTES EN EL BAÑO DE CURTIDO SOBRE LA CALIDAD FINAL DEL CUERO

Hansel Miguel Córdova Bravo^{a*}, Rocío Vargas Parker^b, Lena Téllez Monzón^a,
Mary Flor Cesare Coral^a, Ricardo Becker^c, Lizardo Visitación Figueroa^a

RESUMEN

Es conocido que la industria de curtiembre produce grandes cantidades de lodos residuales que contienen cromo (III), que ocasiona serios impactos al medio ambiente. Las sales de cromo son los químicos más usados en estos procesos; sin embargo, el 60%-80% de estas sales reaccionan con la piel. Aproximadamente el 20%-40% de cromo restante se pierde con el agua residual. El objetivo de este trabajo es reducir la emisión del cromo al ambiente proveniente del proceso de curtido mediante el uso de complejantes y alcalinizantes de cromo en este proceso, sin alteración de la calidad del producto final, que cumpla con los requisitos mínimos para el cuero al "wet blue", de acuerdo a la NBR 13525:2005. El análisis de la calidad del cuero se determinó en función al porcentaje en cuero de: óxido de cromo, sustancia dérmica, materias solubles en diclorometano, pH y la prueba de ebullición. Se determinó que el uso de agentes complejantes y alcalinizantes incrementan la capacidad de absorción del cromo en el cuero de 58,5 hasta 98,1%; la calidad del cuero al "wet blue" final cumple con los requisitos solicitados para este material. Asimismo, el uso de estos productos reduce la demanda de sal de cromo de 8 a 5% disminuyendo la concentración de cromo total en el efluente de 2000 hasta 100 mg/L, obteniendo un agua residual que requeriría una menor inversión en el costo de su tratamiento.

Palabras clave: Curtido, complejantes, cromo, calidad del cuero, wet blue.

ABSTRACT

The tanning industry discards large amounts of sludge with chromium (III), which impacts in the environmental. Chromium salts are most commonly used chemicals in tanning; however, approximately 20 to 40% chromium is lost in the sludge. The main objective of this study is to reduce the chrome emission to the environment from tanning process by using basification and complexing of chromium, also obtain a final product that comply with the minimum requirements for wet blue leather NBR 13525:2005. The leather quality was established by the percentage in leather of: chromium oxide, dermal substance, dichloromethane solubility, pH and the boiling test. It was determined that the use of complexing agents and basifying increases the absorption capacity of the chromium in the leather from 58.5 to 98.1%; the quality of final wet blue leather is according to the requirements established for this kind of material. Also, the use of these products reduces the chromium salt requirement from 8 to 5% and decrease the total chromium in the effluent from 2000 to 100 mg/L, which means that the cost to treat the residual water will be much lower.

Key words: Tanning, complexing, chromium, leather quality, wet blue.

^a Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental del Departamento Académico de Química de la Facultad de Ciencias de la UNALM Lima - Perú

* hansel_cordova@yahoo.co

^b Helianthus SAC, Laboratorio de desarrollo e investigación Curtiembre, Av. Guardia Civil #314 Chorrillos - Lima - Perú, helianthus@speedy.com.pe, rvargparj@yahoo.com, Tlf.: 2516000

^c Tanquímica, Rua Genebra 344 - Barrio Canudos, Cep 93542 290 - Novo Hamburgo - RS - Brasil, www.tanquimica.com.br, ricardo@tanquimica.com.br

INTRODUCCIÓN

El curtido tiene la función de estabilizar de forma irreversible la piel e involucra las operaciones de desengrase, purgado, desengrasado, piquelado y curtido propiamente dicho. Al término de este proceso, la piel convertida en tripa es conocida como *wet blue* y posee ciertas características tales como: Estabilidad frente a la degradación enzimática y aumento de la resistencia frente a productos químicos; aumento de la temperatura de encogimiento y de la estabilidad en agua caliente; disminución o anulación de la capacidad de hinchamiento; aumento de las propiedades de resistencia; disminución de la densidad por el aislamiento de las fibras; disminución de la deformabilidad; disminución del encogimiento en volumen, superficie y grosor; aumento de la porosidad de las fibras de colágeno¹.

Existen agentes curtientes orgánicos como extractos vegetales, aldehídos, quinonas, parafinas sulfocloradas, resinas, curtientes inorgánicos oleosos, e inorgánicos como las sales de cromo, zirconio, aluminio, silicio, titanio, hierro y polifosfatos². Las moléculas de los agentes curtientes deben ser capaces no solamente de combinarse con uno de los grupos funcionales de la proteína de la piel, sino por lo menos a dos de ellos que pertenezcan a distintas cadenas, ya que de acuerdo al tipo de curtiente se puede pensar en enlaces electrovalentes, covalentes, coordinados y puente de hidrógeno, por uniones bipolares³. Para el caso de sales de cromo, el cromo y el colágeno forman varios tipos de enlace; sin embargo, la gran estabilidad térmica proporcionada por la curtición al cromo a la estructura del colágeno es debida a la formación de enlaces de coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos ionizados de las cadenas laterales de dos cadenas proteicas próximas⁴.

Las sales de cromo son usadas como agentes curtientes, debido a que brindan al cuero una gran estabilidad hidrotérmica, además de propiedades físicas-mecánicas que lo hacen utilizable en diversos productos como calzados, artefactos, ropa, entre otros⁵.

El curtido es dirigido de tal modo que al inicio del proceso la penetración del cromo en la piel sea rápida, es decir que el cromo y la piel no reaccionen inmediatamente (baja reactividad de las sales de cromo con la fibra del colágeno); esto se logra disminuyendo el pH al inicio del proceso. Durante el proceso, cuando el cromo atravesó completamente la piel, el pH puede ser aumentado para modificar la reactividad de las sales de cromo, iniciándose la basificación, provocando el curtido de la piel^{2,5,6}.

Cuando el pH aumenta durante la curtición, un mayor número de iones OH⁻ penetra en el complejo y la reactividad de la proteína se incrementa y tiene lugar la reacción de curtición. Al término de la basificación, la basicidad del complejo es alta y los iones SO₄²⁻ de la sal básica de cromo son parcialmente desplazados del complejo al igual que otros iones enmascarantes presentes, a medida que la proteína aumenta su afinidad por los complejos de cromo^{2,3}.

Los principales factores que regulan la curtición al cromo son⁴: Características de la piel piquelada; la penetración del cromo depende del espacio interfibrilar; el empleo de complejantes permite una mayor fijación a valores de pH más altos, permitiendo que se formen más grupos -COO⁻. La adición de sales neutras mantiene la piel deshinchada y facilita la penetración. El tamaño de complejos depende de la basicidad, oxalación, enmascaramiento y efectos de sales neutras; a mayor tamaño de los complejos de cromo no habrá una buena penetración. El cromo fijado en la piel depende de la oferta de cromo y de su basicidad; al aumentar la oferta de cromo va disminuyendo el pH, con lo que se desionizan los grupos carboxílicos y se reduce la fijación. El incremento de la temperatura aumenta la velocidad de difusión y también la velocidad de reacción, logrando mayores agotamientos, obteniéndose un cuero más lleno y más blando. El enmascaramiento del complejo de cromo permite obtener

cueros de flor más fina, más llenos, más suaves, y con menor capacidad de reacción con los compuestos aniónicos, producto de la mejor distribución del cromo y de la mejor penetración de las grasas.

PARTE EXPERIMENTAL

La investigación se realizó en los Laboratorio del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la UNALM y en los laboratorios del Departamento y en la Planta Piloto de la Empresa Helianthus SAC.

Materias primas e insumos

Para la realización de los procesos de curtido se utilizó agua potable, sal comercial, bicarbonato de sodio y, ácido fórmico grado reactivo de la marca BASF al 85%; sal de sulfato de cromo (III), cromo 33 de la marca LIDER, Tanplex FLA, Tanplex SS, Tanplex CR II, Neutran BMR proporcionados por TANQUÍMICA.

Análisis del uso de complejantes y basificantes de cromo

Se realizó cinco procesos de curtido: El proceso Tradicional (T) simula las condiciones de curtido promedio de las curtiembres en Perú; los procesos alternativos AI, AII, AIII y AIV utilizan agentes acomplejantes y basificantes para reducir la oferta de cromo (III) en el baño de curtido, como se describe en la tabla 1:

Tabla 1. Materias primas utilizadas en los diferentes procesos de curtido

Materia Prima	Unidad	Proceso tradicional	Proceso AI	Proceso AII	Proceso AIII	Proceso AIV
Masa	kg	240	220	2,1	9,70	2,94
Agua	kg	200,00	88,00	2,10	3,88	2,94
Sal	kg	17,00	8,80	0,084	0,388	0,176
Tanplex FLA	kg		2,20	0,021	0,097	0,0294
Ácido fórmico	kg	6,50	1,10	0,0168	0,0291	0,0147
Tanplex SS	kg		1,21	0,0116	0,0485	0,0147
Cromo 33	kg	9,60	6,60	0,063	0,2425	0,0735
Cromo 33	kg	9,60	5,50	0,0525	0,2425	0,0735
Bicarbonato de sodio	kg	3,380				
Tanplex CR II	kg		0,880	0,0126	0,0388	0,0176
Neutran BMR	kg		0,44	0,0063	0,0145	0,0044

Tanplex FLA: Complejante de calcio libre de nitrógeno. Utilizado para la descalcificación, actuando en el desecale y parte del piquelado. Reemplaza al ácido fórmico y no interviene en el proceso de acomplejamiento.

Tanplex SS: Sales y ácidos orgánicos acomplejantes de cromo. Utilizado para procesos curtidos al cromo; hace posible su efecto durante todo el proceso de curtido garantizando una acción del complejante prolongada y efectiva. El uso del Tanplex SS favorece la distribución estratificada del cromo y mejora el agotamiento del baño.

Cromo 33: Sal de sulfato de cromo al 25,5 %.

Tanplex CR II: Mezcla sinérgica de sustancias complejantes de cromo. Mejora la distribución del cromo y la uniformidad del relleno del *wet blue*. El uso del Tanplex CR II da como resultado una basificación lenta y uniforme. Una ventaja de este producto es que su uso puede reducir la demanda de cromo.

Neutran BMR: Óxido de magnesio. Debido a su baja solubilidad en agua proporciona una basificación lenta y segura evitando picos de pH. Además, permite una fijación lenta del cromo evitando variaciones significativas de concentraciones de cromo.

Métodos de control

Para la evaluación de la calidad del cuero se realizó ensayos físico-químicos y físico-mecánicos por triplicado mediante los siguientes métodos de control:

- Preparación de muestras NTP ISO 4044-2008
- Materias volátiles NTP-ISO 4684-2007,
- Contenido de óxido de cromo en el cuero NTP ISO 5398-1:2008,
- Materias solubles en diclorometano NTP ISO 4048:2008,
- Sustancia dérmica NTP 291.011:1970,
- pH e índice diferencial NTP ISO 4045-2008,
- Prueba de ebullición recomendado por el Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles, 2013⁷, donde se define a la temperatura de encogimiento como “aquella temperatura a la cual el cuero inicia su contracción o encogimiento cuando es sumergido en agua a temperatura de ebullición”.

Análisis de la eficiencia del uso de complejantes basificantes de cromo

El análisis de la eficiencia del uso de complejantes y basificantes de cromo fue determinado en base a la reducción de la concentración del cromo total en el efluente del proceso de curtido, medido por el Alkaline Hypobromite Oxidation Method (Method HACH 8024), Adaptado del Standard Method 3500-Cr D for wastewater⁸:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la calidad del cuero

Concentración de óxido de cromo en el cuero al *wet blue*

La calidad del cuero depende principalmente de la cantidad y homogeneidad del cromo fijado en el colágeno de la piel. El cuero al estado *wet blue* debe tener un mínimo de 3,5 % de óxido de cromo sobre el peso seco^{5, 9, 10}. En la tabla 2, se reporta los valores obtenidos para el parámetro en mención; donde se observa que el contenido de óxido de cromo de los ensayos realizados supera el mínimo sugerido para todos los casos.

Al evaluar el test de Tukey se determinó estadísticamente, que el proceso T fue significativo con respecto a los demás procesos evaluados ($p < 0,05$). Asimismo, se identificó que los procesos AI, AII, AIII y AIV no fueron significativos ($p > 0,05$) entre sí. Esto se debe a que la mayor oferta de cromo en el baño influye en el contenido de cromo del cuero.

Porcentaje de materias solubles en diclorometano

Es el porcentaje de sustancias grasas que se encuentra en el cuero; al estado *wet blue* debe tener un máximo de 0,50 %^{10,11} sobre peso seco; sin embargo, este valor va a depender de la solicitud del cliente. En la tabla 3, se muestra los valores obtenidos para este parámetro; el proceso tradicional y el AIII superan el valor requerido por la norma; esto depende de procesos anteriores como el remojo y pelambre. Se identifica que los demás procesos cumplen con las recomendaciones sobre la calidad para este parámetro.

Tabla 2: Concentración de óxido de cromo en cuero obtenido en los diferentes procesos ensayados.

Proceso	Óxido de cromo (%)	Óxido de cromo* Promedio (%)	Desviación Estándar
T	3,98 4,14 4,06	4,06	0,08
AI	3,64 3,69	3,66	0,04
AII	3,59 3,60	3,59	0,01
AIII	3,54 3,49	3,52	0,04
AIV	3,61 3,59	3,60	0,01

(*): Los análisis fueron realizados sobre base seca.

Tabla 3: Porcentaje de materias solubles en diclorometano sobre el cuero obtenido en los diferentes procesos ensayados.

Proceso	Materia soluble en diclorometano (%)	Materia soluble en diclorometano* Promedio (%)	Desviación Estándar
T	1,02 0,95 0,71	0,89	0,16258
AI	0,22 0,24	0,23	0,01414
AII	0,19 0,19	0,19	0,00000
AIII	3,23 3,64	3,43	0,28991
AIV	0,27 0,26	0,27	0,00707

(*): Los análisis fueron realizados sobre base seca.

Al evaluar el test de Tukey se determinó estadísticamente, que el Proceso T y el AIII fueron significativos con respecto a los demás procesos evaluados ($p < 0,05$) y entre éstos. Asimismo, se identificó que los procesos AI, AII, y AIV no fueron significativos ($p > 0,05$) entre sí. Esto se debe a características propias de la piel utilizada en el proceso de curtido, los procesos de remojo y pelambre influyen sobre este parámetro.

Contenido de sustancia dérmica

El contenido de sustancia dérmica, no debería ser inferior al 60,00 % sobre el peso seco¹⁰. Como se puede observar, en tabla 4, el contenido de sustancia dérmica para los procesos desarrollados cumple con las recomendaciones establecidas.

Tabla 4: Cantidad de sustancia dérmica en cuero obtenido en los diferentes procesos ensayados.

Proceso	Sustancia dérmica (%)	Sustancia dérmica* Promedio (%)	Desviación Estándar
T	76,78 75,71 80,22	77,57	2,35650
AI	73,17 72,73	72,95	0,31113
AII	72,76 71,17	71,96	1,12430
AIII	83,12 83,24	83,18	0,08485
AIV	67,37 68,12	67,75	0,53033

(*): Los análisis fueron realizados sobre base seca.

Al evaluar el test de Tukey se determinó, estadísticamente, que el proceso AIII fue significativo con respecto a los demás procesos evaluados ($p < 0,05$). Asimismo, se identificó que los Procesos T, AI, AII y AIV no fueron significativos ($p > 0,05$) entre sí. Esto no se debe al proceso de curtido, por el contrario depende de los tratamientos preliminares a la piel, tales como el remojo y pelambre.

Prueba de ebullición

En las pruebas realizadas a los procesos T, AI, AII, AIII y AIV a temperatura de ebullición del agua por un periodo de 1 minuto. Se puede observar que el área del cuero original no es distinta al contorno dibujado sobre el papel, por lo que la temperatura de encogimiento es mayor a la temperatura de ebullición del agua. El cuero se contrae a temperatura de ebullición del agua, cuando contiene valores de inferiores del 3,30 % del contenido de óxido de cromo⁷.

Valor de pH e índice diferencial

El pH del extracto acuoso no debe ser inferior a 3,50; en la tabla 5 se observa que los valores obtenidos en los procesos desarrollados cumplen con el valor mínimo recomendado. Asimismo, se recomienda determinar el índice diferencial cuando el pH es menor a 3,50 o mayores a 10,00 y sirve para detectar la presencia de una base o ácido libre fuerte (muy ionizado). Si el índice diferencial está comprendido entre 0,70 y 1,00, la solución contiene un ácido libre o base libre fuertes¹⁰. En este caso el proceso T es el único que tiene pH menor a 3,5, por lo que en la tabla 6 se muestra los valores de índice diferencial para el proceso tradicional, donde se identifica que no contiene un ácido o base libre fuertes.

Tabla 5: Determinación de pH.

Proceso	pH (Unidad de pH)	pH Promedio (Unidad de pH)	Desviación Estándar
T	3,37 3,48 3,49	3,45	0,07
AI	4,45 4,46	4,46	0,01
AII	4,58 4,57	4,58	0,01
AIII	4,11 4,12	4,12	0,01
AIV	4,52 4,53	4,53	0,01

Tabla 6: Determinación de índice diferencial.

Proceso	Índice diferencial (Unidad de pH)	Índice diferencial Promedio (Unidad de pH)	Desviación Estándar
Proceso Tradicional	0,43 0,37 0,37	0,39	0,03

Al evaluar el test de Tukey se determinó, estadísticamente, que el proceso T fue significativo con respecto a los demás procesos desarrollados ($p < 0,05$); el proceso AI es significativo con el proceso AIII; el proceso AII es significativo con el AIII y el AIII es significativo con todos los procesos. El uso del ácido fórmico en el proceso tradicional y de los basificantes en diferentes proporciones influye en el pH del cuero.

Como se observa en la figura 1, diagrama de cajas y bigotes, el proceso T presenta mayores contenidos de óxido de cromo en cuero con respecto a los procesos alternativos; el proceso AIII, por el contrario, presenta valores mínimos. Con respecto al contenido de sustancia dérmica, el mayor valor fue obtenido por el proceso AIII, siendo el proceso AIV el que presenta valores mínimos. El contenido de materias solubles en diclorometano presentó mayores valores para el tratamiento AIII y valores mínimos para los procesos AI, AII y AIV. Se obtuvo valores mayores para los procesos AI, AII, AIV y valores mínimos para el proceso T.

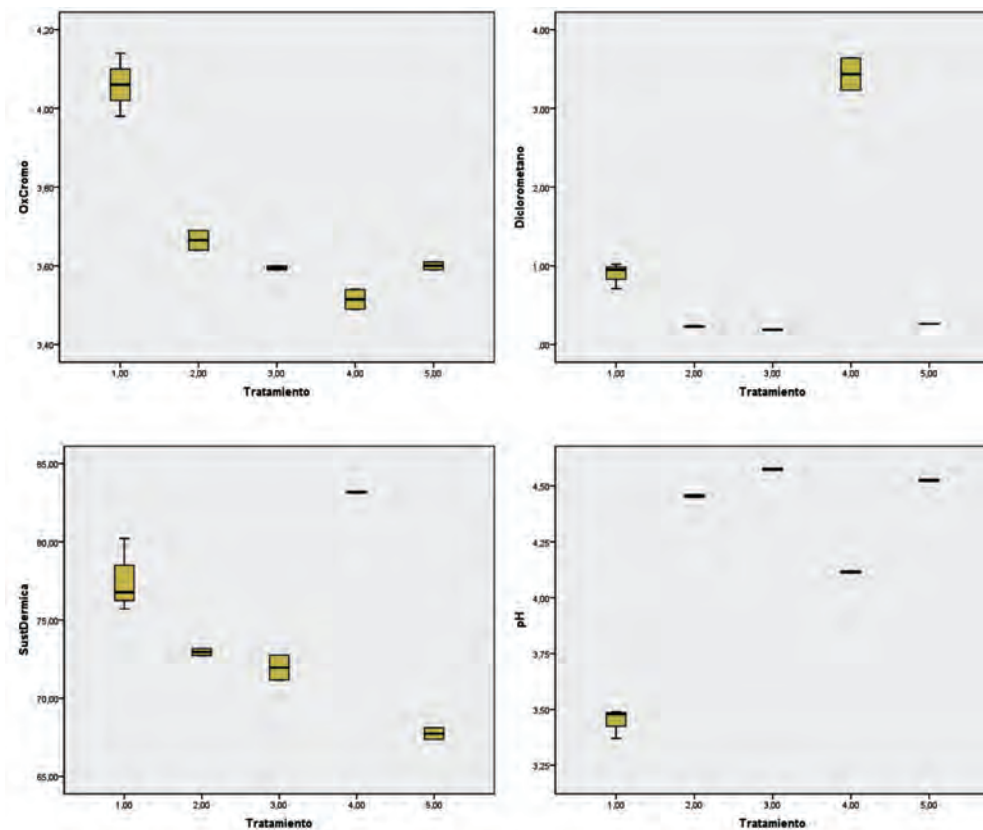


Figura 01. Diagramas de Cajas de los parámetros de calidad del cuero al estado wet blue para los tratamientos T (1.0), AI (2.0), AII (3.0), AIII(4.0), AIV(5.0) evaluado en función del óxido de cromo, sustancia dérmica, solubles en diclorometano y pH

Análisis de la eficiencia del uso de complejantes y basificantes de cromo

En la tabla 7 se reporta el análisis de la eficiencia del uso de complejantes y basificantes de cromo. Esta eficiencia, fue en función al cromo absorbido por la piel y el disponible. Se observó que el uso de complejantes y basificantes de cromo en el proceso de curtido mejora la calidad del efluente de este proceso, con respecto al parámetro de cromo total; esto debido al agotamiento del cromo en el baño, ya que el uso de complejantes y basificantes permite mejorar el agotamiento del cromo en el baño y reducir la demanda de sales de cromo para el proceso de curtido.

Tabla 7: Análisis de la eficiencia del uso de complejantes y basificantes de cromo.

Proceso	Masa de cromo 33 25.5% (kg)	Volumen (L)	Inicial cromo total (mg/L)	Masa de cromo total en el baño (g)	Final cromo total (mg/L)	Volumen final del baño (L)	Masa de cromo total en el efluente final (g)	Eficiencia del uso de complejantes y basificantes de cromo (%)
T	19,2	200	6500	1300	2000	270,0	540,0	58,5
AI	12,1	88	9310	819,3	500,00	140,0	70,0	91,5
AII	0,115	2,1	3724	7,8	650,00	1,5	0,98	87,4
AIII	0,485	3,88	8464	32,8	200,00	3,0	0,6	98,1
AIV	0,147	2,94	3385	9,9	100,00	2,0	0,2	97,9

Como se observa en la tabla 8 de correlaciones entre los insumos químicos utilizados en el proceso de curtido, evaluados por el coeficientes de correlación de Pearson, existe buena correlación entre el porcentaje de cromo absorbido por la piel, los agentes acomplejantes y basificantes Tanplex FLA, SS, CRII, Neutran BMR ($p = 0,96; 0,93; 0,85; 0,64; 1,00; 0,20$). Por el contrario el uso de estos insumos químicos no tiene correlación con la calidad del cuero medido como cantidad de materia soluble y sustancia dérmica.

Tabla 8. Correlaciones de los principales insumos químicos utilizados y parámetros de calidad del cuero

Correlaciones	TanplexFLA	Tanplex SS	Tanplex CRII	Neutran BMR	% Cr abs	Materia Soluble diclorometano	Sustancia Dérmica
TanplexFLA	1,00	0,99	0,91	0,83	0,96	0,05	-0,27
Tanplex SS	0,99	1,00	0,91	0,87	0,93	-0,02	-0,30
Tanplex CRII	0,91	0,91	1,00	0,85	0,85	-0,19	-0,19
Neutran BMR	0,83	0,87	0,85	1,00	0,64	-0,24	-0,36
% Cr abs	0,96	0,93	0,85	0,64	1,00	0,20	-0,19
Materia Soluble diclorometano	0,05	-0,02	-0,19	-0,24	0,20	1,00	0,88
Sustancia Dérmica	-0,27	-0,30	-0,53	-0,36	-0,24	0,88	1,00

CONCLUSIONES

El uso de agentes acomplejantes incrementa el porcentaje de absorción del cromo en el cuero entre 58,5 y 98,1 % para los procesos evaluados

La calidad del cuero en el proceso T difiere significativamente de los procesos AI, AII, AIII y AIV; sin embargo, todos los procesos cumplen con los requisitos mínimos de calidad de cueros sugeridos.

El uso de agentes acomplejantes reduce la demanda de cromo en la solución de curtido inicial de 8 a 5% de sal de cromo, logrando mantener la calidad de cuero sugerida por la norma

técnica brasilera NBR 13525:2005; por lo tanto, la concentración del cromo en el agua residual final disminuye de 2000 a 100 mg/L, y el tratamiento de esta agua residual involucra un menor costo.

AGRADECIMIENTO

Se agradece al Fondo de Investigación y Desarrollo Para la Competitividad (FIDECOM) que a través de los Proyectos de Innovación Productiva para Empresas Individuales (PIPEI) por el Convenio N°022-FINCYT-FIDECOM-PIPEI-2012 entre la empresa HELIANTHUS S.A.C y el Centro de Investigación en Química Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) del Departamento Académico de Química de la UNALM financiaron la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Vargas, “Estudio de la elaboración de cuero a partir de la piel seca de Lisa (*Mugil cephalus*)”. Tesis para optar el título de Ingeniero Pesquero, Universidad Nacional Agraria La Molina, 2005.
2. R. Menezes de Moraes, “Aplicação de cálculos químicos no estudo de espécies de cromo relacionadas ao processo de curtimento de peles”. Mestrado profissional em tecnologia de materiais e Processos industriais, Universidade Feevale, 2011.
3. G. Huamaní, “Estudio técnico para la recuperación del sulfato de cromo III en la industria curtiembre del Perú”. Universidad Nacional del Callao. Informe Final de Investigación, 2011.
4. J. Morera, “Química técnica de curtición”. Editor Consorci Escola Técnica d'Igualada. Catalunya, España, 2002.
5. E. Gonçalves, “Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo”. Mestrado em Qualidade Ambiental, Universidade Feevale, 2007.
6. E. Hoinacki, “Peles e couros: origens, defeitos e industrialização”. Segunda edición. Porto Alegre, Brasil, 1989.
7. CPTS (Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles). “Guía técnica de producción más limpia para curtiembre”. Bolivia, 2003.
8. HACH Designation: HACH 8024 Alkaline Hypobromite Oxidation Method, Adaptado del Standard Method 3500-Cr D for wastewater, 2010.
9. W. Fuck, M. Gutterres, N. Marcílio and S. Bordingnon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2011; 28 (02): 221 – 228.
10. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), ABNT - NBR 13525:2005, Requisitos para aceitação do couro quanto à análise química, Brasil, 2005.
11. SENAI-RS (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Departamento Regional do Rio Grande do Sul), Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional, Porto Alegre - Brasil 2003.