

MELANINAS FÚNGICAS APLICADAS À BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS



Carlos Eduardo Bacurau¹, Laura Ferri¹, Marlon Henrique Martins¹, Rita Heloisa da Costa Yoem^{2,A}

¹Discente do curso de Farmácia da Universidade Anhembi Morumbi

²Docente do curso de Farmácia da Universidade Anhembi Morumbi

RESUMO

As melaninas fúngicas são pigmentos presentes em diversas espécies de fungos, cujas propriedades vêm sendo estudadas para serem aplicadas em diferentes usos do cotidiano. Esta revisão bibliográfica apresenta inicialmente os quatro tipos de melaninas fúngicas já estudadas até o momento (neuromelanina, feomelanina, piomelanina, eumelanina e alomelanina), além de suas respectivas vias de síntese melanótica - é válido informar que as melaninas fúngicas também podem ser sintetizadas em laboratório, o que proporciona maiores meios de aquisição deste pigmento. Neste artigo também são abordadas as diversas propriedades e aplicações das melaninas fúngicas, a exemplificar: atividade radioprotetora, atividade quelante de metais pesados, caráter termorregulador e antioxidante, entre outras características significantes. Também são citados alguns dos setores industriais mais poluentes para o ecossistema global e a maneira com que as melaninas fúngicas são capazes de tratar estes efluentes, conseqüentemente beneficiam o meio ambiente. A aplicação destes pigmentos fúngicos no tratamento de efluentes industriais é um assunto emergente e são abordados cinco tipos de grandes setores industriais que podem usufruir dos benefícios da utilização das melaninas fúngicas: indústria petroquímica, indústria de pesticidas, indústria têxtil, indústria metalúrgica e de mineração. Para a elaboração desta revisão literária, foram utilizados os seguintes sites de pesquisa como: Google Scholar e PubMed.

Palavras-chaves: "biorremediação"; "melaninas fúngicas"; "sustentabilidade industrial"; "tratamento de efluentes industriais".

ABSTRACT

Fungal melanins are pigments present in several species of fungi, whose properties have been studied to be applied in different everyday uses. This literature review presents initially the four types of fungal melanins already studied so far (neuromelanin, feomelanin, piomelanin, eumelanin and alomelanin) and their respective melanotic synthesis pathways - it is valid to inform that fungal melanins can also be synthesized in the laboratory, which broads the means of acquisition of this pigment. This article also discusses the various applications of fungal melanins, to be exemplified: radioactive activity, heavy metal chelating activity, thermoregulatory and antioxidant character, among other significant characteristics. Some of the most polluting industrial sectors for the global ecosystem and the way fungal melanins are able to treat these effluents are also mentioned, consequently benefiting

¹Autor correspondente - Rita Heloisa da Costa Yoem- E-mail: rita.yoem@gmail.com- ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-1927-5337>

the environment. The application of these fungal pigments in the treatment of industrial effluents is an emerging subject and five types of large industrial sectors are addressed that can benefit from the use of fungal melanins: petrochemical industry, pesticide industry, textile industry, metallurgical and mining industry. For the elaboration of this literary review, the following search sites were used as: Google Scholar and PubMed.

Keywords: “bioremediation”; “fungal melanins”; “industrial sustainability”; “industrial effluent treatment”.

INTRODUÇÃO

As melaninas compreendem uma família de pigmentos ubíquos em numerosos reinos biológicos. Do mesmo modo que existe melanina na pele humana, há diversas melaninas presentes nos fungos com capacidades únicas. Até o momento foram estudados cinco tipos de melaninas: neuromelanina, feomelanina, piomelanina, eumelanina e alomelanina. Anteriormente, sabia-se que a eumelanina e a alomelanina eram as únicas presentes em fungos (a eumelanina é sintetizada pela via da DOPA-quinona e a allomelanina por sua vez, é sintetizada pela via da 1,8-dihidroxi-naftaleno), porém atualmente foram identificados outros tipos de melaninas em espécies fúngicas. (1)

A importância destes pigmentos fúngicos pode ser exemplificada pelas propriedades termorreguladoras; quelatção de metais pesados; atividade antioxidante; proteção contra desidratação, agressão química e física; além de sua atividade radioprotetora, justificada pela destreza de sua interação com uma ampla gama de radiações eletromagnéticas. (2) Estes fatores permitem que certas espécies resistam a condições ambientais extremas, o que possibilita a sua utilização em diversas áreas, evidenciando sua aplicação na biorremediação de águas contaminadas por dejetos industriais.

Entretanto suas estruturas ainda não foram elucidadas por completo, assim como a extração e isolamento do fungo melanótico possui suas limitações. Apesar da sua complexidade e adversidade, sabe-se que determinadas melaninas fúngicas são capazes de adsorver diversos metais pesados como o cobre, cádmio e até mesmo o chumbo. (3)

Estas e outras características presentes nas melaninas fúngicas, despertam o interesse neste pigmento de consideráveis funcionalidades para uso humano, afinal podem ser aplicadas em diferentes usos do cotidiano, envolvendo a retirada de poluentes do ecossistema, além de contribuir para que os processos industriais sejam mais afáveis com o meio ambiente. (4)

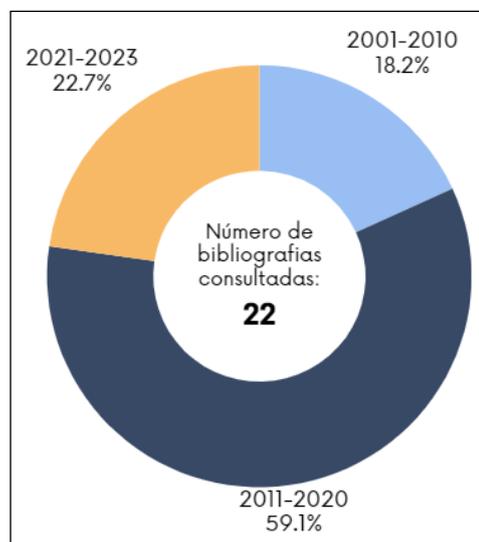
Deste modo, o objetivo desta revisão é apresentar os benefícios provenientes da melanina fúngica a fim de justificar sua aplicação em diversos setores industriais e impulsionar estudos que venham a contribuir com o desenvolvimento sustentável.

MATERIAIS E MÉTODOS

Esta revisão literária foi realizada com base em sites de busca de alta relevância no meio acadêmico e de postagens do meio científico, tais como: Google Scholar e PubMed. Para

encontrar os artigos científicos que correspondiam ao objetivo do trabalho, foram utilizadas palavras-chave na língua inglesa, como por exemplo: “fungal melanins”; “fungal melanins applied in bioremediation”; “fungal melanins and industrial effluent treatment”. Diversos parâmetros foram utilizados para a seleção dos artigos de pesquisa: primeiramente as pesquisas foram feitas em inglês, justificada pelo fato de ser a língua universal e com maior número de pesquisas do ramo científico; Em seguida, os artigos foram filtrados de acordo com o ano de publicação, desta forma, foram priorizados àqueles de postagem mais recente (Figura 1); Por fim, foram selecionados os artigos com maiores números de citações, pois apoia a ideia de que mais estudos foram feitos baseados naqueles artigos, o que comprova a veracidade das informações. Já para a elaboração das imagens, foram utilizados os aplicativos Chemdraw para desenhar as estruturas químicas; e o Canva para a criação do gráfico e da tabela.

Figura 1. Ano de publicação dos artigos referenciados.



Fonte: Figura dos autores.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Tipos de Melaninas Fúngicas

No presente momento, sabe-se da existência e estudam-se cinco tipos de melaninas: neuromelanina (associada ao sistema nervoso), feomelanina (caracterizada pela pigmentação clara),

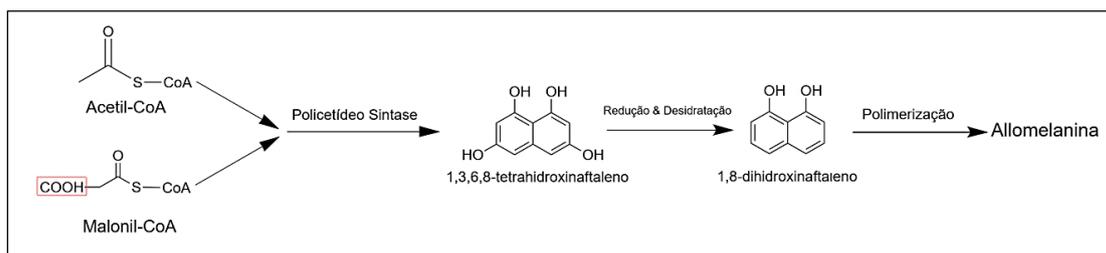
piomelanina (responsável por pigmentos marrons), eumelanina (caracterizada pela pigmentação escura) e alomelanina (a mais comum entre os fungos). Outrora, sabia-se que a eumelanina e a alomelanina eram as únicas presentes em fungos, porém atualmente foram identificados outros tipos de melaninas em espécies fúngicas, como a piomelanina e feomelanina também. (1)

Vias de Síntese

A síntese de melanina no reino fungi pode seguir vias diversas,

devido à variedade de tipos de melanina conhecidos até então. O tipo mais frequente é a alomelanina, a qual é sintetizada por meio da via do dihidroxinaftaleno, cujo início é determinado a partir da ação de uma enzima sobre uma molécula de acetil-CoA ou de malonil-CoA, formando o 1,3,6,8 – tetrahidroxinaftaleno. Esta nova molécula é submetida a uma cascata de reações de redução e desidratação, sintetizando nesta ordem a citalona, o 1,3,8 - trihidroxinaftaleno, o vermelone e por ultimo o 1,8-dihidroxinaftaleno, que através de sua polimerização leva a formação da melanina. (2)

Figura 2. Imagem ilustrativa da via de síntese da Alomelanina.

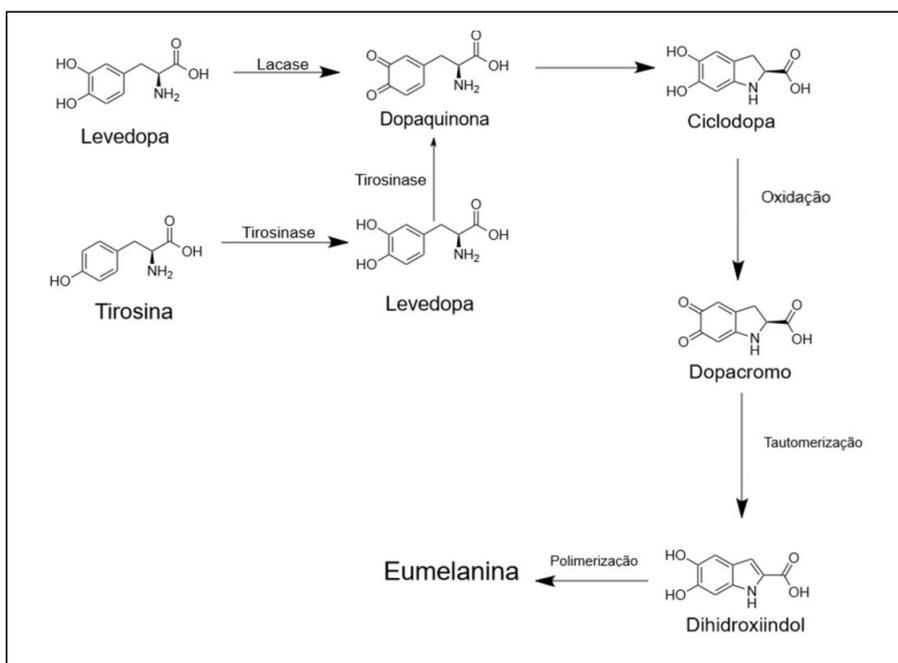


Fonte: Tran-Ly et al., 2020 e Cao W et al., 2021. Modificado pelos autores.

Outra melanina fúngica existente é a eumelanina. Esta variedade é sintetizada pela via L-dopa (L-3, 4-diíroxi-fenilalanina) e tem seu início reconhecido através da tirosina e a L-dopa, onde a tirosina é primeiramente convertida em L-dopa e após este processo, a molécula é oxidada pela enzima

lacase em dopaquinona, uma molécula altamente reativa que através da adição nucleofílica intramolecular pelo grupo amino, acaba formando a ciclodopa; esta molécula por sua vez sofre tautomerização se transformando em dihidroxiindol que finalmente se polimeriza na melanina. (3)

Figura 3. Imagem ilustrativa da via de síntese da Eumelanina

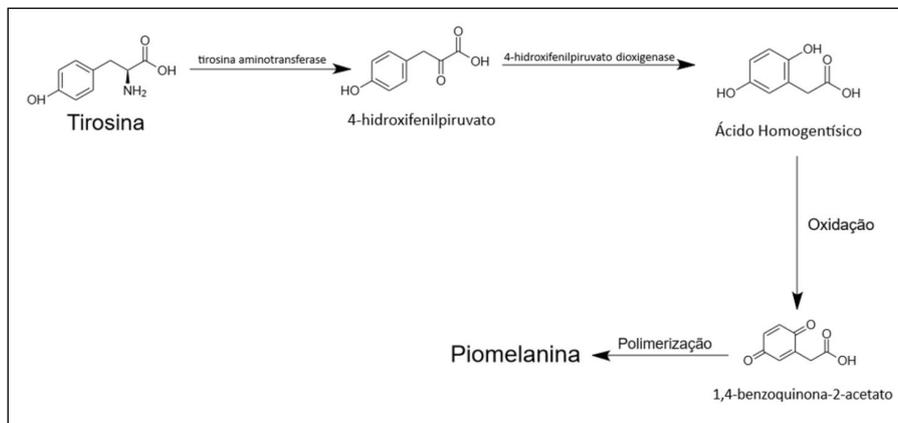


Fonte: Eisenman; Casadevall, 2012 e Cao W et al., 2021. Modificado pelos autores.

Outra forma de melanina existente é a piomelanina. Diferentemente das outras vias provenientes da tirosina, ela ocorre em decorrência da acumulação e auto-oxidação de intermediários de seu catabolismo através da enzima Tirosina AminoTransferase (TAT) (4). O primeiro intermediário, em decorrência da ação desta

enzima, é o 4-hidroxifenilpiruvato, que por sua vez é convertido em ácido homogentísico através da 4-hidroxifenilpiruvato dioxigenase; a última etapa antes da polimerização em piomelanina é uma oxidação do ácido homogentísico, formando um derivado quinônico (1,4-benzoquinona-2-acetato). (5)

Figura 4. Imagem ilustrativa da via de síntese da Piomelanina

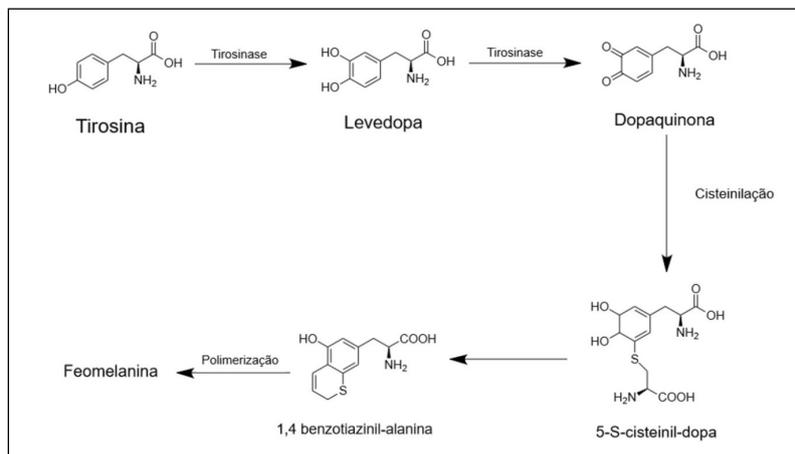


Fonte: Schmalzer-Ripcke et al., 2009 e Cao W et al., 2021. Modificado pelos autores.

Já a feomelanina é ocasionalmente encontrada em sua forma pura na natureza, formando normalmente cerca de 25% da quantidade total de melanina presente, podendo ser encontrada em algumas espécies de fungos, insetos, aves e mamíferos. (1). Assim como outras formas de melanina, sua síntese

começa pela transformação da tirosina em L-DOPA, a partir disto ocorre uma integração entre a molécula de L-DOPA e uma molécula de cisteína (cisteinilação) formando a cisteinil-DOPA e diversos outros intermediários que se polimerizarão formando a feomelanina. (6)

Figura 5. Imagem ilustrativa da via de síntese da Feomelanina.



Fonte: Holcomb et al., 2019 e Cao W et al., 2021. Modificado pelos autores.

Benefícios das Melaninas Fúngicas para o Tratamento de Efluentes

Normalmente a melanina presente em fungos desempenha as funções de fotoproteção (males causados pela radiação solar), absorção de energia, termorregulação, absorção de radiação eletromagnética, ligação com metais, proteção contra

desidratação, agressão química e física. (7) Estes fatores possibilitam a sobrevivência de certas espécies em ambientes de condições extremas, abrindo um leque de possibilidades na utilização tanto dos próprios fungos, como da melanina extraída para o tratamento de ambientes contaminados, em destaque, sua capacidade de ligação com metais se mostra um fator interessante na biorremediação de águas contaminadas por dejetos industriais. (8)

Esta capacidade de ligação com compostos orgânicos e inorgânicos vem da composição aromática da melanina e sua diversidade de grupos hidroxilas, carboxilas, aminas e fenólicos, abrangendo uma grande variedade de possíveis interações e podendo realizar ligações com poluentes; Tais como: pesticidas, drogas, proteínas, polissacarídeos e íons metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e o Pb^{2+} . (9)

Aplicação Industrial das Melaninas Fúngicas

Diversos tipos de indústrias podem se beneficiar das propriedades das melaninas fúngicas para promover seus processos industriais e o meio ambiente. O descarte de resíduos tóxicos no planeta é capaz de fornecer sustento para espécies fúngicas, um exemplo disto, são os fungos radiotróficos que produzem a melanina DHN (um dos tipos que desencadeiam a alomelanina), que, por conseguinte, converte a radiação gama em energia química. Portanto, além de suportarem altos níveis radiação, se nutrem a partir desta, como é o caso de Chernobyl, cujo desastre nuclear de 1986 serviu de habitat para diversos fungos radiotróficos até o momento. (1)

Indústria Petroquímica

A indústria petroquímica é responsável por uma vasta gama de diferentes compostos químicos, entre eles podemos citar os hidrocarbonetos aromáticos como tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno como alguns de seus maiores poluentes uma vez que podemos encontrá-los em combustíveis, tintas, corantes e pesticidas. Devido a isto foram realizados estudos procurando formas de tratar ambientes contaminados por estes compostos. Uma das possíveis formas é a introdução de algumas espécies de fungos melanizados devido à sua capacidade de degradação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e sobrevivência em ambientes contaminados pelos mesmos. Uma investigação apoiada pelo Programa CERCA/Generalitat de Catalunya e pelo Programa IRTA Seed Research Fund, identificou a presença de 71 produtos químicos voláteis em um laboratório cujo limite de detecção foi extrapolado. Porém, com a presença de biomassa fúngica, estes compostos foram removidos em 96%. (8,10,11)

Indústria de Pesticidas

A evolução dos produtos agrícolas pode ser determinada pela integridade dos alimentos, redução de perdas, controle de pragas, melhora do rendimento e da colheita. Para isto, o uso de pesticidas (também chamados de agrotóxicos) foi introduzido desde 1870 no meio rural, cujas técnicas eram muito mais singelas do que os pesticidas atuais, embora surtiram algum efeito. (12)

Os pesticidas podem envolver o controle de diversos tipos de organismos, sendo classificados como: bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, entre outros. A aplicação destes agrotóxicos, como o próprio nome diz, possui a potência suficiente para penetrar no meio ambiente e torná-lo tóxico. (13)

Uma vez inserido, pode sofrer volatilização, transferência para outros alimentos (através de adsorção) ou transferência para outros meios (através do escoamento e lixiviação). Estes podem também sofrer degradação, acarretando na produção de novas substâncias químicas, nocivas não somente ao meio ambiente, como para outros seres vivos, incluindo nós mamíferos. (12,14)

A composição destes pesticidas varia de acordo com sua classificação: orgânicos e inorgânicos. Os pesticidas inorgânicos são aqueles que possuem em sua composição substâncias como: sulfato de cobre, sulfato ferroso, cobre, cal e enxofre, cujos componentes podem ser quelados pelas espécies fúngicas pigmentadas pela melanina. De acordo com os estudos de Sono et al, 2012, discos de diversos tamanhos foram revestidos com eumelanina sintética e expostos a diferentes tipos de metais pesados e em pHs variados. Alguns dos dados obtidos detalharam que a ligação de íons de chumbo com o disco revestido foi superior a 95%, enquanto a ligação de íons de cobre com o disco foi superior a 90%, comprovando sua afinidade de ligação com metais pesados. (15)

Figura 6. Percentual de ligação de metais pesados com discos revestidos por eumelanina sintética.

ÍONS DE METAIS PESADOS	PERCENTUAL DE LIGAÇÃO COM DISCO REVESTIDO POR EUMELANINA
Chumbo	> 95%
Cobre	92,3%
Cádmio	68,9%
Zinco	47,9%

Fonte: Sono et al., 2012. Modificado pelos autores.

Assim como os pesticidas inorgânicos, os orgânicos também podem ser ligados às melaninas fúngicas, o que colabora para seu desprendimento da natureza, viabilizando o uso da água e do solo anteriormente contaminados por inseticidas organofosforados, herbicidas análogos de metabólitos e hormônios, nematocidas de benzimidazol, entre outros exemplos. (12,16)

Indústria Têxtil

As indústrias têxteis são fontes primárias de economia em diversos países, entre eles Brasil e China. O consumo desenfreado de vestuários tem causado danos ambientais de intensa preocupação, visto que é uma das principais fontes de poluição no ecossistema, com destaque ao solo e à água. (17)

Esta poluição provém da grande quantidade de corantes sintéticos produzidos e utilizados no tingimento dos tecidos todos

os dias, totalizando toneladas e toneladas anualmente. Estes corantes são chamados de Poluentes Corantes Persistentes (PCPs) e seu risco está associado à sua toxicidade, resistência e alta estabilidade, o que dificulta sua degradação no ambiente e aumenta o seu acúmulo. (18)

Além dos corantes, é possível notar a presença de outros compostos nas águas residuais das indústrias têxteis, como: formaldeído, fenóis, surfactantes, pentaclorofenol, tolueno, benzeno, entre outras substâncias. Nos efluentes da indústria têxtil também podem ser encontrados metais pesados como: chumbo, cádmio, arsênico, cromo, zinco e níquel. Ademais, as águas residuais provenientes deste setor industrial, são caracterizadas por pH elevado, cloratos, sulfetos, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (TSS), etc. (19)

Um ensaio feito por Blasi et al, 2016, citou a capacidade de fungos melanizados em degradar hidrocarbonetos aromáticos. Neste experimento, foi utilizado o tolueno e o resultado comprovou a degradação de 65% desta substância. (10)

Deste modo, faz-se necessário um tratamento adequado da água para minimizar contaminações ambientais e possíveis ameaças para a saúde humana. Experimentos com melaninas fúngicas, ainda que requeiram análises mais detalhadas, seriam de grande relevância para estes fins. Isto porque as melaninas fúngicas possuem alto desempenho na quelação de metais pesados, suas adaptações em diferentes meios podem ser útil para efluentes com alto pH, além de suas capacidades de ligação com substâncias poluentes para o ecossistema. (7)

Indústria Metalúrgica e de Mineração

Outra área de interesse para a aplicação de melanina na remediação de águas é a indústria metalúrgica, englobando desde a mineração de materiais até seu refinamento. Devido à alta demanda destas indústrias por recursos hídricos é produzida uma grande quantidade de dejetos industriais decorrentes do próprio processo de mineração, extração, purificação e fabricação, liberando assim diversos poluentes como metais pesados, materiais radioativos e compostos orgânicos. (20)

Outro fato importante relacionado aos fungos melanóticos, é a capacidade de resistência a ambientes extremos quanto à radiação, pH e temperatura. Um trabalho realizado por Mahmoud et al, 2004, utilizou esporos de *A. alternava* associados ao Césio-137 e Cobalto-60 por 21 dias e foi obtido como resultado, a absorção de 39% e 45% dos respectivos radioisótopos, comprovando sua atividade radioprotetora. Todos os fatores mencionados demonstram que a melanina fúngica pode ser uma ferramenta alternativa e até mesmo essencial para o tratamento de águas contaminadas provenientes destes setores industriais. (8,21,22)

CONCLUSÃO

Esta revisão bibliográfica sobre a aplicação de melaninas fúngicas para o tratamento de efluentes industriais, contempla não somente os diversos benefícios provenientes destes

fungos melanóticos, como também a variedade de aplicações em diferentes setores industriais. Pressupõe-se que estudos associados a este tema devam ser estimulados, pois trata-se de um método de tratamento de água sustentável, que não traz malefícios à saúde humana e para a indústria, além de que, melaninas fúngicas constituem uma matéria prima que pode ser encontrada na natureza ou podem ser sintetizadas em laboratório.

REFERÊNCIAS

- 1.Cao W, Zhou X, McCallum NC, Hu Z, Ni QZ, Kapoor U, et al. Unraveling the structure and function of melanin through synthesis. *J Am Chem Soc.* 24 de fevereiro de 2021;143(7):2622–37.
- 2.Tran-Ly AN, Reyes C, Schwarze FW, Ribera J. Microbial production of melanin and its various applications. *World J Microbiol Biotechnol.* 1o de novembro de 2020;36(11).
3. Eisenman HC, Casadevall A. Synthesis and assembly of fungal melanin. *Appl Microbiol Biotechnol.* fevereiro de 2012;93(3):931–40.
- 4.Schmaler-Ripcke J, Sugareva V, Gebhardt P, Winkler R, Kniemeyer O, Heinekamp T, et al. Production of pyomelanin, a second type of melanin, via the tyrosine degradation pathway in *Aspergillus fumigatus*. *Appl Environ Microbiol.* janeiro de 2009;75(2):493–503.
- 5.Turick CE, Knox AS, Becnel JM, Ekechukwu AA, Milliken CE. Properties and Function of Pyomelanin. *Biopolymers.* 28 de setembro de 2010;
- 6.Holcomb NC, Bautista RM, Jarrett SG, Carter KM, Gober MK, D’Orazio JA. cAMP-mediated regulation of melanocyte genomic instability: A melanoma-preventive strategy. *Adv Protein Chem Struct Biol.* 1o de janeiro de 2019;115:247–95.
- 7.Cordero RJB, Casadevall A. Functions of fungal melanin beyond virulence. *Fungal Biol Rev.* 1o de março de 2017;31(2):99–112.
- 8.Mattoon ER, Cordero RJB, Casadevall A. Fungal melanins and applications in healthcare, bioremediation and industry. *Journal of Fungi.* 1o de junho de 2021;7(6).
- 9.Oh JJ, Kim JY, Kim YJ, Kim S, Kim GH. Utilization of extracellular fungal melanin as an eco-friendly biosorbent for treatment of metal-contaminated effluents. *Chemosphere.* 1o de junho de 2021;272.
- 10.Blasi B, Poyntner C, Rudavsky T, Prenafeta-Boldú FX, Hoog S De, Tafer H, et al. Pathogenic yet environmentally friendly? black fungal candidates for bioremediation of pollutants. *Geomicrobiol J.* 15 de março de 2016;33(3–4):308–17.
- 11.Prenafeta-Boldú FX, Roca N, Villatoro C, Vera L, de Hoog GS. Prospective application of melanized fungi for the biofiltration of indoor air in closed bioregenerative systems. *J Hazard Mater.* 5 de janeiro de 2019;361:1–9.
- 12.Tudi M, Ruan HD, Wang L, Lyu J, Sadler R, Connell D, et al. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *Int J Environ Res Public Health.* 1o de fevereiro de 2021;18(3):1–24.
- 13.Mnif W, Hassine AIH, Bouaziz A, Bartegi A, Thomas O,

Roig B. Effect of endocrine disruptor pesticides: A review. Vol. 8, International Journal of Environmental Research and Public Health. MDPI; 2011. p. 2265–303.

14.Fontana AR, Lana NB, Martinez LD, Altamirano JC. Ultrasound-assisted leaching-dispersive solid-phase extraction followed by liquid-liquid microextraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in sediment samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*. 30 de junho de 2010;82(1):359–66.

15.Sono K, Lye D, Moore CA, Boyd WC, Gorlin TA, Belitsky JM. Melanin-based coatings as lead-binding agents. *Bioinorg Chem Appl*. 2012;2012.

16.Kim KH, Kabir E, Jahan SA. Exposure to pesticides and the associated human health effects. Vol. 575, *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V.; 2017. p. 525–35.

17.Abreu MCS De, Castro F De, Soares FDA, Silva Filho JCL Da. A comparative understanding of corporate social responsibility of textile firms in Brazil and China. *J Clean Prod*. janeiro de 2012;20(1):119–26.

18.Kishor R, Purchase D, Saratale GD, Saratale RG, Ferreira LFR, Bilal M, et al. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *J Environ Chem Eng*. 1o de abril de 2021;9(2).

19.Hubadillah SK, Othman MHD, Tai ZS, Jamalludin MR, Yusuf NK, Ahmad A, et al. Novel hydroxyapatite-based bio-ceramic hollow fiber membrane derived from waste cow bone for textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 1o de janeiro de 2020;379.

20.Sun W, Xu X, Lv Z, Mao H, Wu J. Environmental impact assessment of wastewater discharge with multi-pollutants from iron and steel industry. *J Environ Manage*. 1o de setembro de 2019;245:210–5.

21.Wu P, Jiang LY, He Z, Song Y. Treatment of metallurgical industry wastewater for organic contaminant removal in China: Status, challenges, and perspectives. *Environ Sci (Camb)*. 1o de novembro de 2017;3(6):1015–31.

22. Mahmoud YAG. Uptake of Radionuclides by Some Fungi. *Mycobiology*. 2004;32(3):110–4.