



BIODEGRADAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA CURTIDORA

Franciela Spier – francielaspier@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química,
Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
(LACOURO), Rua Luiz Englert s/n., CEP 90.040-040 - Porto Alegre-RS – Brasil.

Profa. Dra. Mariliz Gutterres - mariliz@enq.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química,
Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
(LACOURO), Rua Luiz Englert s/n., CEP 90.040-040 - Porto Alegre-RS – Brasil.

Resumo: *Os curtumes empregam alta demanda de água e produtos químicos em seu processo produtivo e geram consideráveis quantidades de resíduos sólidos. Estes resíduos, quando não aproveitados, geram passivos ambientais a serem dispostos em aterros, ocasionando problemas futuros. O caminho para a indústria curtidora competir com vantagens no mercado global é através da qualificação, inovação, desenvolvimento e produção sustentável. O desenvolvimento de tecnologias mais limpas requer maior emprego de curtentes de origem orgânica, a base de taninos vegetais, ainda que sejam combinados com outros curtentes. Além disso, a valorização dos resíduos através de tecnologia apropriada deve ser desenvolvida para promover a destinação adequada destes materiais. Os taninos são moléculas recalcitrantes que resistem ao ataque microbiano. No entanto, existem relatos sobre o papel dos fungos e leveduras na biodegradação de ácido tânico e taninos, sendo a tanase reconhecida como um biocatalisador de importância ecológica. Diante disso, o presente trabalho fundamenta-se como uma revisão atualizada sobre taninos vegetais utilizados na indústria curtidora e sua biodegradação.*

Palavras-chave: *curtimento, tanino vegetal, fungos filamentosos.*



BIODEGRADATION OF VEGETABLE TANNINS USED IN TANNERY INDUSTRY

Abstract: *Tanneries use high demand of water and chemicals in its production process and generate considerable amounts of solid wastes. These residues, when not used, generate environmental liabilities to be disposed in landfills, causing future problems. The path to the tanning industry to compete with advantages in the global market is through training, innovation, development and sustainable production. The development of cleaner technologies requires increased use of tanning agents of organic origin, based on vegetable tannins, even when they are combined with other tanning agents. Moreover, the valorization of waste through appropriate technology must be developed to promote the proper disposal of these materials. Tannins are recalcitrant molecules that resist microbial attack. However, there are reports on the role of fungi and yeasts in the biodegradation of tannic acid and tannins, tannase being recognized as a biocatalyst of ecological importance. Thus, the present work is based as an updated review of vegetable tannins used in tanning industry and its biodegradation.*

Keywords: *tanning, vegetable tannin, filamentous fungi.*

1. INTRODUÇÃO

O caminho para a indústria curtidora competir com vantagens no mercado global é através da qualificação pela ciência, tecnologia, inovação, desenvolvimento e produção sustentável. A sustentabilidade ambiental no processamento de couros é possível por meio do emprego de biotecnologia e de tecnologias limpas em curtumes, através de curtimentos orgânicos e de gestão ambiental adequada dos resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados.

Após a esfolagem, as peles tornam-se susceptíveis ao ataque de microrganismos. A estrutura do colágeno das peles deve ser estabilizada por meio do processo de curtimento, para evitar a sua degradação. Dos processos de curtimento existentes, o curtimento com cromo III é o mais utilizado pela indústria de couro, uma vez que possibilita a obtenção de couros com diversas características químicas, físicas e sensoriais desejadas. Devido às exigências cada vez mais rigorosas impostas às indústrias no tocante ao curtimento e à reciclagem dos resíduos de curtumes, a fabricação de couros através de tecnologias limpas torna-se alternativa importante (PLAVAN et al., 2009, GUTTERRES, 2011). O desenvolvimento dessas tecnologias de curtimento requerem maior emprego de curtentes de origem orgânica, a base de taninos vegetais, ainda que sejam combinados com outros curtentes de origem sintética de base fenólica, naftalênica, aldeídos, silicatos, fosfatos, entre outros. Além disso, a valorização dos resíduos através de tecnologia apropriada deve ser desenvolvida para promover a destinação adequada destes materiais.

Esse trabalho fundamenta-se como uma revisão atualizada sobre taninos vegetais utilizados na indústria curtidora e sua biodegradação.

2. TANINOS VEGETAIS

Os taninos são definidos como polifenóis naturais solúveis em água de peso molecular entre 500 e 20.000 Da e que diferem da maioria dos outros compostos fenólicos pela sua capacidade de formar complexos insolúveis em água com proteínas, polissacarídeos e alcaloides. Para exibir capacidade de se ligar e precipitar proteínas, é necessário que pelo menos três grupamentos hidroxila da molécula de glicose estejam esterificados (PINTO, 2003). Esta reatividade específica com proteínas

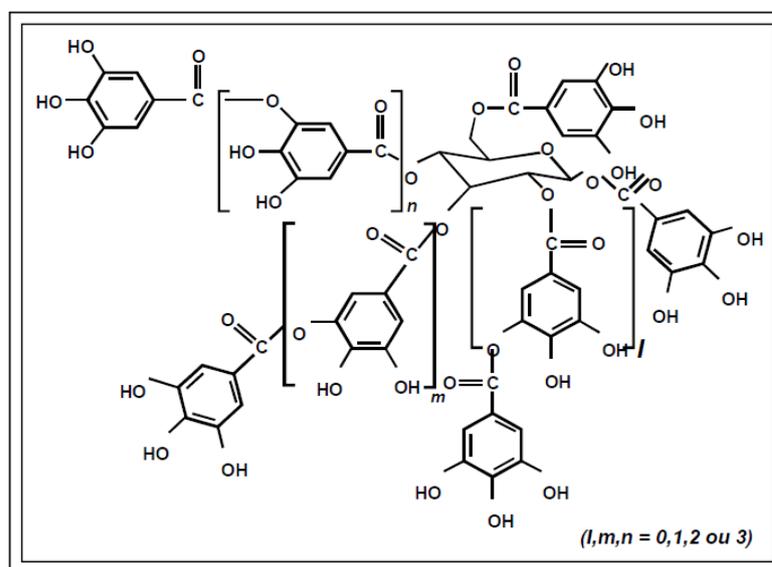
é denominada adstringência sendo a base para a sua utilização na indústria de curtimento (KHANBABAEI & VAN REE, 2001).

Comuns no reino vegetal (pteridófitas, gimnospermas e angiospermas), os taninos são encontrados em folhas, frutos, cascas e madeira, podendo acumular-se em grandes quantidades em determinados órgãos ou tecidos das plantas e sendo encontrados principalmente nos vacúolos das plantas (HASLAM, 1989). Na casca de muitas espécies, os taninos podem constituir de 2 a 40 % da massa seca (THOMSON, 2006). Algumas madeiras apresentam teor de taninos acima de 35% como o cerne do Quebracho, a casca de Acácia Negra e de espécies provenientes do manguezal (GONÇALVES & LELIS, 2001). Tais valores podem tornar a extração de taninos em escala industrial economicamente viável, considerando sua gama de possíveis aplicações. Alguns tipos de taninos podem ser extraídos de cascas de árvores a partir de processos industriais simples, devido à solubilidade deste composto em água, muitos deles encontrados comercialmente há décadas (LATIF, 1966).

Os taninos são considerados como substâncias secundárias das plantas uma vez que não estão envolvidos em rotas metabólicas. Como metabólitos secundários, são compostos de grande interesse econômico e ecológico (MONTEIRO *et al.*, 2005). São importantes nas interações entre a planta e seu ecossistema desempenhando, por exemplo, seu papel contra microrganismos.

A classificação dos taninos, com base nas suas estruturas e propriedades, divide-os em taninos hidrolisáveis e taninos condensados (ADAMCZYK *et al.*, 2011). Os taninos hidrolisáveis (Figura 1) são constituídos de uma unidade central, D-glicose, esterificada a unidades de galoíla no caso dos galotaninos ou unidades HHDP (hexa-hidroxi-difenóila) no caso de elagitaninos, sendo facilmente hidrolisados em produtos monoméricos por ácidos ou enzimas (FALCÃO & ARAÚJO, 2013). Os componentes básicos dos taninos são portanto, açúcares, ácido gálico, ácido elágico e flavonoides (LEMMENS & WULIJARNI-SOETJIPTO, 1991).

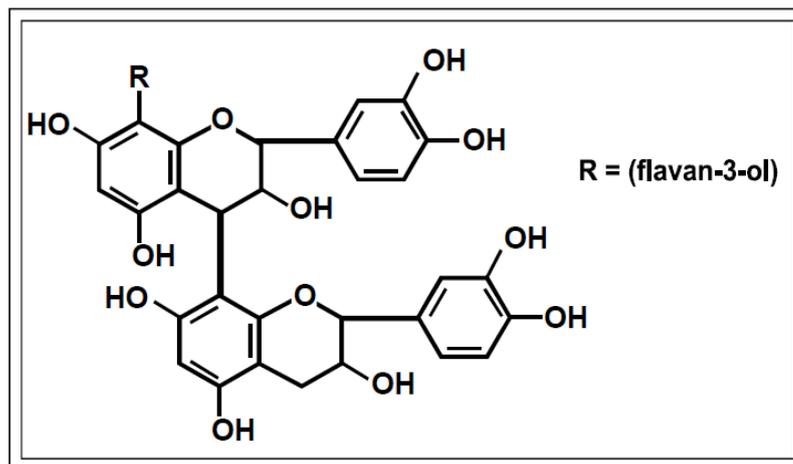
Figura 1. Estrutura química de tanino hidrolisável (NAKAMURA *et al.*, 2003).



Os taninos condensados (Figura 2) constituem-se de subunidades de catequina polimerizadas, encontrados na natureza com diferentes graus de polimerização e são também conhecidos como proantocianidinas poliméricas. São compostos de unidades de flavonóides, e geralmente são mais abundante em cascas de árvores que seus homólogos hidrolisáveis (BHAT *et al.*, 1998). As fontes de taninos são variadas. Para ambas as estruturas, hidrolisáveis e condensadas, as espécies vegetais ricas em taninos são muitas. Notáveis por sua importância econômica e industrial são: acácia negra ou

mimosa (*Acacia mearnsii*), quebracho (*Schinopsis balansae*), carvalho (*Quercus spp.*), castanheiro (*Castanea sativa*), divi-divi (*Caesalpinia coraria*), algarobilla (*Caesalpinia brevifolia*), tara (*Caesalpinia spinosa*), entre outras (PIZZI, 2008).

Figura 2. Estrutura química de tanino condensado (BATTESTIN *et al.*, 2004).



A composição e concentração de taninos variam consideravelmente de acordo com a espécie, idade e parte da planta utilizada. Dependendo da fonte utilizada no curtimento, os taninos conferem diferentes propriedades sensoriais e químicas aos couros produzidos (HILBERT, 1954; COVINGTON, 2006). Estudos têm demonstrado que as características químicas dos taninos desempenham um papel importante na estabilidade do couro. Além disso, para ser eficiente no curtimento de peles o peso molecular dos taninos deve estar entre 500 a 3000, pois taninos com pesos moleculares mais elevados são incapazes de penetrar e se difundir através da estrutura fibrosa da pele e tendem a ser insolúveis em água (THOMSON, 2006).

Segundo Kiefer (1994), a ação curtente, ou afinidade de um polifenol em se ligar com a estrutura fibrosa da proteína, depende de seu peso molecular e do número de hidroxilas fenólicas. Portanto, são necessários mais estudos com esses taninos já produzidos comercialmente, para que os mesmos sejam industrialmente utilizados na fabricação de couros economicamente viáveis e com características desejáveis pelo mercado.

3. CURTIMENTO

Devido às exigências cada vez mais rigorosas impostas às indústrias no tocante ao curtimento e à reciclagem dos resíduos de curtumes, a fabricação de couros sem o uso do cromo torna-se importante alternativa na obtenção do *chrome free* (PLAVAN *et al.*, 2009; GUTTERRES, 2011). O desenvolvimento de tecnologias mais limpas para o ambiente (*eco-friendly* ou *environmental friendly*) envolve a combinação de materiais sem cromo de origem inorgânica (alumínio, sílica, zinco, etc.) e orgânica (taninos vegetais, resinas, aldeídos, entre outros) (COVINGTON & LAMPARD, 2004; SARAVANABHAVAN *et al.*, 2007). O sistema de curtimento combinado através da associação de substâncias curtentes vem se tornando uma alternativa promissora para superar os problemas que surgem a partir do curtimento único (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2012). Dentre os produtos orgânicos utilizados no curtimento sem cromo, destacam-se os taninos vegetais, notoriamente utilizados na etapa de recurtimento (ONEM *et al.*, 2014)

Jing *et al.* (2011) em estudo das propriedades de curtimento com oxazolidina e com oxazolidina combinada com taninos vegetais demonstraram que a oxazolidina SCU apresentou bom



efeito sinérgico quando combinada com taninos condensados. Dentre os taninos condensados o tanino de mimosa apresentou os melhores resultados em relação à temperatura de retração do couro (120°C).

O processo de curtimento ocorre em duas fases. Primeiramente, as moléculas de tanino difundem-se na pele e em uma segunda fase, as moléculas são fixadas. De acordo com Faber (1990), os fatores que influenciam a difusão são os seguintes: tamanho de partícula, viscosidade da solução, temperatura, pH, concentração do curtente, ação mecânica e outros. Admite-se que a ação de curtimento exercida pelos taninos ocorre por intermédio de ligações de hidrogênio de grupos fenólicos dos tanantes com certos grupos básicos ligados a cadeia polipeptídica. Apesar de que a força da ligação de hidrogênio individual é baixa, o grande número de pontes de hidrogênio disponíveis proporciona uma alta estabilização da estrutura de colágeno. Tanto grupamentos funcionais CO e grupos NH das cadeias peptídicas de aminoácidos -R1-CO=NH-R2- podem ligar os grupos fenólicos (HEIDEMANN, 1997).

Spier *et al.*, (2015) investigaram a capacidade do colágeno da pele de absorver e fixar tanino vegetal de *Acacia mearnsii* em diferentes pHs, através da utilização de métodos analíticos e experimentais diferenciados, como espectroscopia de UV-visível e potencial zeta para elucidação das condições do processo de curtimento. Os resultados demonstraram que o substrato, a concentração de tanino e até mesmo o tipo de tanino utilizado influenciaram na capacidade do colágeno da pele bovina de absorver e fixar tanino vegetal de *Acacia mearnsii*, sendo que houve maior absorção e fixação de taninos quando estes apresentavam elevado teor de tanantes, estavam em concentrações elevadas no meio de curtimento e o substrato utilizado era o pó de pele. A taxa de difusão de taninos é proporcional à diferença de concentração de tanino no meio aquoso e na região interfibrilar da pele. Assim, a difusão é facilitada por elevadas concentrações de curtente. Além disso, no curtimento do pó de pele, a fase inicial de difusão através das camadas da pele é eliminada.

É difícil prever o modo de interação de agentes vegetais de curtimento com colágeno da pele devido à variabilidade das interações químicas e do vasto número de classes de substâncias. O pH provoca alterações no estado de carga do colágeno nas cadeias laterais dos aminoácidos, o que influencia a ligação de certos agentes de curtimento. Schroeffer & Meyer (2015), a fim de investigar o modo, força das ligações cruzadas e grupos envolvidos nas ligações de taninos vegetais com o colágeno da pele em função do pH, analisaram temperatura de desnaturação (DSC), composição de aminoácidos e resistência a proteólise. Foram utilizados taninos vegetais de tara (hidrolisável) mimosa (condensado) e de oliveira (estrutura secoiridoide). O tanino de tara ligou-se ao colágeno apenas em pH ácido, ou seja, interage preferencialmente com grupos amina protonados. Já os taninos de acácia e oliveira mantiveram ligações cruzadas estáveis em condição de pH superior a 7 demonstrando que interagem, preferencialmente, com aminoácidos básicos não protonados.

4. RESÍDUOS

O processamento do couro envolve as etapas de pré-curtimento, curtimento e pós-curtimento. As etapas de pré-curtimento e curtimento contribuem com cerca de 57% da água consumida no processamento de couro e as lavagens cerca de 35% (KANAGARAJ *et al.*, 2015). Nas estações de tratamento de águas residuais emprega-se primeiramente o tratamento físico, a fim de remover sólidos, areia, fibras, óleos e gorduras, substâncias flutuantes, entre outras. As operações incluem segregação das correntes, sedimentação, equalização de fluxo, desarenação e flotação. Estes tratamentos visam evitar obstruções e melhorar o desempenho das etapas de subsequentes de tratamento. Após tratamento preliminar os efluentes passam por operações físico-químicas de coagulação e floculação. Produtos tais como sulfato de alumínio ou cloreto férrico são adicionados para interagir com os sólidos e desestabilizar partículas coloidais. Floculantes conhecidos como polieletrólitos, mais comumente de caráter aniônico melhoraram o processo de formação de flocos. O tratamento biológico tem como objetivo remover a carga orgânica de efluentes na forma coloidal e/ou suspensa. O tratamento biológico mais frequentemente utilizado é o de lodo ativado, onde os



microrganismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão líquida com métodos adequados de mistura. O excesso de biomassa produzida é removido por gravidade em tanque de sedimentação (GUTTERRES *et al.*, 2014).

Os curtumes empregam alta demanda de água e produtos químicos em seu processo produtivo e geram consideráveis quantidades de lodo, aparas, pelos e outros resíduos (TAHIRI & GUARDIA, 2009). A geração de efluentes com altas cargas de nitrogênio, DBO, DQO, curtentes e sulfetos é decorrente da necessidade de execução de diversos tratamentos químicos na pele bruta, realizados em meio aquoso em regime de bateladas (GUTTERRES *et al.*, 2010; COOPER *et al.*, 2011). Resíduos sólidos gerados no processo, quando não aproveitados, geram passivos ambientais a serem dispostos em aterros, ocasionando problemas futuros como a escassez de áreas para a destinação final dos resíduos (NECZAJ *et al.*, 2005).

A valorização destes resíduos é notada pela grande diversidade de técnicas empregadas. A diversidade aumenta com a variedade de resíduos gerados. A tecnologia apropriada deve ser desenvolvida para promover a destinação adequada destes materiais. Os processos de tratamento alteram as características, a composição e as propriedades dos resíduos, com o objetivo de reduzir sua toxicidade, seu volume ou destruí-lo (MISSIAGGIA, 2002). Andrioli & Gutterres (2014) sugerem, em estudo que avalia processos alternativos ao tratamento dos resíduos sólidos gerados pela indústria coureiro-calçadista, em que os resíduos orgânicos do processamento do couro possam ser tratados através de compostagem. Alternativa ainda incipiente, a compostagem de resíduos puramente orgânicos (curtimento com tanino vegetal), desde que sejam segregados de outros resíduos perigosos, agrega elementos nutrientes em caso de disposição em solo agrícola agindo como fertilizante.

Os resíduos sólidos de couros curtidos com taninos não são considerados resíduos perigosos Classe I segundo a ABNT, e não necessitam ser dispostos em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos. No entanto, suas condições de biodegradabilidade não são suficientemente conhecidas e devem ser avaliadas à medida que se faz associação dos taninos com colágeno da pele e outros agentes químicos. O reuso de águas residuais em algumas etapas de processo em curtumes vem sendo realizado com sucesso tanto em escala laboratorial, como em alguns casos na indústria.

5. BIODEGRADAÇÃO

Os resíduos de curtumes são complexos e podem, em alguns casos, ser tóxicos para plantas, animais e microrganismos. Isto decorre da presença de taninos vegetais, além da matéria orgânica solúvel, sólidos suspensos, cromo, compostos clorados e sulfurados. Devido à presença de taninos, os efluentes são geralmente bastante coloridos, o que os torna difíceis de serem eliminados por métodos comuns como diluição e adsorção. Além disso, taninos podem inibir o crescimento de microrganismos e, portanto, prejudicar os tratamentos biológicos com lodo ativado. O efeito negativo pode ser observado quando efluentes contendo tanino são biologicamente tratado em estações de tratamento de águas residuais (HE *et al.*, 2007).

Os taninos são tóxicos para os fungos, bactérias e vírus. A toxicidade dos taninos pode estar associada a diversos mecanismos como inibição de enzimas, privação de substrato e perda de íons metálicos. Em alguns casos pode ainda induzir alterações na morfologia celular (ACAMOVIC & STEWART, 1999). Os microrganismos desenvolvem vários mecanismos de defesa contra fatores de estresse, esses mecanismos envolvem secreção de polímeros de ligação, síntese de enzimas resistentes aos polifenóis e até mesmo resistentes a sua biodegradação. Entretanto, muitos microrganismos desenvolveram mecanismos para superar esses efeitos. Os mecanismos incluem a modificação do tanino, a degradação e a dissociação de complexos tanino/substrato, inativação do tanino por agentes ligantes de alta afinidade, modificação da membrana e sequestro de íons metálicos (BHOITE & MURTHY, 2015).



Os taninos são moléculas recalcitrantes sendo que os taninos condensados são mais resistentes à degradação se comparados aos taninos hidrolisáveis. No entanto, existem relatos sobre o papel dos fungos e leveduras na biodegradação de ácido tânico e taninos, sendo a tanase reconhecida como um biocatalisador de importância ecológica (SAXENA *et al.*, 1995). É importante salientar que enquanto os taninos hidrolisáveis podem ser utilizados por diversos microrganismos, poucos membros do gênero *Aspergillus* e *Penicillium* têm sido relatados por crescerem em taninos condensados (catequina) (RAMIREZ-CORONEL & AUGUR, 2003).

Para a degradação de compostos flavonoídes, derivados dos taninos condensados, foram descritos dois mecanismos. O primeiro ocorre pela clivagem do anel heterocíclico da catequina, que passa a ácido floroglucinol carboxílico e a ácido protocatéquico. No segundo mecanismo, a quercetina é cortada dando origem a floroglucinol e a 3,4-di-hidroxifenilacetato. Em ambos os mecanismos obtém-se β -cetoalcapato como composto final, que será utilizado no ciclo do ácido cítrico (BHAT *et al.*, 1998).

A fermentação submersa é caracterizada pela utilização de um meio fermentativo líquido, com nutrientes solúveis. Este processo tem como vantagens a facilidade de controle de parâmetros como aeração, agitação, pH, temperatura e possibilidade de automação (ALONSO, 2001). Chávez-González *et al.* (2014) relataram a degradação de ácido tânico em 72h em cultivo submerso com *Aspergillus niger* GH1A. A capacidade de *A. niger* GH1 crescer em grandes concentrações de ácido tânico (tanino hidrolisável) deve-se à produção da enzima tanase que é induzida pela presença de galotaninos (AGUILAR, 2007). Os taninos hidrolisáveis são hidrolisados por ácidos, bases e enzimas em suas unidades formadoras sendo divididos em galotaninos e elagitaninos.

A fermentação em estado sólido (FES) tem sido definida como um processo no qual os microrganismos são cultivados em substâncias sólidas na ausência de água livre, com o uso generalizado de suporte inerte (CANNEL & MOO-YOUNG, 1980). Nestes processos, a fase sólida atua como fonte de carbono, nitrogênio e demais componentes, além de servir como suporte para o crescimento das células microbianas (PANDEY, 2003). Os processos atuais de fermentação em estado sólido como compostagem, produção de cogumelos e produção de ácido cítrico (processo Koji) são realizados em batelada. Lagemaat & Pyle (2001) propuseram uma FES no modo contínuo em reator com alimentação estéril dos sólidos a fim de prever as variáveis de operação nestes processos.

Parâmetros como fonte e concentração de carbono, nitrogênio e fósforo, pH, umidade e temperatura representam variáveis determinantes ao processo fermentativo (SINGHANIA *et al.*, 2010). A umidade nos processos de FES varia geralmente entre 30 e 85%. Baixos níveis de umidade levam à inibição do crescimento microbiano, enquanto o excesso resulta na diminuição da porosidade, da difusão de oxigênio e das trocas gasosas, prejudicando assim, a respiração microbiana (HÖLKER *et al.*, 2004). Segundo Doelle *et al.* (1992), a umidade ótima para o cultivo do microrganismo em FES é dependente da capacidade do substrato em reter água.

Kumar *et al.* (1999) isolaram a partir de efluentes de curtumes, uma linhagem de *Citrobacter freundii* capaz de degradar e utilizar o ácido tânico como única fonte de carbono. Otuk & Deschamps, (1983) reportaram, pela primeira vez, a capacidade de leveduras de degradarem taninos condensados.

Há ainda poucos estudos sobre a degradação de taninos por fungos filamentosos e por esta razão, o mecanismo de degradação ainda não está clara. Contudo, segundo Bhat *et al.* (1998), culturas puras de fungos isoladas do solo são capazes de crescer em meios contendo taninos como única fonte de carbono. Sendo que as estirpes dos gêneros *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fomes*, *Polyporus* e *Trametes* crescem melhor em ácido tânico (galotanino) do que em castanho (elagitanino) ou mimosa (tanino condensado).

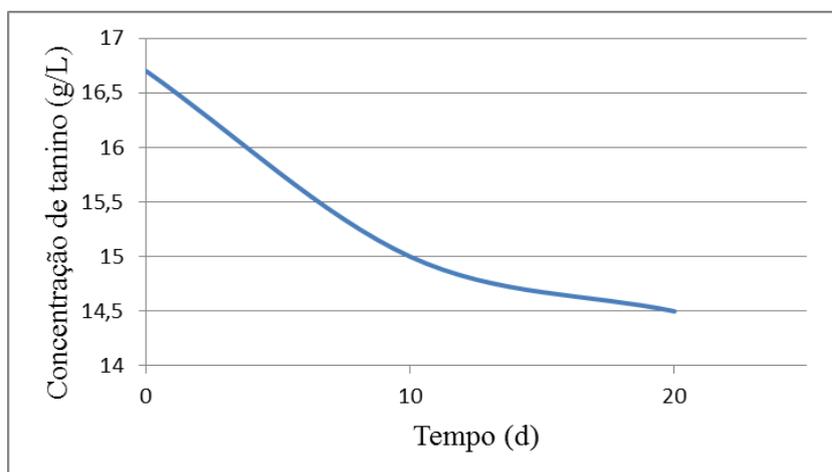
Cruz-Hernández *et al.* (2005), relatam que as onze cepas isoladas no estudo foram capazes de utilizar tanino como única fonte de carbono. *Aspergillus niger* PSH e *Penicillium commune* EH2 demonstraram grande potencial biotecnológico por serem capazes de degradar taninos

condensados enquanto *Aspergillus niger* PSH and GH1 degradaram elevadas concentrações de ácido tânico.

Fontoura & Gutterres (2015), avaliaram os efeitos antimicrobianos de cinco microbicidas comerciais através de ensaios microbiológicos de plaqueamento de acondicionamento em câmara tropical e de testes de biodeterioração em solo. Os resultados demonstraram baixa capacidade antifúngica dos microbicidas aplicados na etapa de engraxe para o couro curtido com tanino vegetal contra o ataque dos fungos *Aspergillus niger* e *Aspergillus flavus*.

Testes preliminares, realizados por este grupo de estudo, demonstraram que nos cultivos em estado sólido, utilizando casca de acácia como substrato, houve consumo de tanino ao longo do tempo de cultivo. Sendo que em 10 dias de cultivo ocorreu uma redução de 10,1% do conteúdo de tanino chegando a 13% em 20 dias de cultivo (Figura 3). Demonstrando assim, que *Aspergillus niger* foi capaz de degradar tanino vegetal nos cultivos em estado sólido, onde não foram adicionados quaisquer nutrientes, apenas casca de acácia e água, visando condicionar o substrato a 60% de umidade.

Figura 3. Consumo de tanino de acácia (casca) nos cultivos em estado sólido ao longo do tempo.



A degradação biotecnológica é uma das maneiras mais eficientes de se degradar taninos de elevada massa molecular em moléculas menores que podem ter atividade biológica importante e alto valor agregado (CHÁVEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2014).

6. CONCLUSÃO

Os resíduos gerados no processamento do couro geram passivos ambientais ocasionando, dentre outros problemas, a escassez das áreas para a sua destinação. Apesar dos resíduos do curtimento com tanino não serem considerados perigosos, o tratamento desses resíduos representa um grande desafio, pois suas condições de biodegradabilidade não são suficientemente conhecidas e devem ser avaliadas à medida que se faz associação dos taninos com outros agentes. Além disso, os taninos podem inibir o crescimento de microrganismos e, portanto, prejudicar os tratamentos biológicos com lodo ativado, realizados nas estações de tratamento.

São necessários mais estudos com o objetivo de selecionar agentes microbianos capazes de utilizar taninos como fonte de carbono bem como, avaliar o emprego de fungos filamentosos na degradação biotecnológica dos resíduos gerados na indústria curtidora.



7. AGRADECIMENTOS

À Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Edital 15/2014 - CAPES/EMBRAPA) pela concessão de bolsa e a FINEP (Edital MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013) pelo apoio financeiro.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAMOVIC, T.; STEWART, C.S. Plant phenolic compounds and gastrointestinal microorganisms. In: **Tannins in livestock and human nutrition**. Proceedings of the International Workshop on tannins in animal and human nutrition. Adelaide: J.D. Brooker, 1999. p. 127-129.

ADAMCZYK, B.; ADAMCZYK, S.; SMOLANDER, A.; KITUNEN, V. Tannic acid and Norway spruce condensed tannins can precipitate various organic nitrogen compounds. **Soil Biology and Biochemistry**, v.43, p.628–637, 2011.

AGUILAR C.N.; RODRÍGUEZ R.; GUTIÉRREZ-SÁNCHEZ G.; AUGUR C.; FAVELA-TORRES E.; PRADO-BARRAGÁN L.A.; RAMÍREZ-CORONEL, A.; CONTRERAS-ESQUIVEL J.C. Microbial tannases: advances and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, p. 47–59. 2007.

ALONSO, F. O. M. **Efeito da agitação e aeração na produção de lipases por *Yarrowia lipolytica* (IMUFRJ 50682)**. Rio de Janeiro, 139 p., 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ANDRIOLI, E., GUTTERRES, M. Processos alternativos ao tratamento dos resíduos sólidos gerados pela indústria coureiro-calçadista. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Florianópolis, **Anais... Florianópolis, SC, 2014**.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L.M.; MACEDO, G.A. Fontes e aplicações de taninos etanases em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v.15, n.1, p.63-72, 2004.

BHAT, T.K.; SINGH, B.; SHARMA, O.P. Microbial degradation of tannins – A current perspective. **Biodegradation**, v.9, p. 343–357, 1998.

BHOITE, R.N.; MURTHY, P.S. Biodegradation of coffee pulp tannin by *Penicillium verrucosum* for production of tannase, statistical optimization and its application. **Food and Bioproducts Processing**, v.94, p.727–735, 2015.

CANNEL, E.; MOO-YOUNG, M. Solid-state fermentation systems. **Process Biochemistry**, v. 15, p. 2–7, 1980.

CHÁVEZ-GONZÁLEZ, M.L.; GUYOT, S.; RODRÍGUEZ-HERRERA, R.; PRADO-BARRAGÁN, A. AGUILAR, C.N. Production profiles of phenolics from fungal tannic acid biodegradation in submerged and solid-state fermentation. **Process Biochemistry**, v.49, p. 541–546, 2014.

COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. **Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists**, v. 95, p.243-249, 2011.



COVINGTON, A.D.; LAMPARD, G.S. Studies on Semi-metal Tanning. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 99, p. 502 – 509, 2004.

CRUZ-HERNÁNDEZ, M.; CONTRERAS-ESQUIVEL, J.C.; LARA, F.; RODRÍGUEZ, R.; AGUILAR, C.N. Isolation and Evaluation of Tannin-degrading Fungal Strains from the Mexican Desert. **Verlag der Zeitschrift für Naturforschung**, v.60, p. 844-848, 2005.

FABER, K. **Bibliothek des Leders Band 3: Gerbmittel**. Frankfurt: Gerbund und Nachgerbund. 2nd Ed. v.29, n.30, p.95, 1990.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M.E.M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR. UV-Vis and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, v.14, p.499–508, 2013.

FONTOURA, J.T.; GUTTERRES, M.S. Damage of pickled hides, wet-blue leather and vegetable tanned leather due to biodeterioration. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 110, p. 138-144, 2015.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R.C.C. Teores de taninos na casca e na madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente, Seropédica**, v. 8, n. 1, p. 167-173, 2001.

GUTTERRES, M.; BENVENUTI, J.; TOLFO, J.; ORTIZ, S. Characterization of Raw Wastewater from Tanneries. In: 10th ASIAN INTERNATIONAL CONFERENCE ON LEATHER SCIENCE AND TECHNOLOGY (AICLST 2014). Okayama, **Anais...** Okayama: Japan, 2014.

GUTTERRES, M. **Alternativas para Curtimento ao Cromo**. Jornal Exclusivo NH, Novo Hamburgo, p. 8 - 18, 2011.

GUTTERRES, M.; DETTMER, A.; AMARAL, L.; SOUZA, F.; SOUSA, M. Aplicaciones de la Biotecnología em la Piel. **Leder Piel - Revista Técnica de la Piel y sus Manufacturas**, Espanha, Año XIV, n.80, p.36-42, 2010.

HASLAM, E. **Plant polyphenols – vegetable tannins revisited**. Cambridge University Press. Cambridge, 1989, 453p.

HE, Q.; YAO, K.; SUN, D.; SHI, B. Biodegradability of tannin-containing wastewater from leather industry. **Biodegradation**, v.18, p.465–472, 2007.

HEIDEMANN, E. Comparison between chrome and vegetable tanning inferred from collagen bond position. **Das Leder**, v.28, p.99-104, 1997.

HILBERT, F.L. Tanning materials (vegetable), In: R.E. KIRK, D. OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. NewYork: Interscience Encyclopedia, 1954. p. 578–586.

HÖLKER, U.; HÖFER, M.; LENZ, J. Biotechnological advantages of laboratory-scale solid-state fermentation with fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.64, p.175- 186, 2004.

JING, L.; QINGYONG, S.; CHAO, W.; LIAO, X.; SHI BI, S. A novel oxazolidine Curtición agent and its use in vegetable combination Curtición. **Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists**, v.95, p. 165-170, 2011.



KANAGARAJ, J.; SENTHILVELAN, T.; PANDA, R.C.; KAVITHA, S. Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, p. 1-17, 2015.

KHANBABAE, K.; VAN REE, T. Tannins: Classification and Definition. **Natural Products Report**, v. 18, p. 641-649, 2001.

KIEFER, C.G. Curtimento vegetal, In: HOINACKI, E. et al. (Ed.). **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre: SENAI, 1994. cap. 18, p. 357-382.

KRISHNAMOORTHY, G.; SADULLA, S.; SEHGAL, P.K.; MANDAL, A.B. Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215, p. 173-182, 2012.

KUMAR, R.A.; GUNASEKARAN, P.; LAKSHMANAN, M. Biodegradation of tannic acid by *Citrobacter freundii* isolated from a tannery effluent. **Journal of Basic Microbiology**, v. 39, n. 3, p. 161-168, 1999.

LAGEMAAT, J.V.; PYLE, D.L. Solid-state fermentation and bioremediation: development of a continuous process for the production of fungal tannase. **Chemical Engineering Journal**, v.84, p. 115-123, 2001.

LEMMENS, R.H.M.J. WULIJARNI-SOETJIPTO, N. **Plant Resources of South-East Asia No. 3. Dye and Tannin-Producing Plants**, Pudoc : Wageningen, 1991.

MISSIAGGIA, R.R. **Gestão de Resíduos Sólidos Industriais: Caso Springer Carrier**. Porto Alegre, 116p 2002, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Do Rio Grande do Sul.

MONTEIRO, J.M., ALBUQUERQUE, U.P., ARAÚJO, E.L. Taninos: Uma abordagem da Química à Ecologia. **Química Nova**, v.28, p.892-896, 2005.

NAKAMURA, Y.; TSUJI, S.; TONOGAI, Y.; NAKAMURA, Y.; TSUJI, S.; TONOGAI, Y.; Method for analysis of tannic acid and its metabolites in biological samples: Application to tannic acid metabolism in the rat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51,p.331-339, 2003.

NECZAJ, E.; OKONIEWSKA, E.; KACPRZAK, M. Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor. **Desalination**, v.185, p.357-362, 2005.

ONEM, E.; GULUMSER, G.; AKAYB, S.; YESIL-CELIK TAS, O. Optimization of tannin isolation from acorn and application in leather processing. **Industrial Crops and Products**, v.53, p. 16- 22, 2014.

OTUK G.; DESCHAMPS, A.M. Degradation of condensed tannin by several types of yeasts. **Mycopathologia**, v.83, p.107-111, 1983.

PANDEY, A. Solid state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v.13, n.2/3, p.81-84. 2003.

PLAVAN, V.; VALEIKA, V.; KOVTUNENKO, O.; SIRVAITYTE, J. THPS Pretreatment Before Tanning (Chrome or Nonchrome). **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 93, p. 186 - 192, 2009.



PINTO, G. A. S. **Produção de tanase por *Aspergillus niger***. Rio de Janeiro, 213p., 2003. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PIZZI, A. Tannins: Major Sources. Properties and Applications. In: **Monomers. Polymers and Composites from Renewable Resources**, 2008. p.179- 199,

RAMIREZ-CORONEL A.; AUGUR C. Degradation of catechin, a major constituent of coffee pulp by filamentous fungi. **Journées du réseau de mycologie**. Nancy, France, 2003.

SARAVANABHAVAN, S.; FATHIMA, N. N.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Combination of White Minerals with Natural Tannins – Chrome-free Tannage for Garment Leathers. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 91, p. 154 – 158. 2007.

SAXENA, R.K.; SHARMILA, P.; SINGH, V.P., Microbial degradation of tannins; in biotransformations: microbial degradation of health-risk compounds. **Progress in industrial microbiology**.v.32, P. 259–270, 1995.

SCHROEPFER, M.; MEYER, M. Investigations towards the binding mechanisms of vegetable tanning agents to collagen. In: XXXIII Congress of the IULTCS , 2015, Novo Hamburgo, **Anais...** Novo Hamburgo RS, 2015.

SINGHANIA, R.R.; SUKUMARAN, R.K.; PATEL, A.K.; LARROCHE, C.; PANDEY, A. Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases. **Enzyme and Microbial Technology**, v.46, p.541-549, 2010.

SPIER, F., FUCK, W., JACINTO, M.A.C., GUTTERRES, M. Absorption and fixation of vegetable tannins by collagen In: XXXIII Congress of the IULTCS , 2015, Novo Hamburgo, **Anais...** Novo Hamburgo RS, 2015.

TAHIRI, S., DE LA GUARDIA, M. Treatment and valorization of leather industry solid wastes: a review. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 104, p. 52 – 67, 2009.

THOMSON, R. *Leather*, In: E. May, M. Jones (Eds.), **Conservation Science: Heritage Materials**, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2006. p. 92–119.