

UMA BREVE REVISÃO SOBRE PROCESSOS DE CURTIMENTOS ALTERNATIVOS E CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DE CÁLCULOS QUÍMICOS NA PREVISÃO DE PROPRIEDADES DESSES SISTEMAS

Rejane Menezes de Morais Paiva¹
Fernando Dal Pont Morisso²

RESUMO

Este trabalho aborda alguns aspectos dos processos de curtimento alternativo, isto é, que não utilizam exclusivamente cromo. Genericamente, esses processos se utilizam de outros metais, combinações de metais e compostos orgânicos e, exclusivamente, compostos orgânicos. Dentre os metais utilizados em detrimento do cromo, apresentam-se o alumínio e o zircônio. Já os compostos orgânicos envolvidos com os processos de curtimento são aldeídos, oxazolidinas, taninos vegetais e sintéticos e polímeros, principalmente os acrílicos. Um parâmetro bastante utilizado para a verificação da propriedade curtente do sistema candidato é a temperatura de retração e, praticamente, baseando-se nesse parâmetro, descreve-se a capacidade maior ou menor de curtimento do sistema candidato. Além de apresentar alguns sistemas e resultados, é proposto que se utilize a abordagem computacional para explicação/previsão de propriedades de sistemas moleculares com potenciais propriedades curtentes, uma vez que essas rotinas efetivamente não são aplicadas a esses sistemas moleculares.

Palavras-chave: Curtimento Alternativo. Curtimento Orgânico. Cálculos Químicos.

ABSTRACT

This paper discusses some aspects of alternative tanning processes that do not exclusively use chrome. Generally these processes are used for other metals, combinations of metals and organic compounds and only organic compounds. Among the metals used instead of chromium, are aluminum and zirconium, among others. The organic compounds involved in the processes of tanning are aldehyde, oxazolidine, vegetable and synthetic tannins, and polymers, mainly acrylics. A parameter commonly used to verify the tanning property of the candidate system is the temperature of retraction and practically based on this parameter the more or less tanning ability of the system candidate is described. Besides presenting some systems and its results, is also proposed to use a computational approach to explanation / prediction of properties of molecular systems with potential tanning properties, since these routines are not effectively applied to these molecular systems.

Keywords: Alternative Tanning. Organic Tanning. Chemical Calculations.

¹ Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais na Universidade Feevale.

² Grupo de Pesquisa em Materiais (Universidade Feevale); e-mail: morisso@feevale.br.

INTRODUÇÃO

Peles animais são utilizadas desde a pré-história como proteção contra fatores climáticos e para o conforto dos indivíduos (MILLER, 1976). Não se sabe exatamente a época das primeiras transformações da pele em couro, no entanto é sabido que esses processos eram promovidos com elementos vegetais, isto é, diversas partes de plantas também diversas. Bem mais adiante, já durante a Revolução Industrial, vários procedimentos de curtimento, processos pelos quais a pele é transformada em couro, emergiram na Europa e na América do Norte e, essencialmente, utilizavam como elemento curtente alguns sais de cromo (HEIDEMANN, 1993). A partir daí, o desenvolvimento promovido pela contínua e crescente busca por melhor qualidade, por propriedades específicas e aplicações para a pele curtida levou o processo de curtimento que utiliza cromo como elemento curtente a tornar-se referência (MK, 2005). Assim, esse é o processo que observou os maiores desenvolvimentos tecnológicos e que, conseqüentemente, apresenta as melhores *performances*. Porém, esse é também o processo de curtimento que proporciona o impacto mais negativo do ponto de vista da saúde e do meio ambiente. Como exemplo, uma tonelada de pele salgada, no final do processo, gera em torno de 200 kg de couro, 250 kg de resíduo sólido curtido, 350 kg de resíduo sólido não curtido e 100 kg são perdidos como resíduo líquido (ALEXANDER et al., 1992).

Apesar dos problemas ecológicos que pode ocasionar quando não gerenciado adequadamente, há uma tendência mundial de predominância desse processo durante os próximos tempos, já que ainda não existe um processo de curtimento com produtos alternativos que confira as características encontradas no couro curtido pelo processo ao cromo, além das vantagens econômicas apresentadas.

No Brasil, a produção de couro foi iniciada com a chegada de imigrantes alemães, que realizavam atividades artesanais, dentre elas, o curtimento e o processamento da pele curtida. Naturalmente, no Rio Grande do Sul, encontraram farta oferta de matéria-prima e vasta demanda do produto processado dada a atividade agropecuária predominante na região. Assim, o processo de preparação do couro, inicialmente artesanal, foi ganhando proporção e hoje o Brasil ocupa posição de destaque entre os produtores mundiais de couros, com atividades em toda a cadeia produtiva. Essas atividades abrangem desde a criação do animal (oferta de matéria-prima), passam pela industrial auxiliar, como a fabricação de máquinas, equipamentos e insumos químicos, e convergem para a indústria de preparação e consumo do couro para processamento e a de produção de artefatos acabados. Cabe ainda mencionar que a indústria do couro brasileira, quando comparada com outros setores nacionais, é uma das que apresenta as maiores relações internacionais. O país ainda desfruta de uma vantagem significativa, dispõe de um dos maiores rebanhos comerciais do mundo, o que se traduz em grandes perspectivas de oferta de matéria-prima para o setor (GONÇALVES, 2007). Por outro lado, entre 2008 e 2009, o setor industrial mundial de processamento de couros experimentou uma retração, principalmente devido à queda de consumo mundial. Houve diminuição de produção e diminuição de divisas geradas pelo setor. No Brasil, a exportação de couros caiu, o que revela índices econômicos, embora ainda esse setor industrial contribua significativamente para a atividade econômica do país.

Ao mesmo tempo em que as oscilações de mercado ocorrem, vêm surgindo, de maneiras cada vez mais estabelecidas, demandas por couros curtidos livres de cromo. As exigências ambientais e de saúde e segurança estão em constante evolução, por força de legislações ou por consciência ambiental, e os requisitos dos consumidores pouco a pouco acompanham essa tendência em diversos segmentos da utilização de couros. Exemplo disso é que, em alguns países, para a fabricação de calçados infantis, não é permitido o uso de couro curtido ao cromo ou com outros metais pelo risco de contaminação (GERMANN, 1995). Assim, não somente o cromo, mas também outros metais com propriedades curtentes têm sido evitados, o que gera a necessidade de novos sistemas curtentes livres de metais.

Uma alternativa para estudos sobre sistemas curtentes, que não considera, empiricamente, as questões experimentais, é a abordagem computacional. Essa forma de lidar com a busca pela afirmação de dados ainda considerados propostas ou até mesmo previsões parece ser bem pouco explorada, haja vista o pequeno número de trabalhos encontrados na literatura.

Assim, este trabalho tem a intenção de realizar uma breve revisão sobre técnicas de curtimentos que não utilizam cromo como principal elemento curtente, de forma a colocar em evidência a expansão da aplicação desses sistemas e as propriedades dos couros obtidos através desses tipos de processamentos, bem como discutir, também de forma breve, a utilização de cálculos químicos na explicação de fenômenos e na previsão de comportamentos como alternativa para redução de custos com experimentação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho, foram consultados artigos e dissertações.

Os artigos foram selecionados a partir dos sítios de busca WEB OF SCIENCE (www.isiknowledge.com) e SCIELO (www.scielo.org) e foram obtidos por *download* direto do sítio ou por aquisição de cópia física do trabalho selecionado. Os exemplares das revistas para a realização de cópia física de artigos foram obtidos por empréstimo nas bibliotecas da Escola de Curtimento do SENAI - RS, no município de Estância Velha, e da empresa MK Química do Brasil, localizada no município de Portão.

Em função da concentração de trabalhos em dois periódicos básicos da área, a saber, *Journal of Society Leather Technician Chemists (JSLTC)* e *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, optou-se por não estabelecer data ou outro critério de inclusão/exclusão para os artigos e, assim, o critério de seleção dos trabalhos constituintes desta revisão foi a relevância atribuída pelos próprios autores. Outras fontes, em menor número, mas não menos relevantes, também foram utilizadas segundo o mesmo critério.

As dissertações de mestrado utilizadas como fonte foram obtidas no sítio de busca DOMÍNIO PÚBLICO (www.dominiopublico.gov.br), utilizando como parâmetros para o campo tipo de mídia, texto; para o campo categoria, teses e dissertações; e para a busca propriamente dita, palavras-chave encontradas no título do trabalho. Dessas fontes, a informação foi extraída diretamente ou buscou-se a referência original.

As palavras-chave utilizadas para as buscas foram *couro*, *curtimento*, *curtente*, *cálculo* e *computacional*, bem como suas aproximações e equivalentes na língua inglesa. Dessas buscas, foram selecionados mais de noventa artigos científicos e por volta de trinta teses e dissertações, dentre as quais, foram utilizadas somente três. Cabe salientar que a busca foi o mais abrangente possível, prevenindo-se alguma escassez de material diretamente associado aos temas abordados no trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cerca de 80 % dos curtimentos realizados em todo o mundo são à base de sais de cromo, outros cerca de 10 a 15 % são devidos aos curtimentos vegetais e uma porção menor, de 2 a 5 % é devida aos curtimentos por vias diferentes dessas, como glutaraldeído, oxazolidina, sulfato de tetrakis(hidroxi)metilfosfônio (*THPS*) e outros que não contêm cromo (BLC, 2009). Os últimos casos referem-se aos processos de curtimento isentos de metais, chamados *metal free* ou curtimentos orgânicos. A participação desses curtimentos vem crescendo devido à necessidade de atender a determinados requisitos estabelecidos pelo mercado, que impõem restrições à presença de metais.

Devido às exigências de mercado, têm sido estudados processos de curtimento isentos de cromo e de outros metais, promovendo inovações nos procedimentos e a utilização de novas substâncias ou combinações ainda não utilizadas. O propósito é realizar o curtimento com substâncias que promovam a estabilidade da proteína, para atender os requisitos de uso do couro, mas que, após o ciclo de vida do produto, permitam que ele seja facilmente reciclado ou biodegradado. Esses processos tendem a utilizar moléculas orgânicas, dando origem ao processo genericamente chamado *curtimento orgânico*.

Segundo Wolf et al. (2001), *curtimento orgânico* é o termo que indica que não há utilização de metais pesados e alumínio e que os únicos agentes curtentes que são aplicados são os taninos sintéticos, taninos vegetais, polímeros e aldeídos, juntamente com outros auxiliares. Esse termo vem

a substituir o que era chamado de processo “*metal free*”.

Os artefatos em couro demandam determinada resistência físico-mecânica, para suportar o desgaste, o esforço e a fadiga durante o uso. Existem normas específicas e parâmetros para caracterizar alguns tipos de couro, principalmente para calçados e estofamentos, determinados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Couros para outras finalidades encontram normalmente os parâmetros definidos entre cliente-fornecedor, conforme a finalidade do artigo a que se destinam: luvas finas, luvas de golfe, vestuário, equipamentos de segurança e outros tantos. É necessário dimensionar os processos de beneficiamento para atender a esses parâmetros, bem como executar ensaios de verificação. Os curtimentos baseados em taninos vegetais, por exemplo, poderiam ser aceitos sob o ponto de vista de isenção de cromo e outros metais, sendo apropriados a algumas aplicações, como a de calçados, mas, já frente à indústria automobilística, apresentam um limitante nas características do artigo obtido: a baixa solidez à luz, que proporciona alteração de cor mediante ação da luz solar ou radiação ultravioleta, o que reprova o material nesse parâmetro.

Devido a essa e outras dificuldades já apresentadas, procura-se desenvolver um tipo de curtimento que confira a estabilidade da pele tal como promove o curtimento ao cromo. O couro precisa ser imputrescível e apresentar as características de resistências físicas e propriedades químicas que permitam o seu processamento e sua transformação em um artefato durável.

O curtimento ao cromo conduz a vantagens, como a elevada estabilidade térmica das peças obtidas, que giram em, no mínimo, 100°C, a alta resistência mecânica, fazendo com que o couro apresente maior elasticidade, a solidez à luz, a versatilidade no emprego do material semiacabado e o estado de otimização do processo, que dura em torno de 10 a 12 horas, por motivos já mencionados. No entanto, o curtimento ao cromo proporciona enchimento pobre, se comparado com couros curtidos ao tanino vegetal, e, devido à elasticidade, traz dificuldade no lixamento (HOINACKI, 1994). A Figura 1 mostra uma proposta para a interação cromo/proteína, após a etapa de alcalinização do curtimento, quando o cromo estabelece ligação covalente com a proteína e confere a estabilidade observada no couro.

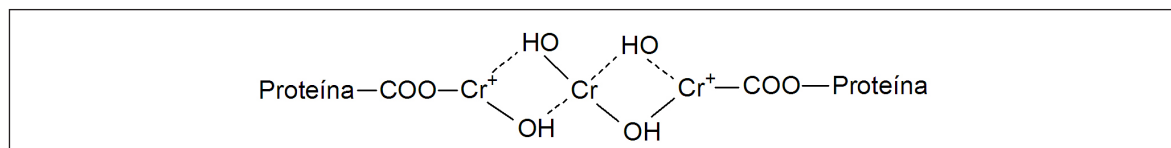


Figura 1 - Proposta de estrutura do complexo covalente cromo/proteína
Fonte: Gonçalves (2007)

Nesse sentido, vários trabalhos buscam produtos e processos que atendam a essa necessidade, com a vantagem de não utilizar cromo no processamento da pele.

Como exemplos de curtimento combinado podem ser citados os trabalhos a seguir destacados. Madham et al. (2005) estudaram o desempenho de um sistema integrado para produção de couros isentos de cromo, que combinou taninos vegetais com alumínio, zinco, polímeros acrílicos e oxazolidinas. Nesse estudo, a aplicação de tanino vegetal com alumínio forneceu o melhor resultado, com a temperatura de retração de 94°C. É importante salientar que, como parâmetro inicial de efetividade do processo de curtimento, se utiliza a temperatura de retração, através do teste de determinação da retração (ABNT, 1997). Na mesma linha de trabalho, Nishad Fhatima et al. (2006) propuseram um sistema para elaborar couros *wet-white*, com base na combinação de alumínio, sílica e THPS para obtenção de couros isentos de cromo. Com essa combinação e processo sugerido, alcançou temperatura de retração de 86°C. Também, Peng et al. (2007) propuseram um processo de curtimento com sais de titânio IV, estudando os fatores principais para melhorar a capacidade curtente, como a estabilidade do titânio em solução aquosa e a influência de 35 ligantes e complexantes orgânicos. Os couros curtidos com soluções de sulfato de titânio mascarado com lactato apresentaram o maior conteúdo de titânio, a melhor uniformidade na distribuição do metal, agradável maciez e a temperatura de retração na casa dos 97°C.

É relativamente fácil perceber que é possível alcançar as propriedades do couro curtido ao cromo, ao menos no que se refere à temperatura de retração e o que dela advém, mas esbarra-se principalmente em questões econômicas, haja vista que muitos desses reagentes são mais caros do que os sais de cromo, bem como culturais, pois esse ramo industrial tem suas bases bem-estabelecidas e mudanças são impostas e não sugeridas.

A seguir, na Figura 2, uma proposta para a interação proteína/alumínio/tanino de Mimosa, em que se pode perceber a interação do tipo ponte de hidrogênio, e não a ligação química entre o tanino e a proteína, o que diminui a estabilidade do material.

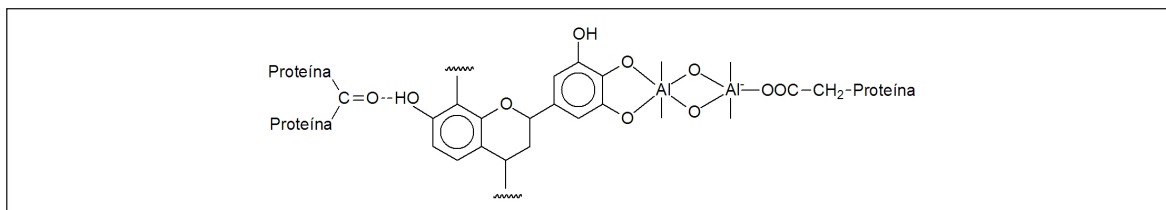


Figura 2 - Proposta para a interação proteína/alumínio/tanino de Mimosa
Fonte: Silva (2007)

Com o intuito de incrementar os processos, a fim de atingir propriedades aceitáveis ao mercado atual, alguns pesquisadores têm trabalhado o sistema de pré-curtimento e recurtimento. Nesse tipo de processo, o curtimento tradicional é excluído. Realiza-se uma etapa de pré-curtimento, na qual existe uma estabilização parcial da proteína. Essa estabilização permite o manuseio do couro na operação mecânica de rebaixe, sem queimar, grudar ou se decompor na máquina, pela alta rotação da navalha. A partir dessa pele pré-curtida, direciona-se, diretamente, ao recurtimento, nos processos com taninos vegetais e sintéticos, resinas, engraxantes, corantes etc., até a finalização do processo de acabamento molhado (MK, 2005; da SILVA R. C., 2007). Esse tipo de couro apresenta temperatura de retração em torno de 80°C, segundo pode ser observado nos trabalhos descritos a seguir.

Wolf et al. (2001) propuseram a utilização de um sistema glutaraldeído/polímero acrílico, combinado com taninos sintéticos, outros polímeros e agentes engraxantes como agentes de pré-curtimento e recurtimento. Esses sistemas alcançaram temperaturas de retração de até 75°C. Já Madham et al. (2001) propuseram o uso de curtentes acrílicos combinados com taninos vegetais. As melhores temperaturas de retração foram obtidas quando o curtente acrílico foi adicionado antes dos taninos vegetais. A resistência física, a maciez, o enchimento e a firmeza de flor também foram incrementados com esses sistemas de curtimento.

O sistema de curtimento totalmente orgânico, baseado em copolímeros de ácido metacrílico com co-monômeros de metacrilato, proposto por Prentiss (2003), obteve o melhor resultado na combinação com glutaraldeído. Esse sistema curtente conduziu a temperaturas de retração de até 86°C. Da mesma forma, combinações com oxazolidinas conduziram à temperatura de retração da ordem 84°C.

Gonçalves (2007) relatou que couros curtidos com sais de alumínio e oxazolidina apresentaram uma temperatura de retração em meio aquoso entre 90 e 95 °C, superior a muitos processos isentos de cromo. No entanto, sugere que problemas como a má distribuição do curtente ainda precisam ser resolvidos. O processo de recurtimento também precisa ser trabalhado, para melhorar especialmente o aspecto de maciez. A utilização de varredura calorimétrica diferencial (DSC) na caracterização de couros foi utilizada, mas a autora sugere que precisa ser mais bem estudada, a fim de entender melhor quais os processos realmente estão sendo observados, uma vez que não há consenso nas publicações encontradas sobre esse tema na literatura.

O estudo de Long-Fang et al. (2009) sobre couros de cabra para vestuário, curtidos com THPS e cloreto básico de alumínio, demonstra que essa combinação, na relação de 2 e 3 % respectivamente, gerou propriedades satisfatórias para o mercado chinês. Os couros foram avaliados quanto à temperatura de retração, atingindo 88°C. Quando a oferta de cloreto básico de alumínio foi

incrementada de 3% para 7%, a temperatura chegou a 91°C. Nesse trabalho, também foram avaliadas as propriedades físicas dos couros, obtendo, no ensaio de tração, a ruptura após uma tensão de 28,4 N e um alongamento de 28,5 %, valores aceitos pelo mercado para esse tipo de artigo.

Analisando os resultados obtidos pelos autores citados e considerando os aspectos químicos envolvidos, parece lógico que quanto maior for a possibilidade de estabelecimento de ligação química entre a proteína e o curtente, ao mesmo tempo em que quanto mais forte for essa ligação química, como acontece com as relações dos metais com a proteína, maior será a estabilidade do couro. No entanto, quando se trabalha com uma combinação de materiais, esses aspectos não são tão lógicos assim.

Uma abordagem bem pouco comum, em se tratando desse assunto, é a abordagem teórica ou, mais apropriadamente, computacional. Nesse sentido, uma vez que cálculos químicos são largamente utilizados (MORISSO, 2005, 2008) para resolver problemas de estrutura/reactividade em química orgânica sintética, podem também contribuir de forma positiva nos encaminhamentos das ideias sobre os processos de curtimento. É fato, no entanto, a dificuldade no processamento de cálculos envolvendo moléculas de estrutura complexa, como são as proteínas e os taninos, por exemplo.

Com a intenção de resolver a questão relacionada à complexidade das moléculas envolvidas nas simulações de sistemas proteína/curtente, uma abordagem computacional pode ser sugerida. Nessa abordagem, estruturas miméticas, ou seja, modelos que simulam as condições químicas dos sistemas proteína/curtente são utilizados. Nesse sentido, um único trabalho encontrado na literatura, relacionado ao tema curtimento, pode ser mencionado.

Varnali et al. (2002), em um elegante trabalho, descrevem que a química computacional pode ser utilizada como ferramenta para a modelagem de complexos com diferentes propriedades curtentes. Nesse trabalho, foram discutidas as estabilidades de complexos entre ligantes, como formato, acetato, ftalato e oxalato, adicionados a soluções de cromo (III) hexahidratado e outros sais de cromo. O estudo realizado por esses autores utilizou uma abordagem semiempírica (ZINDO/1) em função do metal cromo utilizado.

As perspectivas teóricas, mais bem descritas como computacionais, vêm apresentando, já há alguns anos, excelentes resultados na simulação de sistemas moleculares, de propriedades estruturais, de relação estrutura/atividade e na previsão de características de materiais diversos (CHE, 2009; NOVIKOV, 2009; CHOU, 2009).

Um aspecto importante desse tipo de abordagem científica e tecnológica é o custo relativamente reduzido, quando se pensa que cálculos sejam de mecânica molecular (cálculos que envolvem parâmetros empíricos, obtidos da experimentação, chamados parâmetros de campo de força), em nível semiempírico de teoria (envolve alguns parâmetros padronizados, mas já considera informações efetivamente calculadas em seus resultados) ou ainda em nível de primeiros princípios (os cálculos que trabalham levando integralmente em consideração constantes e relações matemáticas) (ROGERS, 2003).

Apesar de não ser, em absoluto, uma rotina no desenvolvimento de estratégias de curtimento, a química computacional já provou ser extremamente relevante na solução de problemas e na previsão de propriedades moleculares, podendo, assim, ser utilizada na elaboração de sistemas curtentes e na previsão de suas propriedades. Aliam-se a essas questões as facilidades que o desenvolvimento de equipamentos de informática tem observado dia a dia, possibilitando que, a cada momento, cálculos tidos como complexos passem a ser tratados como rotina.

CONCLUSÕES

É possível verificar que existem várias alternativas para o curtimento ao cromo de peles bovinas. Vários são os sistemas que apresentam potencial propriedade curtente e que diferem de, exclusivamente, taninos vegetais. Uma questão importante a ser considerada, quando da discussão desse assunto, é que a indústria coureira está, há muito tempo, bem-estabelecida e que alterações

nos processos são impostas por questões de mercado, principalmente. Os sistemas alternativos de curtimento proporcionam propriedades e características diferentes e o que determina um dado processo de curtimento é uma demanda de mercado, que, mais uma vez, impõe uma determinada forma de tratamento da matéria-prima em função de suas necessidades. Verifica-se que, pelo menos, uma abordagem inteligente e elegante no desenvolvimento de estratégia de curtimento pode ser a química computacional. Embora seja sabido que, com incremento de complexidade de sistemas a serem calculados, varia de forma diretamente proporcional o custo do cálculo, isto é, quanto mais complexo o cálculo, mais demorado será o resultado fornecido por ele, ainda assim, essa parece ser uma forma racional de tratar o processo, tendo em vista as capacidades que se verificam com a evolução dos aspectos instrumentais da informática.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Couros –: NBR 13335, Rio de Janeiro, 1997. 5p.

ALEXANDER, K.T.W. et al. Environmental and safety issue: clear technology and environmental auditing. **Journal of Society Leather Technician Chemists**, v. 76, p. 17- 23, 1992.

British Leather Conference (BLC). British Leather Institute, British Leather Technology Centre Ltd. Assintecal e Abqtic, Conferência Internacional de 27/04/09 a 07/05/09. Estância Velha, RS.

CHE, A. F et al. Recognition Mechanism of Theophylline-Imprinted Polymers: Two-Dimensional Infrared Analysis and Density Functional Theory Study. **Journal of Physical Chemistry B**, V. 113, p. 7053 - 7058, 2009.

CHOU, Y. M. Substituent effects and photo-physical properties in polythiophene and its derivatives: A PBC-DFT study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 894, p. 117 - 120, 2009.

GERMANN, H. P. Chrome Tannage from the Viewpoint of Ecology. **Journal of Society Leather Technology Centre**, v. 79, p. 82-85, 1995.

GONÇALVES, E. **Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo**. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental), Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2007.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 402p.

LONG-FANG, R. et al. Phosponium-aluminum combination tanning for goat garment leather, **Journal of the America Leather Chemists Association**, v. 104, p. 218 - 226, 2009.

MADHAM B. et al. Improvements in Vegetable Tanning – Can Acrylics be Co-tanning Agents? **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 96, n. 4, p. 120-126, 2001.

MILLER, J. R. **Preparación, Curtido y Arte de Trabajar el Cuero**. Editorial Albatroz, Buenos Aires, 1976.

MK QUÍMICA DO BRASIL. **Cartilha de Curtimento ao Cromo**. Novembro 2005.

MORISSO, F. D. P. et al. ¹H and ¹³C chemical shift calculations for 12-oxa-pentacyc [6.2.1.1^{6,9}.0^{2,7}.0^{2,10}]dodeca-4-eno systems using GIAO method at different levels of theory.

Journal of Molecular Structure, v. 738, p. 281 – 290, 2005.

MORISSO, F. D. P. et al. High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electro dialysis: preparation, evaluation, and chemical calculation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 320, p. 52-61, 2008.

NOVIKOV, S. V. et al. Hopping Charge Transport in Disordered Organic Materials: Where Is the Disorder? **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 2532 - 2540, 2009.

NISHAD FHATIMA, N. et al. A New Combination Tanning System. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 101, n. 2, p. 58-65, 2006.

PENG, B. et.al. Novel Titanium (IV) Tanning for Leathers with Superior Hydrothermal Stability. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 102, n. 9, p. 261-270, 2007.

PRENTISS, W. Chrome free Tanning Compositions and Process. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 98, n. 2, p. 63-69, 2003.

ROGERS, D. W. **Computational chemistry using the PC**. 3 ed. John Wiley & Sons: Hoboken, N. J. USA, 2003.

SILVA, I. V da. **Utilização de hidrolisado protéico de couro como produto recorrente**. 2007. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

SILVA, R. C. da. **Influência da massa molar e estrutura de polímeros acrílicos monodispersos como recorrentes em couro**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

VARNALI, T. et al. Competing ligands in chromium complexes: A computational study. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 97, p. 167 – 174, 2002.

WOLF, G.; BRETH, M.; CARLE, J.; IGL, G. New Developments In Wet White Tanning Technology. **Journal of the American Leather Chemists Association** , v.96, n.4, p. 111-119, 2001.