

REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE COBRE EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

¹Mónica García, ^{1,2}Miriam Pérez, ¹Mirta Stupak, ^{1,2}Guillermo Blustein*

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas-CIDEPINT- (CICPBA-CONICET), Calle 52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata; Argentina.

*antifouling@cidepint.gov.ar

²Universidad Nacional de La Plata

INTRODUCCIÓN

La aplicación de pinturas antiincrustantes es el método más empleado para controlar el *biofouling* marino. Estas pinturas contienen sustancias tóxicas tales como TBT y óxido cuproso que son altamente contaminantes del agua, los sedimentos y la biota. Si bien el uso del TBT ha sido prohibido debido al daño que ocasiona en el ecosistema marino, no ha sucedido lo mismo con el óxido cuproso. En este contexto se buscan productos de origen natural que permitan reducir el contenido de cobre de las formulaciones y de este modo disminuir su aporte al medio ambiente.

Los metabolitos secundarios extraídos de plantas tienen aplicaciones en la medicina étnica y preservación de alimentos así como en la industria cosmética y farmacéutica. Si bien estos compuestos son de origen natural, muchos de ellos se obtienen por síntesis en laboratorio lo que representa una ventaja desde el punto de vista de su disponibilidad en el mercado. En este sentido se eligió el guayacol a fin de evaluar su comportamiento en laboratorio y en el mar. La hipótesis que se plantea es que podría actuar inhibiendo el proceso inicial de asentamiento del biofouling marino y consecuentemente evitar la fijación posterior del macrofouling.

El guayacol (o-metoxifenol; metilcatecol; 2-metoxifenol) es un compuesto fenólico natural que se aísla de la resina del *Guaiacum officinale*, planta perteneciente a la familia de las Zygophyllaceae. Industrialmente puede obtenerse por síntesis orgánica a partir del catecol. Este compuesto se utiliza en clínica como expectorante, antiséptico, y anestésico local entre otras aplicaciones.

Los objetivos de este trabajo son por un lado evaluar la potencial actividad antifouling del guayacol en el laboratorio y por otro reducir el contenido de cobre en las pinturas antiincrustantes usando guayacol como aditivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ensayos en laboratorio

Los ensayos se realizaron sobre larvas nauplii y cypris del cirripedio *Balanus amphitrite*, organismo con exoesqueleto calcáreo considerado entre los más perjudiciales dentro de la comunidad incrustante.

Se realizaron test de toxicidad usando 30 nauplii II de *Balanus amphitrite* registrándose los resultados luego de 24 horas de exposición a fin de determinar la concentración letal para el 50% de la población (LC₅₀). Los parámetros estudiados para evaluar el efecto de los compuestos fueron los movimientos de natación y el fototactismo.

Por otra parte se realizaron test de asentamiento utilizando 20 cypris que fueron mantenidas a 6°C durante 4 días previo al ensayo (Rittschof *et al.* 1992). Se determinó la concentración efectiva para inhibir el asentamiento del 50% de la población (EC_{50}). Las larvas no nadadoras, con apéndices extendidos o con sus valvas cerradas fueron consideradas como inactivas. La observación se realizó bajo estereomicroscopio y se registraron los porcentajes de larvas nadadoras, inactivas y fijadas; Las experiencias se realizaron a $22 \pm 2^\circ C$, por triplicado con sus respectivos controles; se aplicaron test estadísticos evaluándose los resultados con ANOVA y test de contraste Tukey. Los valores de LC_{50} y EC_{50} fueron calculados con un límite de confianza de 95% utilizando regresión Probit (SPSS 19).

Se evaluó el efecto de soluciones de guayacol entre 0,09 y 1,82 mM.

Ensayos en el mar

Se prepararon dos pinturas antifouling, una conteniendo un 16% v/v de cobre y otra con un contenido del 1,6% de cobre y 2% de guayacol. Las pinturas se aplicaron sobre paneles de acrílico arenados y desengrasados de 8 cm x 12 cm hasta obtener un espesor final de película seca de $150 \pm 5 \mu m$. Se expusieron en el Club de Motonáutica del puerto de Mar del Plata ($38^\circ 08' S - 57^\circ 31' W$) a 50 cm por debajo de la superficie del agua.

Luego de 90 días de inmersión en el mar se registraron los porcentajes de cobertura de los paneles para cada especie de micro y macrofouling. Las experiencias se realizaron por duplicado con testigos de acrílico. Se aplicaron test estadísticos evaluándose los resultados con ANOVA y test de contraste Tukey.

RESULTADOS

Ensayos en laboratorio

Los ensayos de toxicidad realizados con nauplii de *Balanus amphitrite* en el laboratorio demostraron un marcado efecto inhibitorio del guayacol con un LC_{50} de 0,534 mM para las 24 horas de exposición, con un intervalo de confianza para el 95% entre 0,425 y 0,679mM. A su vez, los resultados indican que el efecto inhibitor del guayacol se incrementa con la concentración.

En cuanto al test de asentamiento, el análisis ANOVA indica que hay diferencias significativas en los porcentajes de fijación de las cypris frente a las distintas concentraciones ensayadas, el guayacol presenta efecto antiincrustante significativo ($p < 0,05$) a partir de 0,182. Por otra parte, la concentración inhibitoria para el 50% de la población de cypris (EC_{50}) fue de 0,419 mM con un intervalo de confianza entre 0,314 y 0,565mM.

Ensayos en el mar

Los resultados obtenidos luego de la inmersión en el mar demuestran que las pinturas con cobre+guayacol presentaron una muy buena performance dado que disminuyeron la densidad y diversidad específica del micro y del macrofouling. Se observaron diferencias significativas con respecto a los controles de acrílico en la fijación de algunas diatomeas como *Nitzschia longissima* y *Pleurosigma* sp.; en el caso de los macroorganismos las diferencias fueron debidas al asentamiento de *Bugula* spp y

Botryllus spp. ($p < 0.05$). Es importante destacar que no se registraron diferencias significativas en los porcentajes de cobertura y diversidad entre las formulaciones con cobre y la pintura con cobre+guayacol ($p > 0,05$).

CONCLUSIONES

La efectividad de las pinturas formuladas con guayacol+cobre fue similar a las pinturas que sólo contenían cobre como pigmento antifouling. Es de destacar que si bien presentan una performance equivalente, la primera tiene un contenido de cobre 90% menor, con lo cual se satisface el objetivo propuesto de reducir la cantidad de cobre manteniendo la actividad antifouling.

Esta considerable reducción trae aparejados otros beneficios, como son una disminución del aporte de contaminantes al medio marino y un ahorro importante en los costos de elaboración de la pintura.

Referencias

Rittschof D, Clare A, Gerhart D, Sister Avelin Mary, Bonaventura J (1992)
Barnacle in vitro assays for biologically active substances: toxicity and settlement assays using mass cultured *Balanus amphitrite amphitrite* Darwin. Biofouling 6: 115–122