

PINTURAS ANTIFOULING FORMULADAS CON PRODUCTOS NATURALES

Blustein, Guillermo^{1,2}; Sánchez, Marianela³; Pérez, Miriam^{1,4}; Mazzuca, Marcia⁵; García, Mónica¹; Patiño, Laura³; Paola, Analía^{1,4}; Schejter, Laura⁶; Prieto, Iván³; Pis Diez, Cristian³; Valdez, María³; Quintana, Rodrigo³; Cordeiro, Ralf³; Pérez, Carlos³; Avigliano, Esteban³; Palermo, Jorge³.

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET- UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina

2 Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina

3 Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos en Química Orgánica (UMYMFOR), UBA-CONICET, CABA, Argentina

4 Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), CONICET, Mar del Plata, Argentina

5 Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina

m.perez@cidepint.ing.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: productos naturales, anillo furano, biofouling, pinturas antifouling.

ANTIFOULING PAINTS BASED ON NATURAL PRODUCTS

KEYWORDS: natural products, furan ring, biofouling, antifouling paints.

La comunidad de organismos incrustantes o *biofouling* incluye especies que completan sus ciclos biológicos sobre sustratos duros. La escasez de este tipo de sustratos naturales como rocas o raíces lleva a que los organismos se asienten sobre sustratos duros artificiales y así colonicen cascos de barcos, muelles, boyas, redes y otros tipos de superficies duras. La fijación de los organismos ocasiona grandes perjuicios económicos dado que afectan por un lado su funcionamiento y por otro obligan a la reparación de las partes dañadas.

Las pinturas antiincrustantes o *antifouling* comúnmente utilizadas para la protección de las embarcaciones han sido cuestionadas e incluso muchas de ellas prohibidas, dado que liberan paulatinamente compuestos como cobre y zinc que resultan altamente contaminantes del agua y los sedimentos.

Por esta razón, la identificación de nuevos compuestos igualmente efectivos pero amigables con el medio ambiente es el desafío que plantea la legislación vigente desde las últimas décadas a fin de evitar la creciente contaminación del mar.

En este resumen se presenta la actividad antiincrustante de distintos compuestos obtenidos de organismos vegetales y animales que fueron incluidos en pinturas de matriz soluble. Estas pinturas fueron formuladas y elaboradas en el CIDEPINT, aplicadas sobre paneles de acrílico arenados (4x12cm) y expuestas en el puerto de Mar del Plata durante los meses de verano, período en el que ocurre la mayor fijación. En todos los casos la actividad antiincrustante y de los controles se estimó mediante porcentajes de cobertura utilizando una grilla de puntos al azar. Se aplicaron tests estadísticos.

Los productos ensayados de origen vegetal se extrajeron del 'guatambú blanco' (*Balfoourodendron riedelianum*, Rutaceae) y de la 'mata-guanaco', arbusto distribuido en el sur de Argentina y Chile (*Nardophyllum bryoides*, Asteraceae), en tanto que los de origen animal se obtuvieron del coral *Acanthogorgia laxa* (Octocorallia, Parmuriceidae) y de la esponja *Dendrilla antarctica* (Demospongiae), ambas especies recolectadas en campañas antárticas.

Del 'guatambú blanco' se obtuvieron dos alcaloides furoquinolínicos identificados como kokusaginina y flindersiamina; ambos compuestos resultaron altamente efectivos evitando el crecimiento y desarrollo de las algas *Ulva intestinalis* y *Griffithsia* sp. Asimismo, afectó la fijación de especies coloniales como briozoos (*Bugula* sp.) y ascidias (*Botryllus* sp.) y redujo significativamente el asentamiento de organismos con exoesqueleto calcáreo como cirripedios (*Balanus* sp.) y gusanos tubícolas (*Hydroides* sp.).

Por otra parte, se logró extraer el componente mayoritario de la 'mata-guanaco' identificado como ácido secoquiliolídico (diterpenoide). Fue efectivo para evitar la fijación de la mayoría de los integrantes de la comunidad con excepción de la ascidia colonial *Botryllus* sp. cuyo asentamiento no fue afectado por el compuesto.

Los compuestos con actividad antifouling extraídos del coral *Acanthogorgia laxa* fueron linderazuleno y ketolactona, ambos sequitерpenoides. Las pinturas antiincrustantes conteniendo estos compuestos fueron efectivas evitando la fijación del alga roja *Griffithsia*, los poliquetos *Hydroides* y *Polydora* y la ascidia colonial *Botryllus*. Por otra parte, el linderazuleno presentó también actividad antifouling contra la fijación de colonias del briozoo *Bugula* en tanto que la ketolactona no resultó efectiva para esta especie.

Se logró identificar dos compuestos con actividad antifouling de la esponja *Dendrilla antarctica*, ellos son los nor-diterpenoides 9,11-dihydrogracilin A y 9,11-dihydrogracilinona A. Ambos compuestos fueron efectivos contra la fijación de ascidias solitarias y coloniales, especies muy abundantes en el puerto Mar del Plata.

Las moléculas presentadas tanto de origen vegetal como animal tienen en común la presencia de los anillos furano y/o furano-lactona. Ambas son estructuras privilegiadas que han sido detectadas en muchas especies de algas, hongos, esponjas y octocorales con distinta actividad biológica, entre ellas actividad antifouling^[1-4]. El anillo furano fue considerado responsable de evitar la fijación del macrofouling e indirectamente del microfouling en virtud que modifica la densidad y/o la composición del biofilm^[4].

Estos resultados destacan la importancia de los productos naturales y la identificación de las estructuras responsables como fuente sostenible de potenciales compuestos antiincrustantes.

REFERENCIAS

[1] Clare, A.; Rittschof, D.; Hooper, I.; Bonaventura, J. (1999). Antisettlement and narcotic action of analogues of diterpene marine natural product antifoulants from octocorals, *Marine Biotechnology*, 1 (5), 427-436.

[2] Hellio, C.; Tsoukatou, M.; Maréchal, J.; Aldred, N.; Beaupoil, C.; Clare, A.; Vagias,

C.; Roussis, V. (2005). Inhibitory effects of Mediterranean sponge extracts and metabolites on larval settlement of the barnacle *Balanus amphitrite*, *Marine Biotechnology*, 7 (4), 297-305.

[3] Shao, C.; Wu, H.; Wang, C.; Liu, Q.; Xu, Y.; Wei, M.; Qian, P.; Gu, Y.; Zheng, C.; She, Z.; Lin, Y. (2011). Potent antifouling resorcylic acid lactones from the gorgonian derived fungus *Cochliobolus lunatus*. *Journal of Natural Products*, 74 (4), 629-633.

[4] Li, Y.; Wu, H.; Xu, Y.; Shao, C.; Wang, C.; Qian, P. (2013). Antifouling activity of secondary metabolites isolated from Chinese marine organisms. *Marine Biotechnology* 15 (5), 552-558.