

COMPUESTOS FENOLICOS Y EL MEDIO AMBIENTE

M.Sc. Conrado Camacho Campos

Facultad de Agronomía. Centro de Tecnología Enzimática (CETENZ). *Universidad de Matanzas*
“Camilo Cienfuegos”. Vía Blanca Km.3, Matanzas, Cuba.

Resumen.

La presencia en el medio ambiente de los compuestos fenólicos es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico.

Son un centro de atención permanente de distintas ramas de la ciencia debido a su persistencia, toxicidad y capacidad de bioconcentración en las aguas, el suelo, los alimentos, los animales (terrestres y marinos) y el hombre.

En este trabajo se comenta sobre su origen, distribución en la naturaleza, efectos nocivos y métodos de solución a la contaminación. También se reportan las concentraciones de fenoles en aguas procedentes de las ciudades de Cárdenas y Matanzas.

El principal objetivo de esta monografía es proveer a los profesionales y técnicos, en especial aquellos relacionados con los campos de la industria química, la contaminación ambiental y la salud; de una información relevante, apropiada y científica sobre los compuestos fenólicos.

Palabras claves: Fenol, compuestos fenólicos, contaminación ambiental, toxicidad.

INDICE

RESUMEN	
INTRODUCCION	1
DESARROLLO	2
I.- Fenoles.	2
I.I.- Propiedades Físicas y Químicas.	2
II.- Compuestos Fenólicos en el Medio Ambiente.	3
II.I.- Fenoles Naturales.	3
II.II.- Fenoles Sintéticos.	4
II.III.- Ciclo Natural de los Fenoles.	4
II.IV.- Fenoles en las Aguas.	7
II.V.- Degradación Microbiana	9
II.VI.- Compuestos Fenólicos en Muestras de Aguas Cubanas	9
III.- Efectos Tóxicos de los Fenoles.	12
III.I.- Efectos Crónicos.	13
III.II.- Toxicidad Aguda.	15
III.III.- Toxicidad en el Hombre.	15
III.IV.- Relación Toxicidad – Estructura de los Fenoles.	16
IV.- Efectos Estéticos en los Ecosistemas.	17
V.- Legislación sobre Compuestos Fenólicos.	17
VI.- Propuestas de Soluciones a la Contaminación con Fenoles.	18
VII.- Aplicaciones y Beneficios de los Compuestos Fenólicos	21
CONCLUSIONES.	22
BIBLIOGRAFIA.	23

INTRODUCCION

Los fenoles, dentro de los compuestos químicos, constituyen un centro de atención permanente para los estudiosos de la química, los procesos industriales y el medio ambiente por las siguientes razones:

- Los miembros de esta familia tienen propiedades desinfectantes, plaguicidas, antisépticas, edulcorantes, oxidantes, colorantes y detonantes que han despertado el interés industrial por su diversidad de aplicaciones, todo lo cual aumenta el riesgo de dispersión en el medio ambiente.
- El estudio del grado de contaminación de los ecosistemas y la reducción o eliminación de su efecto contaminante se torna notablemente importante debido a su toxicidad y persistencia.

Su presencia en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente de carácter agrícola e industrial.

Cuba no constituye una excepción en la situación expuesta ni en las causales que internacionalmente las han provocado. Durante décadas, las ciudades de Matanzas y Cárdenas han recepcionado, en las aguas del manto freático y de sus ríos y bahías, los residuales de la zona residencial y de las industrias enclavadas en su territorio.

Los fenoles vertidos al medio ambiente sufren un proceso de dispersión que depende de sus propiedades físico – químicas, por ello resulta vital prestar interés a su origen, migración y distribución en los ecosistemas.

Los compuestos en estudio son fácilmente absorbidos por los animales y el hombre a través de la piel y las membranas mucosas. Su toxicidad afecta directamente a gran variedad de tejidos, órganos, sistemas de órganos e incluso a los cromosomas.

El principal objetivo de esta monografía es proveer a los profesionales y técnicos, en especial aquellos relacionados con los campos de la industria química, la contaminación ambiental y la salud; de una información relevante, apropiada y científica sobre los compuestos fenólicos y los riesgos que implica su manejo para el medio ambiente y la salud humana.

DESARROLLO

I.- Fenoles

Los fenoles son compuestos aromáticos que se caracterizan por tener uno o varios grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático. Por lo general, se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol. Sin embargo, en ocasiones esta nomenclatura se reduce a los hidroxicompuestos y los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles.

Esta definición incluye los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles, derivados de núcleos aromáticos condensados (naftoles) y algunos productos resultantes de la degradación de los plaguicidas. Las propiedades de cada uno de estos compuestos químicos dependen de la naturaleza de los grupos sustituidos en el anillo bencénico (Train, 1979). Del total de los compuestos fenólicos aproximadamente el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético.

II Propiedades Físicas y Químicas

Las propiedades físico - químicas de los compuestos fenólicos, tales como su solubilidad en agua, los valores de pKa, el coeficiente de reparto n-octanol/agua y su densidad relativa, ha contribuido al conocimiento de los factores moleculares que gobiernan su distribución medioambiental y al estudio de la relación estructura - actividad aplicables a Farmacología y Toxicología. (Tabla 1).

Los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con puntos de ebullición elevados debido a su facilidad para formar enlaces por puentes de hidrógeno.

Generalmente son incoloros y se exceptúan aquellos que tienen en su estructura algún grupo capaz de dotarles de coloración, por ejemplo el grupo nitro (-NO₂). A menudo se encuentran coloreados debido a su facilidad de oxidarse. Su oxidación depende del grado de exposición a la luz, al aire y a la presencia de impurezas metálicas.

Tabla 1.- Constantes físico - químicas de algunos compuestos fenólicos.

Compuesto	Peso Molecular	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)	Densidad Relativa	Solubilidad en Agua % (p/p)
PCF	266.34	191.0	310.0	1.978 (22 °C)	20- 25 mg/L
2,4,6 TCF	197.45	69.5	246.0	1.490 (35 °C)	P.S
2,4 DCF	163.00	45.00	210.0	-	P.S
2CF	128.56	9.0	174.9	1.2634 (20 °C)	0.1
F	94.11	43.00	181.7	1.0722 (20 °C)	6.6
4,6 DN - 2 - MF	198.13	83.0 - 85.0	-	-	128 mg/L
2,4 DNF	184.11	115 -116	8.0	1.6830 (24 °C)	0.033
2 NF	139.11	45.3 - 45.7	216.0	1.2942 (40 °C)	0.108
4 C 3 MF	142.59	66.0 - 68.0	235.0	-	P.S
2,4 DMF	122.17	27.0 - 28.0	210.0	1.5420 (14 °C)	P.S

pentaclorofenol (PCF); 2,4,6 triclorofenol (2,4,6 TCF); 2,4 diclorofenol (2,4 DCF); fenol (F); 2 clorofenol (2CF); 4,6 dinitro 2 metilfenol (4,6 DN - 2 - MF); 2,4 dinitrofenol (2,4 DNF); 2 nitrofenol (2 NF); 4 nitrofenol (4 NF); 4 cloro 3 metilfenol (4 C 3 MF); 2,4 dimetilfenol (2,4 DMF).

P.S .- Poco soluble

S .- Sublima

D.- Descompone

Los fenoles, como los alcoholes, contienen el grupo $-OH$, lo que les confiere algunas semejanzas. Sin embargo, tanto en la preparación, como en las propiedades estos compuestos son bastante diferentes. Los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes y en consecuencia son solubles en disolución diluida de hidróxido de sodio.

La mayor parte de los fenoles, principalmente los más sustituidos, son poco solubles en agua y su solubilidad disminuye cuando aumenta la fuerza iónica del medio.

La reacción de oxidación es compleja y está determinada por su propia estructura. La mayoría de ellos dan lugar a derivados de difenilo o a quinonas que son los responsables del color. (Brewster, 1966).

La propiedad química más notable de los fenoles es la elevada reactividad del anillo en reacciones que implican sustituciones electrofílicas, lo que posibilita la formación de gran cantidad de compuestos moleculares con bases orgánicas y con ácidos e iones orgánicos e inorgánicos.

Los fenoles se copulan con las sales de diazonio y forman colorantes azoicos, también se obtienen soluciones con coloraciones rojas o púrpuras al reaccionar con el cloruro de hierro (III).

II.- Compuestos Fenólicos en el Medio Ambiente

La presencia de fenoles en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente, de carácter agrícola e industrial.

Los procesos de producción de industrias como son: farmacéutica, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, petróleo, colorantes, cuero, papel, coquerías, destilerías de alquitrán, pesticidas y plaguicidas expulsan alrededor del 26.3% de los fenoles al aire, aproximadamente el 73,3% a las aguas y cerca del 0,4% en el suelo y los sedimentos acuáticos (Mohan et al, 2004).

II.I Fenoles Naturales

Son un grupo de sustancias químicas orgánicas de importancia biológica, se encuentran formando parte de algunas estructuras celulares de las plantas y árboles, mientras que otros se forman como productos del metabolismo celular o son producidos por algunos vegetales como compuestos bactericidas. En general su presencia en las plantas se debe a su actividad antioxidante, su capacidad de unir especies con oxígeno activo y especies electrófilas, la capacidad de inhibir la nitrosación y de quelatar iones metálicos, su potencial autooxidación y su capacidad de modular ciertas actividades enzimáticas en las células.

Los fenoles naturales se clasifican en:

- a. Fenoles vegetales simples, son monohidroxi o polihidroxifenoles. Algunos son secretados como sustancias antibacterianas por las macroalgas *Laminaria japonica* y *L. cichorioides* (Di Lorenzo et al., 1993; Dimitrieva, 1995), mientras que otros se liberan como productos de la transformación metabólica de compuestos aromáticos y pueden ingresar al agua a partir del proceso de humificación.
- b. Materiales de tinción, se encuentran almacenados en las vacuolas de los tejidos vegetales, llegándose a acumular en grandes cantidades en los tejidos secos. Se clasifican en hidrosolubles y condensados. Ambos tipos se disuelven en el agua y por

su bajo grado de polimerización se usan en la industria peletera para teñir. Estos compuestos ingresan a los sistemas acuáticos luego de la descomposición de tejidos vegetales o por las descargas de las aguas residuales de la industria peletera y maderera (Prousek, 1993).

- c. Las ligninas son compuestos altamente polimerizados, con un contenido elevado de grupos metoxilos, siendo insolubles en el agua y representan del 20 al 30% de la masa total de la madera. Las ligninas pueden ingresar al sistema acuático a partir de los desechos de las industrias productoras de la celulosa o por los aportes de los restos de angiospermas vasculares terrestres.

Ejemplo de la presencia de fenoles en la naturaleza son: el fenol (con propiedades desinfectantes), se encuentra en el alquitrán de hulla y el ácido o-hidroxibenzóico (ácido salicílico), del que se deriva la aspirina, puede obtenerse de la corteza de sauce.

Compuestos fenólicos como: timol, anetol, eugenol, vainillina e isoeugenol son responsables de los olores del tomillo, el anís, el clavo, la vainilla y la nuez moscada, respectivamente. Se ha comprobado que los constituyentes irritantes de la hiedra contienen el producto 1,2 -dihidroxibenceno (catecol) sustituido en posición meta con una cadena larga de un grado de insaturación variable.

El salicilato de metilo se halla en el aceite de *Guatheria odorata*. La tirosina, un aminoácido fenólico, se encuentra en los centros activos de algunas enzimas y su oxidación provocada por la tirosinasa produce melanina.

II.II Fenoles Sintéticos.

Los fenoles sintéticos son los fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales. Los polifenoles se utilizan en terapéutica para preparar medicamentos, específicamente derivados del ácido salicílico; también se emplean en perfumería y en la industria de los explosivos. Asimismo, son materia prima en la industria de materias plásticas (fenoplastos) y de textiles. Se usan además para refinar petróleo, fabricar colorantes, taninos sintéticos y hormonas vegetales, entre otros.

De los fenoles sintéticos, los clorofenoles son los más comunes, son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, ejemplo de estos son: el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) que se utilizan en la preparación de plaguicidas (fungicidas y herbicidas) y en la industria de la pulpa del papel, así como en conservadores de la madera; también se forman durante los procesos de desinfección de las aguas residuales. (Wang y Muthukrishnan, 1997).

II.III Ciclo Natural de los Fenoles.

La importancia ecológica de los compuestos en estudio en el medio ambiente puede estudiarse a través de su ciclo de vida, que incluye la litosfera, microsfera y biosfera.

Los fenoles son los metabolitos más resistentes y estables producidos en las plantas. Se puede localizar a nivel celular en cantidades significativas en las vacuolas o polimerizado formando parte de la lignina.

La síntesis de los ácidos fenilcarboxílicos se produce en los cloroplastos, por lo que se puede afirmar que la biosíntesis de los fenoles está estrechamente vinculada con el proceso de la fotosíntesis y por ende con el grado de exposición a la luz solar de las plantas. Se ha

demostrado que la síntesis de compuestos fenólicos es mayor en primavera que durante el otoño (Kefeli et al, 2002). Los compuestos fenólicos son precursores del metabolismo y síntesis de los flavonoides.

Algunos investigadores plantean que existe una bifurcación metabólica (Figura 2) en la síntesis de los compuestos fenólicos. A partir del ácido shikímico se producen derivados del indolacetonitrilo y algunos inhibidores fenólicos del crecimiento de las células. Esto hace pensar que dentro de las funciones fisiológicas de esta familia esté la regulación del crecimiento celular y por ende de las plantas. Aún no se ha definido bien cómo influyen sobre la célula y en especial sobre algunos orgánulos como ribosomas y mitocondrias.

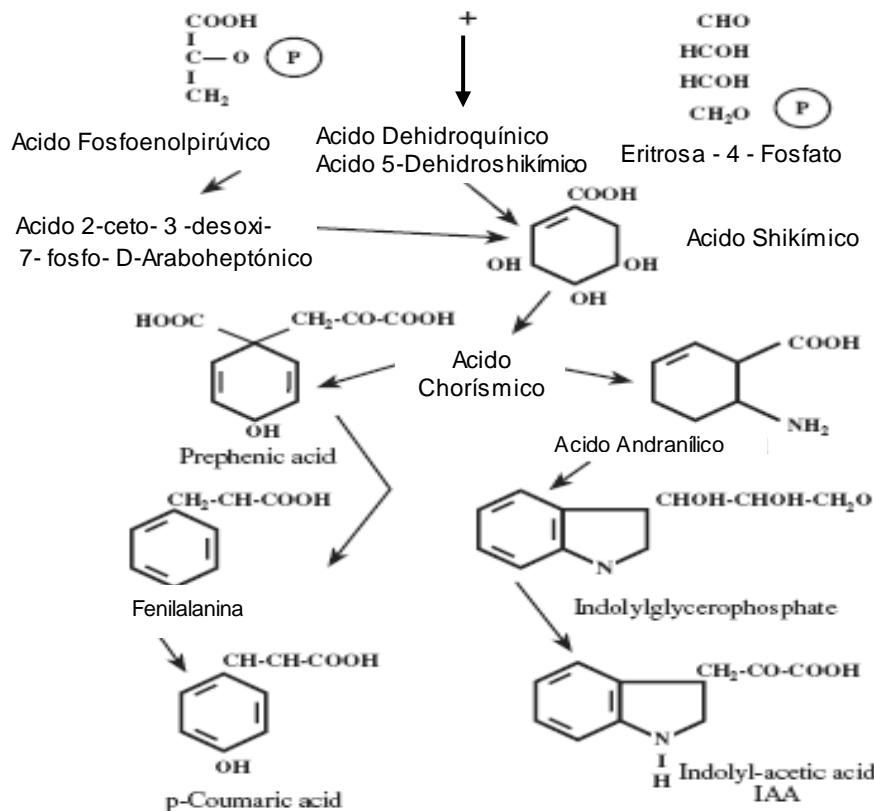


Figura 2.-
Bifurcación
Metabólica

Cuando los fenoles son aportados al suelo, formando parte de la lignina presente en restos de plantas (hojas, ramas, frutos), interactúan con la rizosfera y con el suelo. Su interacción con la rizosfera tiene un carácter inhibitor del crecimiento. Existen evidencias de su papel como agente selectivo, similar al efecto de los herbicidas sintéticos, al incidir sobre la germinación.

También se ha detectado su efecto alelopático al encontrarse poblaciones con mutaciones genéticas y por el crecimiento de plantas transgénicas en áreas con elevado contenido de fenoles en los distintos niveles del suelo.

Los microorganismos presentes en el suelo son capaces de descomponer los polímeros fenólicos en sus monómeros a través de un proceso conocido como deglicoxidación. Los fragmentos resultantes de este proceso aportan al suelo nitrógeno y un tipo secundario de biomasa que son los principales sustratos que intervienen en la formación del humus.

El humus es una función estable de materia sólida orgánica, que asociada a los minerales que absorbe, aporta nutrientes al crecimiento y desarrollo de las plantas. (Kefelli y Kalevitch, 2003, Morán y Hodson, 1994). Estas moléculas orgánicas se asocian fuertemente a las matrices de aluminio - silicatos del suelo. Ambas conforman la unidad primaria del suelo.

La biosíntesis de los fenoles en el suelo y su futura transformación en la matriz de aluminio silicatos permite cerrar el ciclo de estos compuestos en el sistema planta – suelo. (Fig. 3). Los compuestos fenólicos presentes en el suelo son arrastrados por las aguas superficiales, sufren la filtración en las aguas subterráneas y son conducidos hasta el ambiente marino.

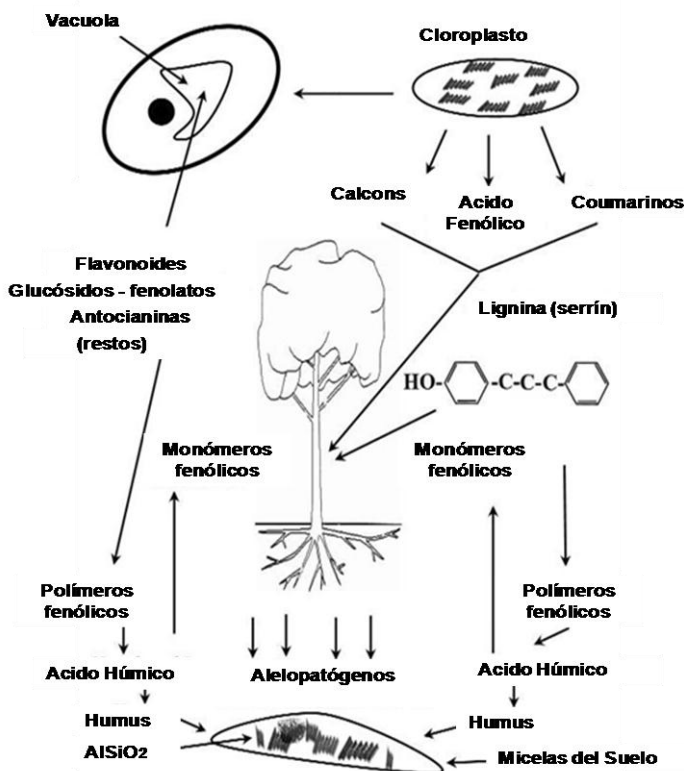


Figura 3.-
Ciclo Planta – Suelo
de los Fenoles

Los productos introducidos en el agua se pueden diluir o dispersarse en función de la fuerza y dirección de las corrientes existentes en el ambiente marino. (Benner, 2004). De igual forma son susceptibles a foto-oxidarse cerca de la superficie acuática. Este proceso comprende la hidroxilación del anillo, su condensación y dimerización y su eliminación fotoinducida. La foto-oxidación es mayor en aguas transparentes, mientras que en zonas costeras turbias, sujetas a la influencia de grandes aportes fluviales, disminuye (Bianchi et al., 1999). Además, los fenoles pueden adsorberse a las partículas suspendidas y precipitarse posteriormente.

Por lo tanto, los compuestos fenólicos en los ecosistemas marinos pueden estar tanto en la columna de agua como en el sedimento, y sus concentraciones varían entre cada fase y tipo de compuesto. Los valores más elevados de concentración se han localizado en las zonas costeras en el área próxima a las descargas de ríos y decrecen hacia mar abierto; esta distribución se ha observado tanto en la columna de agua como en los sedimentos.

Hedges y Parker (1976) determinaron que los sedimentos de mar abierto contenían altos

niveles de p-hidroxifenoles que provienen fundamentalmente de algas y organismos marinos; mientras que los sedimentos de zonas costeras contenían básicamente fenoles simples, productos de la descomposición de fragmentos de plantas terrestres. El comportamiento de los compuestos fenólicos en los ecosistemas marinos abarca también su absorción por diversos organismos o pueden estar sujetos a los procesos de degradación efectuados por los microorganismos presentes en el sistema.

Estas ideas permiten comprender en cierta medida la complejidad de los sistemas vivos y su habital físico mientras refuerzan la interconexión entre especies vivas y ecosistemas.

II.IV Fenoles en las Aguas

Estudios efectuados en la década del '80 permitieron corroborar la presencia de compuestos fenólicos en diferentes tipos de aguas: subterráneas (Goerlitz et al. 1985), de río (Wegman y Van der Broek, 1983), de mar (Xie et al., 1986), potable (Ventura y Rivera, 1986), de manantial (Frank et al., 1987). En la figura 4 se presentan las rutas de entrada (naturales y antropogénicas) de los compuestos fenólicos a los ecosistemas acuáticos.

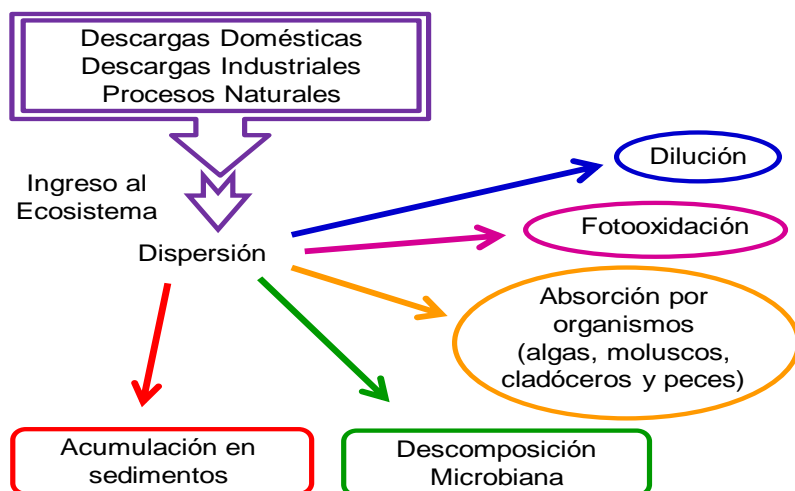


Figura 4.-
Comportamiento de los compuestos fenólicos en los ecosistemas acuáticos.

Entre los aportes naturales están los polifenoles; p-hidroxifenoles y los dibromofenoles localizados en las rodófitas marinas, productos de la descomposición de algas y macrofitas acuáticas, los fenoles totales derivados de la materia orgánica de origen terrestre disuelta y los ácidos fenólicos resultantes del rompimiento de los ácidos húmicos.

La cantidad de derivados hidroxilados expulsados diariamente por el organismo humano (transformación de triptófano en indoxilo y procesos de desintoxicación) se evalúa de 200 a 300 mg. Estos fenoles evolucionan con bastante rapidez bajo la acción bacteriana, por lo que, cuando se encuentran estos niveles en el medio ambiente en ausencia de toda contaminación industrial, se pone de manifiesto una contaminación fecal reciente.

La concentración media de fenoles en aguas naturales no contaminadas es de 2 µg/L, aunque este valor varía mucho de un tipo de agua a otro.

La contaminación del medio marino por fenoles es causada principalmente por la descarga de aguas residuales más que por la degradación natural de la materia orgánica, destacando las aguas industriales procedentes del procesamiento del carbón, refinerías, producción de celulosa y madereras, tintorerías y la manufactura de plaguicidas, plásticos y resinas.

Entre estos compuestos podemos citar: fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, tetraclorofenol, pentaclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,3-dinitrofenol, 4-metilfenol y 2,4-dimetilfenol (Alonso et al., 1998).

Algunos fenoles se usan como plaguicidas por su acción herbicida, fungicida e insecticida, lo que provoca su difusión a través de las actividades agrícolas (Primo y Carrascón, 1980) y por ende su entrada en la cadena alimenticia.

Las industrias petroquímicas y de transformación del carbón descargan fenol, metilfenoles y en general alquilfenoles. Las industrias de colorantes pueden descargar fenol, nitrofenoles y dinitrofenoles además de fenoles polinucleares.

Las fábricas de papel y pulpa descargan, a un nivel detectable, metoxifenoles, dihidroxifenoles y p-hidroxivainillil- y siringilfenoles. Estos fenoles pueden dar lugar a sus correspondientes derivados clorados en el proceso de blanqueado de la pasta.

La cloración realizada para evitar el crecimiento de algas y otros microorganismos en las aguas de refrigeración de las centrales eléctricas produce fenoles clorados, que, aunque en concentraciones bajas, suponen grandes cantidades liberadas al medio ambiente debido al volumen de aguas tratado. (Wang y Muthukrishnan, 1997).

La zona costera de California tiene concentraciones de fenoles, cresoles y catecoles en un rango entre 2.5 – 370 ng/L (Boyd, 1994) y mientras que el Mar del Norte entre 0.6 y 10 mg/L (Meier et al. 2003).

Una vez en el medio ambiente los fenoles sufren una dispersión que depende de sus propiedades físico - químicas. Se ha comprobado que la lipofilia de los clorofenoles influye en su dispersión (Xie et al., 1986), la cual viene determinada por procesos de dilución y adsorción. También la filtración en aguas subterráneas depende de la lipofilia (Schaffner et al., 1987). Mbui (2002) señala que los fenoles no se fijan totalmente en el terreno cuando se filtran aguas residuales sino que sufren procesos de migración.

Además, se ha demostrado que los compuestos más halogenados son más persistentes que los menos sustituidos (Kulovaara et al., 1987), y que la volatilidad del 2-clorofenol (que determina su bajo nivel de detección olfativa –2 µg/L) favorece su dispersión a través de la atmósfera. Otros se forman en este medio producto de la fotoxidación en fase gaseosa de los alquilbencenos. (Atkinson et al., 1989).

Determinaciones realizadas en precipitaciones de lluvia y nieve reflejan la presencia de fenoles (0.2 - 9 µg/L) y cresoles (0.38 – 2 µg/L) (Mazurek y Simoneit, 1986; Kawamura y Kaplan, 1983). Monitoreos efectuados en ambientes urbanos revelan concentraciones de fenoles y cresoles en concentraciones de 520 ng/m³ (Leuenberger et al., 1985).

Otros estudios indican la presencia de pentaclorofenol en aves, corroborando así su condición de contaminante global (Paasivirta et al., 1985) y la introducción de estos compuestos en la cadena alimenticia; se ha encontrado pentaclorofenol, tetraclorofenol y otros compuestos orgánicos halogenados en mejillones (Folke y Birklund, 1986).

También se han localizado fenoles en la orina de trabajadores de fábricas en las que se emplean estos compuestos (Dahms y Metzner, 1979), en el aire (Leuenberger et al., 1985) y en sedimentos junto a diversos efluentes (Watanabe et al., 1985).

II.V Degradación Microbiana.

El fenol puede ser degradado por reacciones abióticas y por medio de la actividad microbiana (WHO, 1994). Durante la descomposición microbiana, fundamentalmente en el sedimento, se pueden degradar diferentes compuestos fenólicos, así como plaguicidas que producen intermediarios fenólicos.

La degradación involucra en su mayoría procesos aerobios, efectuados principalmente por bacterias de los géneros *Bacillus spp.*, *Micrococcus spp.* y *Pseudomonas spp.* que toleran concentraciones de 10 - 25 g/L de fenol. Los mecanismos anaerobios como la desnitrificación, la sulfatoreducción y la metanogénesis están presentes en una menor proporción, pues se requiere además de la participación de consorcios bacterianos (agrupaciones de dos especies bacterianas), donde el segundo microorganismo generalmente metaboliza el anillo aromático (Young, 1987; Holub et al, 2000).

Durante la degradación aerobia de los compuestos fenólicos se ha observado en el sedimento una zonación vertical, llegándose a reportar aproximadamente 105 ufc/g (unidades formadoras de colonias/gramo) en los estratos superiores del mismo, dominando las bacterias gram positivas del género *Bacillus sp.*; por el contrario, en los estratos inferiores abundan las bacterias gram negativas, identificándose *Pseudomonas stutzeri*, *Aeromonas sp.* y *Actinobacter sp.* (Feidieker et al., 1994).

Según la composición de los fenoles puede haber procesos de decloración o debrominación durante el metabolismo anaerobio, En el caso de los clorofenoles la biodegradación ocurre a través de varias decloraciones sucesivas en las cuales el cloro es reemplazado por hidrógeno, obteniéndose productos menos tóxicos y más fácilmente degradables posteriormente por vías aerobias. En la decloración hay una preferencia de los microorganismos implicados por la remoción del cloruro en posición "orto-". (Susarla et al., 1997).

El tiempo de vida media de los fenoles está condicionado con la forma en que se biodegrada y el medio donde se produce. La degradación aeróbica en los suelos oscila entre 1 y 23 días, mientras que en medio acuoso se produce entre los 10 y los 100 días. (Mackay et al. 2000). El proceso anaeróbico en agua se extiende entre 50 y 300 días. Se reseña como máxima concentración biodegradable de fenol en agua 0.5 g/L. Concentraciones superiores son tóxicas a los microorganismos. (Environment Agency EUA, 2002).

Los procesos de degradación, tanto aeróbicos como anaeróbicos de los compuestos fenólicos pueden verse afectados por diversos factores ambientales como la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto y la salinidad. Además, los procesos de descomposición se dificultan conforme aumenta el peso molecular de los grupos sustituidos.

El sinergismo entre la capacidad que presentan los organismos vivos de bioconcentración de los fenoles y su persistencia en el ambiente provoca que estos compuestos sean catalogados como peligrosos para el medio ambiente y el hombre.

II.VI.- Compuestos Fenólicos en Muestras de Aguas Cubanas.

La contaminación de las aguas por fuentes contaminantes terrestres es uno de los ejemplos más frecuentes de agresión a estos ecosistemas, lo que provoca su progresivo deterioro. Las aguas cubanas no constituyen una excepción en la situación expuesta ni en las causales que internacionalmente las han provocado.

López (2000), Herrera (2001) y colaboradores estudiaron las playas situadas en la costa norte de la provincia de Holguín. Los resultados indican que las mayores afectaciones están dadas por las concentraciones de hidrocarburos detectándose zonas de contaminación severa en la playa Barredera. Los contenidos de los fenoles superan ampliamente los requerimientos de las normas consultadas. En algunas playas se detectaron altos contenidos de nutrientes por la influencia de residuales domésticos en la zona.

En todas las playas del Archipiélago Sabana-Camagüey se reportan afectaciones por agregados de alquitrán en las arenas (Martínez-Canals y Pérez, 2006). El principal responsable de esta situación es la cercanía de estos cayos al Canal Viejo de Las Bahamas, por donde transitan alrededor de 5000 buques anuales. Así, en la playa del hotel Tryp de Cayo Coco a pesar de que la arena es rastrillada constantemente, los turistas se quejan de que se manchan con petróleo ($7,00 \text{ g.m}^{-2}$). La situación más grave se encontró en cayo Paredón en la playa El Pino ($25,50 \text{ g.m}^{-2}$). Estos valores son similares o superiores a los encontrados en las playas del Este de Ciudad Habana, en los meses de mayor impacto de agregados de alquitrán producto de los frentes fríos.

En nuestra provincia resaltan las aguas las bahías de Matanzas y Cárdenas, así como los ríos de la ciudad cabecera que ha estado durante décadas recibiendo vertimientos directos e indirectos de aguas residuales urbanas, industriales y aquellas provenientes de la actividad agrícola. Esta situación se ha acentuado por diversas causas como son:

- El deterioro de las condiciones higiénico sanitarias. Los residuales domésticos se acumulan en fosas que vierten al subsuelo los residuos líquidos, otro tanto se vierten hacia lagunas de oxidación que requieren de reparaciones y continuo mantenimiento.
- El deterioro de la red de abasto producto de la longevidad del mismo y la falta de inversiones para mantenerla, unido al excesivo incremento de las construcciones de viviendas, han provocado que existan zonas con déficit de agua, donde las personas tienen que abastecerse mediante pipas o pequeñas tuberías que sobresalen en las zanjas de las aceras. El surgimiento de microvertederos, motivados por la recogida irregular de los desechos domésticos, la insuficiencia en el barrido de las calles y la carencia de carros limpia-fosas, así como la creciente indisciplina social en el mantenimiento y cuidado de la limpieza, generan condiciones higiénico sanitarias inadecuadas.
- Las industrias situadas en sus periferias carecen de sistemas de tratamientos a las aguas residuales industriales, la contaminación al manto freático es uno de los mayores problemas que se presenta actualmente.

Entre las principales afectaciones a los ecosistemas producto de estos vertimientos se encuentran las pérdidas de especies de la flora y la fauna marina, deterioro de la zona y su vegetación, así como la imposibilidad de poder utilizar por parte de la población áreas de playa como balneario.

Almeida y De Armas (2008) realizaron muestreos a las playas de las ciudad de Matanzas que revelaron síntomas de eutrofización debido a la presencia de elevadas concentraciones de fósforo. Por otra parte, estudios realizados por Beltrán (2000) sitúan a la bahía de Cárdenas en la octava posición entre diferentes ecosistemas marinos de Cuba evaluados sobre la base de los principales indicadores de los procesos de contaminación que se generan en ellos

Determinaciones realizadas en el Centro de Tecnología Enzimática de la Universidad de Matanzas (Camacho, 2008) con el uso de biosensores revelan que las aguas procedentes diversos puntos de estas ciudades presentan concentraciones de compuestos fenólicos superiores a las reguladas en la NC 22:99 (0.002 mg/L), siendo notablemente superiores las procedentes de la bahía de Cárdenas y las playas El Judío y El Tenis. (Figura 5).

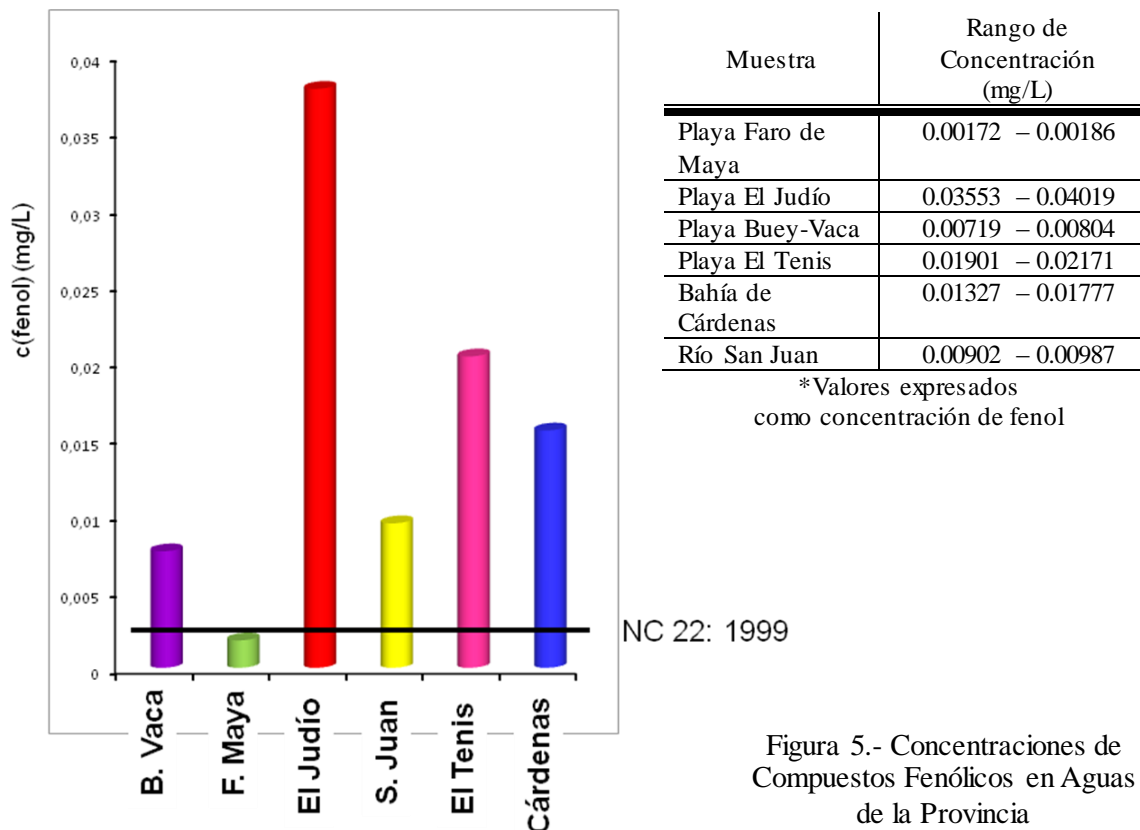


Figura 5.- Concentraciones de Compuestos Fenólicos en Aguas de la Provincia

Las aguas de la Playa Faro de Maya son las menos contaminadas gracias a su posición geográfica en la Bahía de Matanzas. Está alejada de la zona industrial y residencial de la ciudad, favorecida por las corrientes marinas en el intercambio de masas de agua. La transparencia de sus aguas puede ser consecuencia de la poca presencia de fenoles.

Es conocido que los fenoles pueden entrar a los ecosistemas a través de las ligninas de las plantas y de los residuales domésticos e industriales que contienen compuestos fenólicos. Este hecho justifica la contaminación de las aguas del Río San Juan en la Ciudad de Matanzas ya que en sus márgenes encontramos desechos sólidos procedentes del agromercado “La Plaza” y de la limpieza y comercialización de pescado y de vertimientos de la fábrica de conservas “La Yumurina”, el cárnico “Reynold García”, las unidades porcinas y el servicentro CUPET.

Los valores alcanzados en la Playa El Judío concuerdan con otros estudios que la señalan como el punto más contaminado de la bahía matancera (De Armas *et al.*, 2008), incluyendo coliformes totales y fecales. Sin embargo, se continúa incentivando su uso como área de baño, esparcimiento y recreación.

El comportamiento de las corrientes marinas unido a las características físico - geográficas de la bahía le confieren a este sitio condiciones especiales en cuanto a su sensibilidad ante

la acción de los diferentes focos emisores, además constituye un punto de concentración y bioconcentración de las materias contaminantes.

La diferencia que se aprecia en los contenidos de fenoles respecto a los reportados para el río San Juan, a pesar de su cercanía, se debe a la acción de otros focos contaminantes de envergadura como la tenería “Mártires de Ñancaguazú”, que aporta la quinta parte de la materia orgánica contaminante a la bahía, los residuales de la Fábrica de Cola a través de las aguas del río Yumurí, los residuales albañales y domésticos de los barrios situados alrededor de la bahía y de las márgenes de los ríos que en ella desembocan, talleres ubicados alrededor de la bahía, embarcaciones que operan o se fondean y el vertido por colisión de dos tanqueros de 524t de petróleo en la década del '90 (Ripoll y Pujol, 2007).

La coloración verde – azul, su elevada turbidez y en ocasiones las emanaciones de fuertes olores son parámetros organolépticos característicos de la playa El Tennis que reflejan signos de contaminación. Esta playa es considerada la segunda más contaminada de la bahía de Matanzas en todos los estudios efectuados. Su contaminación es provocada fundamentalmente por la combinación de la acción antropológica y la circulación típica de las corrientes marinas en la bahía.

Otro factor que influye en los elevados valores es la construcción del viaducto Matanzas – Varadero en áreas muy próximas a la orilla de mar donde se encuentra la playa. La presencia de esta vía de comunicación afectó la morfología de la playa pues su entrada se redujo, lo que conlleva a la disminución de los intercambios de masas de agua y por ende es menor su capacidad de autodepuración.

Aunque la playa Buey Vaca presenta concentraciones de fenoles superiores a las normadas, se debe destacar que sus aguas son claras y los análisis históricos de laboratorio apuntan que los parámetros vigentes se mantienen aceptables. Este resultado pudiera estar influenciado por su forma de concha limitada por dos peñones rocosos que impide en alguna medida el movimiento de las masas de aguas y altera su ciclo natural de depuración y por alguna contaminación con las aguas del río de igual nombre.

Los resultados obtenidos en la bahía de Cárdenas corroboran los planteamientos realizados por la Dra. Maritza Petersson (2005). La elevada concentración de compuestos fenólicos constituye un indicativo del efecto de los vertimientos de residuales industriales asimilados por sus aguas durante décadas y la acción de los repartos residenciales a través de las lagunas de oxidación, proliferación de microvertederos por la recogida irregular de desechos domésticos, creciente indisciplina social en el mantenimiento y cuidado de la limpieza de la ciudad y el desbordamiento de fosas en zonas bajas.

III.- Efectos Tóxicos de los Fenoles

Los clorofenoles son tóxicos a concentraciones menores de 1 µg/L pues inactivan las proteínas celulares vitales, incluidas las enzimas. La inhibición del crecimiento de los microorganismos se explica a través de un mecanismo que consta de dos pasos. Primeramente se adsorben a la pared celular de los microorganismos por interacción con enlaces de hidrógeno y luego se difunden dentro de la célula donde quedan en suspensión y provocan la precipitación de las proteínas.

El pentaclorofenol, ejerce una inhibición sobre las enzimas o sistemas de enzimas, probablemente por unión a proteínas mitocondriales.

Los compuestos fenólicos, excepto el fenol, también actúan sobre los lípidos. Es por ello que su efecto más notable sobre las células microbianas es la disrupción de la membrana plasmática puesto que está formada principalmente por lípidos y proteínas.

Sin embargo, la mayoría de los efectos se centran en la reducción de la síntesis de ATP (adenosintrifosfato) y el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa, aunque no afectan la fosforilación de otros sustratos.

Los compuestos fenólicos en el agua pueden provocar daños a comunidades y poblaciones acuáticas como anélidos, moluscos, crustáceos, equinodermos y peces. Estos organismos concentran en sus tejidos los productos absorbidos a través de las branquias o de la piel; pero también pueden liberarlos por difusión a través de las agallas o por medio de una desintoxicación al formarse glucoronidos conjugados (fenil-glucoronido).

Los organismos acuáticos acumulan los compuestos fenólicos cuando hay una administración continua al medio. Por ejemplo: la mayoría de los crustáceos cuando están expuestos por siete días a concentraciones constantes de T.F.M. (3-trifluorometil-4-nitrofenol) muestran una relación de concentración en sus tejidos 58 veces más alta que la existente en el agua. Sin embargo, si los organismos se transportan a un sistema con agua limpia pueden desintoxicarse.

En general la concentración, estructura, pH de la sustancia y del medio, la velocidad de incorporación, metabolismo y tipo de derivado sustituido del compuesto fenólico determinan el grado en que afecta a los organismos, ya sea de manera crónica o por una toxicidad aguda (Merck, 1983; Buikema et al., 1979).

III.I.- Efectos Crónicos

Se presentan a largo plazo y son producidos cuando los compuestos fenólicos permanecen en los organismos, donde actúan desacoplando la cadena de la fosforilación oxidativa, que es la última fase del proceso de la respiración; específicamente capturan los electrones del flavin-adenin-dinucleótido reducido (FADH₂), dando como resultado una menor producción del compuesto energético denominado ATP (adenosíntrifosfato); por lo tanto, los organismos experimentan una pérdida de energía que trastorna todas sus funciones.

Investigaciones realizadas plantean que el proceso de desacoplamiento de la cadena de la fosforilación oxidativa durante la respiración depende de la estructura del fenol. Parece estar asociada a la capacidad del hidroxilo fenólico de disociarse al pH de la membrana mitocondrial y actuar como grupo protonóforo, por lo cual, dado que los sustituyentes influyen en el valor del pKa, modificarán dicha actividad desacoplante.

Los efectos de la pérdida de energía se manifiestan en diferentes procesos para los diversos organismos. En los seres microscópicos como las bacterias, los fenoles presentes en los taninos inhiben la actividad de las bacterias nitrificantes de los géneros *Nitrosolobus* y *Nitrosospira* a una concentración de 5 mg/ml (Bohloul et al., 1977).

En otras bacterias como *Escherichia coli* desciende la actividad de la catalasa y de la deshidrogenasa con 50 mg/l de fenol, asimismo el 4, 6-trinitrofenol induce mutagénesis en la misma bacteria.

En los protozoarios se ha observado una alteración de la movilidad celular y de la actividad de la vacuola contráctil con una concentración de 75 mg/l de fenol, mientras que una

concentración de 100 a 200 mg/l produce una quimioatracción (Berk et al., 1990); en los mismos organismos, una cantidad de 10 mg/l del mismo compuesto reduce la incorporación de oxígeno (Schultz y Dumont, 1977).

En el caso de las microalgas, de manera general se ha determinado que las clorofitas son más resistentes y las crisófitas las más sensibles, mientras que las cianofitas tienen una resistencia intermedia a los compuestos fenólicos.

En los animales, dentro del zooplancton, los de menor resistencia al fenol son los cladóceros, al contrario de los copépodos y ostrácodos que tienen una resistencia mayor. Entre los moluscos (bivalvos) se ha documentado un desarrollo anormal embrionario en el ostión *Crassostrea gigas* y en el mejillón *Mytilus edulis* cuando entran en contacto con 0.1 - 1.0 mg/l de pentaclorofenol (PCP) (Alekseev y Antipin, 1976).

En el esturión se ha observado la inhibición de la formación de la melanina con 40 mg/l de fenol, básicamente en las prelarvas, dañándose la pigmentación del ojo; a esa misma concentración se inhibe la acumulación de grasa en el hígado de los esturiones adultos. Del mismo modo, se ha determinado una inhibición del crecimiento en el salmón azul (*Oncorhynchus nerka*) con 1.74 mg/L de pentaclorofenol.

Los peces pueden metabolizar pentaclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y 2,3,4,6-tetracloro-fenol en el hígado, excretándolos como glucurónidos (Oikari and Anas, 1985).

Estudios realizados en Atlantic cod. (*Gadus morhua*) con alquilfenoles demostraron que fueron absorbidos y bioconcentrados en mayor medida cuando los recibieron a través de las branquias que cuando lo hicieron mediante los alimentos. La mayoría de estos compuestos se localizó en el sistema gastro-intestinal y la bilis fue su principal ruta de excreción. El tiempo de permanencia oscila entre 10 y 18 horas. (Sundt and Baussant, 2003).

Algunos factores pueden aumentar o disminuir el efecto crónico de los fenoles sobre los organismos. (Buikema et al., 1979). Entre los factores ambientales destacan:

- ❖ Fotólisis: aumenta o disminuye los efectos de los compuestos fenólicos en función del tipo de los productos finales formados.
- ❖ Sinergismo: la toxicidad de los fenoles en ocasiones no sólo se debe en sí al compuesto puro, sino a su asociación con otros compuestos u otros contaminantes que existen en el ambiente.
- ❖ pH: la toxicidad puede variar dependiendo de las condiciones de acidez o alcalinidad existente en el medio, generalmente la toxicidad de los compuestos fenólicos aumenta con pH ácidos.
- ❖ Temperatura: al aumentar la temperatura es mayor la sensibilidad de los organismos acuáticos hacia los compuestos fenólicos debido a que se incrementa su metabolismo.
- ❖ Concentración de oxígeno disuelto: al disminuir la cantidad de oxígeno en el agua, los organismos aumentan su respiración y con ello son más sensibles a los compuestos fenólicos debido a que los absorben más rápido.

Se pueden citar los siguientes factores biológicos:

- ❖ Degradación microbiana: la descomposición por parte de los microorganismos disminuye la toxicidad de muchos compuestos fenólicos.

- ❖ Edad y talla de los organismos: en general los organismos pequeños son más sensibles que los organismos grandes.
- ❖ Estaciones: generalmente las poblaciones de peces en el verano son más sensibles a los fenoles que en el invierno.
- ❖ Sustrato: este es un factor importante para los organismos bentónicos que viven asociados al fondo, ya que si no tienen un sustrato adecuado donde fijarse son altamente sensibles a los compuestos fenólicos.
- ❖ Madurez sexual: se ha observado que los organismos sexualmente maduros son menos tolerantes que los juveniles.

III.II.- Toxicidad Aguda.

El efecto de los compuestos fenólicos también se presenta en períodos cortos de tiempo y se caracteriza porque se produce una intoxicación que provoca la muerte de los organismos.

La toxicidad depende de las propiedades estructurales y químicas de los compuestos fenólicos, así como de la sensibilidad de los organismos sobre los que actúan. En lo que se refiere a la naturaleza química su toxicidad está en función del tipo de compuesto, así como de la posición y número de sustituciones químicas.

Respecto a la sensibilidad, está en función del tipo de organismos sobre los que actúan los fenoles, por ejemplo en un sistema anaerobio la toxicidad de nitrofenoles sobre las bacterias sulfatoreductoras y las metanógenas, provoca una mayor inhibición sobre las segundas.

En cuanto a los peces, la intoxicación se desarrolla en cinco fases: una pronunciada actividad motora, pérdida del equilibrio, convulsiones, pérdida total de la actividad motora y por último, la muerte.

Cuando el fenol es absorbido, hay un incremento del mucus de las células secretoras de la piel en los organismos porque se ha desarrollado un tejido necrótico; posteriormente los vasos sanguíneos se llenan con sangre y se presentan eritrocitos extravasculares, las branquias se inflaman y experimentan hemorragias. Hay infiltración de suero y sangre coagulada en las meninges del cerebro, así como una hiperanemia en el cerebelo y médula oblonga, lo que ocasiona la tumefacción del cerebro.

El músculo cardiaco recibe un menor aporte de sangre, por lo cual tiene fisuras que terminan por provocar la desintegración del órgano. En el sistema sanguíneo hay inmadurez de los eritrocitos y destrucción de los mismos, por lo cual se reduce la formación de hemoglobina. En el tracto digestivo se presenta una disminución de las células mucosas; en lo que respecta al hígado, se desarrollan granulaciones, existiendo una ruptura de las membranas externas y aparición de áreas necróticas; en el riñón se presentan los mismos síntomas (Schultz et al., 1978; Bucher y Hofer, 1993).

III.III.- Toxicidad en el Hombre

Los fenoles son corrosivos cutáneos y se absorben con facilidad por la piel y las mucosas. Su toxicidad está directamente relacionada con una gran variedad de órganos y tejidos, (pulmones, hígado, riñones, sistema genito-urinario). Sus efectos provocan un cuadro general caracterizado por fallo hepático y renal, así como edema pulmonar y cerebral.

La Agencia de Protección al Medio Ambiente de E.U. (USEPA), en el 2003, señaló en su

informe anual que los compuestos fenólicos afectan al hombre por vía de la ingestión y por el contacto con la piel. La dosis mínima que puede provocar la muerte es de 140 mg/kg peso corporal. Reporta además efectos como irritación, necrosis, afecciones cardiovasculares, acidosis metabólica, efectos neurológicos y cianosis.

La posibilidad de recibir exposiciones de compuestos fenólicos provenientes de fuentes ajenas al suelo es relativamente baja. La mayor contribución está dada por el consumo de carne ahumada y productos marinos. La USEPA estimó en este informe que la exposición combinada al fenol por ingestión e inhalación es menor al 4% de la cantidad diaria tolerable en los niños con edades entre 0 – 6 años y alrededor del 1.3% en adultos.

Tabla 3.- Cantidad Diaria Tolerable (CDT) y Promedio Diario en Adultos (PDA) provenientes de la ingestión e inhalación (Environm Agency EUA, 2005)

CDT ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ peso día}^{-1}$)	Oral PDA ($\mu\text{g día}^{-1}$)	Inhalación PDA ($\mu\text{g día}^{-1}$)
700	600	40

Entre los efectos sobre el hombre hay que destacar la modificación de los cromosomas, acción relacionada con la oncogenia.

Los clorofenoles muestran una baja toxicidad por vía oral en los animales, con excepción del pentaclorofenol, cuya toxicidad y oncogenicidad se debe a la frecuente contaminación con impurezas de dioxina y fenoxifenoles. Cuando se purifica cuidadosamente su efecto mutagénico en las células de los mamíferos se reduce.

Con relación a los nitrofenoles su toxicidad decrece al aumentar el grado de la nitrosustitución. El herbicida 2,4 dinitro 6 secbutilfenol (DINOSEB) produce alteraciones en el esqueleto y afecta el riñón.

El p-nitrofenol causa problemas cutáneos (corto tiempo), su ingestión o inhalación causa dolor de cabeza, somnolencia, náusea y cianosis (coloración azul en labios, orejas y uñas). (Santiago, 2003)

III.IV.- Relación Toxicidad – Estructura de los Fenoles

La toxicidad de los fenoles está condicionada por el grupo de sustituyente en el núcleo aromático, aunque también influyen la posición, el número y el volumen de los sustituyentes. (Buikema et al, 1979). Los compuestos halogenados son considerados los más dañinos, siendo los yodofenoles y bromofenoles en mayor grado que los clorofenoles. En cuanto a la posición relativa del grupo sustituyente, la toxicidad sigue el orden para- > meta- > orto-, respecto al grupo hidroxilo del fenol.

Por otro lado, Schultz y Riggin (1985) atribuyen un mayor carácter tóxico a los grupos sustituyentes aceptores de electrones frente a los donadores de electrones.

Se ha comprobado que el incremento de la toxicidad de los clorofenoles y su difícil biodegradación está relacionado con el número de sustituyentes de átomos de cloro en el compuesto y a su vez, con el aumento de la lipofilia (Banerjee et al., 1984).

La bioconcentración de los fenoles es un factor importante que contribuye a su peligrosidad y está relacionado con el carácter lipofílico. Es por ello que se considera al pentaclorofenol, como el compuesto más lipófilo entre los policlorofenoles y el que más se bioconcentra.

IV.- Efectos Estéticos en los Ecosistemas.

Los fenoles además de tener un efecto sobre los organismos, representan un problema estético para el ambiente acuático ya que alteran sus características de color y olor. La coloración del agua puede alcanzar tonalidades desde amarillas hasta cafés, situación causada por la presencia de algunos fenoles sustituidos o por los productos del proceso de oxidación de la familia en estudio.

Los diclorofenoles que se forman durante el tratamiento de las aguas residuales, incluso a concentraciones tan pequeñas como 28 µg/L desarrollan un olor intenso y desagradable.

V.- Legislación sobre Compuestos Fenólicos

El empleo de fenoles en las diversas actividades industriales y agrícolas ya descritas ha hecho necesario su control debido a su toxicidad sobre el medio ambiente y la salud humana.

El Convenio de Basilea, en su Anexo VIII - LISTA A, enumera los desechos caracterizados como peligrosos de conformidad con el apartado a) del párrafo 1 del documento. La familia en estudio aparece referida en el acápite A3070.- "Desechos de fenoles, compuestos fenólicos, incluido el clorofenol en forma líquida o de lodo".

Las legislaciones de cada país regulan las cantidades de fenoles en las aguas residuales de procedencia antropomorfa, para ello se han seleccionado algunas especies representativas, de forma que su presencia o ausencia suministre información del conjunto. El hecho de que cada país fije sus límites se debe al efecto económico negativo que se produce sobre la industria al regular una sustancia, pues, cuanto más bajo sean los niveles permitidos, más cara será la depuración de los residuos industriales, lo que encarecerá los costes de producción.

En este sentido, la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) (Environment Agency EUA, 2005) ha seleccionado 21 fenoles contaminantes prioritarios en función de su frecuencia de aparición, toxicidad y persistencia. Asimismo, en la Resolución del Consejo de la Unión Europea (CEE, 1983) se incluyen 9 compuestos fenólicos. (Véase Tabla 4).

Tabla 4.- Fenoles clasificados como contaminantes por la USEPA y el CEE.

Compuesto Fenólico	Clasificación		Compuesto Fenólico	Clasificación	
	USEPA	CEE		USEPA	CEE
Fenol	x		2,3,4,6 tetraclorofenol	x	
2 metilfenol	x		2,3,5,6 tetraclorofenol	x	
3 metilfenol	x		Pentaclorofenol	x	x
4 metilfenol	x		2,4 dimetilfenol	x	
2 clorofenol	x	x	4 cloro 3 metilfenol	x	x
3 clorofenol		x	2 amino 4 clorofenol		x
4 clorofenol		x	2 nitrofenol	x	
2,4 diclorofenol	x	x	4 nitrofenol	x	
2,6 diclorofenol	x		2,4 dinitrofenol	x	
2,4,5 triclorofenol	x	x	Dinoseb (DNMP)	x	
2,4,6 triclorofenol	x	x	4,6 dinitro 2 metilfenol	x	
2,3,4,5 tetraclorofenol	x		2 ciclohexil 4,6 dinitrofenol	x	

Cuba, como país firmante del Convenio de Basilea, ha definido una serie de acciones de carácter multidisciplinario con el objetivo de garantizar la conservación y uso sostenible de los recursos naturales a través de instrumentos de gestión, como son:

- Ley 81/1997 de Medio Ambiente, julio de 1997
- Decreto Ley 200/1999 De las contravenciones en materia de medio ambiente
- Decreto Ley No. 212 de Gestión de la Zona Costera, agosto de 2000.
- Decreto Ley No.138 de las Aguas Terrestres. Gaceta Oficial, julio de 1993.
- Ley del Sistema Nacional de Áreas Protegidas de 1999
- Programa Nacional de Medio Ambiente y Desarrollo

El gobierno cubano establece en la NC 521:2007 “Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas – Especificaciones” como fuente contaminante a toda entidad responsable de la descarga o vertimiento que genere una carga contaminante superior a la señalada con independencia de que la carga generada sea reducida posteriormente mediante un sistema de tratamiento de residuales. Para el caso de los fenoles regula como carga contaminante media diaria aquella mayor a 70 g/d. Los residuales a verter a la zona costera y los cuerpos receptores marinos deberán tener un límite máximo permisible de 0.500 mg/L de compuestos fenólicos.

Así mismo, en la NC 22:1999 “Lugares de baño en costas y en masas de aguas interiores. Requisitos higiénicos sanitarios” regula que los componentes fenólicos, expresados como fenol, no excederán a 0.002 mg/L.

VI.- Propuestas de Soluciones a la Contaminación con Fenoles

El fenol es uno de los compuestos con más elevada toxicidad presentes en las aguas. Su elevada reactividad, en especial con el cloro que se utiliza en la mayoría de países para el tratamiento de agua potable, forma compuestos fenil-policlorados que son más tóxicos y resistentes a la biodegradación. Tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días, provocando un incremento de la toxicidad y la percepción de olores fuertes y desagradables por un mayor período.

Debido a la estabilidad y a la solubilidad de los fenoles en agua, su degradación es difícil. Los tratamientos mecánicos o por coagulación no tienen efectos sobre ellos. La filtración lenta no los elimina totalmente. Se pueden distinguir dos tipos de métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales: (Bravo et al., 2004; Malato et al., 2002)

1. No Destructivos: permiten la recuperación y reutilización del fenol, como la adsorción en carbón activado y extracción con solventes (estos métodos generalmente se usan cuando la carga de fenol en el efluente es elevada)
2. Destructivos: el fenol es transformado por oxidación, ya sea biológica, química o electroquímica (utilizados para concentraciones bajas de fenol).

El dióxido del manganeso, el permanganato y el dicromato de potasio han sido los oxidantes clásicos empleados en la industria química. Sin embargo, la remoción del desecho de las sales (subproductos de estos oxidantes) es difícil y costosa.

El oxidante más utilizado es el oxígeno molecular debido a su bajo costo y simplicidad;

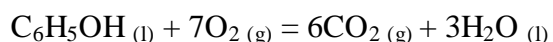
además es el oxidante más limpio desde el punto de vista ambiental; el más prometedor por sus grandes ventajas en términos de costos ambientales es el peróxido de hidrógeno ya que el subproducto es el agua.

En los procesos en los que se emplean oxidantes químicos como el peróxido de hidrógeno y el ozono, la utilización de catalizadores sería de gran ayuda, pero el desarrollo de estos sistemas es aún incipiente, especialmente a baja temperatura y en fase acuosa. Por lo tanto, un proceso catalítico que degrade parcial o completamente los compuestos orgánicos sería un gran aporte en este campo.

El tratamiento biológico directo en muchas corrientes de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tóxicos poco biodegradables no es factible. Estas técnicas pueden ser demasiado costosas si se intenta obtener una oxidación completa hasta dióxido de carbono de todos los compuestos orgánicos presentes. Una alternativa es la oxidación parcial de los compuestos orgánicos como un paso preliminar a su eliminación definitiva a través de procesos biológicos naturales.

Entre los métodos más empleados actualmente para el tratamiento de fenoles y fenoles-sustituidos, se encuentran los siguientes:

- Extracción: el uso de solventes es el método más económico y eficaz en la recuperación de los fenoles cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas de solvente pueden ser significativas, creando así un problema adicional de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/l. La oxidación biológica usualmente debe acompañar la operación de agotamiento. El tratamiento del efluente de aguas residuales por este método es complejo y costoso.
- Incineración: es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se transforma en dióxido de carbono y agua:



La USEPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso, pero esto es costoso y además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. El aspecto fundamental en la economía de la incineración de residuos fenólicos es el combustible auxiliar necesario para mantener la combustión. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan la mayoría de los catalizadores, o al menos reducen su actividad.

- Oxidación con agua supercrítica: por encima de su punto crítico, el agua se transforma en un medio único de reacción donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tienen una solubilidad infinita. Con estas propiedades, el agua en condiciones supercríticas es atractiva para la oxidación de fenoles, clorofenoles y bifenilos policlorados.

Los principales productos de oxidación son: ácido acético, alcoholes, óxidos de carbón y residuos orgánicos. Para lograr una oxidación completa se han utilizado catalizadores. Una ventaja es la ausencia de formación de coque y de envenenamiento del catalizador.

Las principales desventajas de este sistema son los requerimientos de altas temperaturas (450-500 °C), altas presiones (240-300 atm) y oxígeno molecular puro, así como problemas de corrosión. Estos hechos la convierten en una tecnología costosa.

- Oxidación con aire húmedo: los compuestos orgánicos también pueden ser oxidados por oxígeno del aire a temperaturas y presiones más bajas que la temperatura y presión crítica del agua. Su ventaja es económica, pero la oxidación no es completa y debe estar asociada con un proceso de biodegradación.
- Tratamiento electroquímico: la electro-oxidación es uno de los procesos que ha sido estudiado a escala de banco para el fenol y algunos fenoles sustituidos. Algunos electrodos modificados con películas de PbO_2 son usados en la degradación electroquímica de cloroaromáticos (Manríquez, 1999).
- Fotocatálisis solar: supone una aplicación novedosa y prometedora con un importante campo potencial de aplicación, además, a diferencia de otros procesos fotoquímicos no es selectivo y puede emplearse con mezclas de contaminantes. Los fenoles pueden ser degradados fácilmente por fotocatálisis, por lo que puede resultar útil para el tratamiento de aguas contaminadas con estos productos.
 - a. Degradación de contaminantes por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: la radiación UV degrada los compuestos aromáticos clorados. Los fenoles son convertidos en presencia de peróxido de hidrogeno en quinonas.
 - b. Degradación de contaminantes por O_3/UV : el pentaclorofenol (ampliamente usado como pesticida y preservativo de la madera) y el lindano son eficientemente degradados en bajas concentraciones (50-60 $\mu\text{g/l}$) por irradiación con una lámpara de mercurio durante 1 hora.

Las dosis de ozono varía según la estructura del compuesto fenólico y su relación con otros compuestos químicos como los tiocianatos, sulfuros, etc. La dosis correcta generalmente es del orden de cuatro veces el valor del contenido en compuestos fenólicos presentes, expresado en fenol. (Almería, 2005)

El tratamiento de aguas residuales de las fábricas de coke con dosis de ozono en agua en un rango entre 2,5 g/m^3 y 6 g/m^3 ha destruido concentraciones de fenoles (5 mg/L), cresoles (0,2 g/m^3 - 0,4 mg/L), di y trifenoles (0,2 mg/L ; solución coloreada) y naftoles (0,5 mg/L) en un periodo de tiempo que oscila entre 10 y 15 minutos.

- c. Degradación de contaminantes por TiO_2/UV : la aplicación de la fotocatálisis de semiconductores a la degradación de contaminantes orgánicos ha sido ampliamente desarrollada. Los principales inconvenientes del proceso están dados por el relativo bajo rendimiento cuántico (< 0.05) y la recuperación de las micropartículas de TiO_2 del agua tratada, lo cual hace necesario la búsqueda de nuevos métodos para la inmovilización del catalizador.

El uso de TiO_2 favorece la desinfección del agua por su efecto bactericida sobre microorganismos tales como *Escherichia coli* y *Laptobacillus streptococos*; virus como *Phage MS2* y poliovirus 1 y bacterias coliformes (Almería, 2005)

La presencia simultánea de microorganismos y compuestos orgánicos en el medio puede hacer que la fotocatálisis sea más efectiva debido a la formación de radicales libres que tienen poder bactericida. (Moreno, 1992)

- Degradación de contaminantes por sonoquímica: por medio de ultrasonido el agua presente en soluciones acuosas se descompone mediante una ruptura homolítica, dando

como resultado radicales hidróxilos y átomos hidrógeno. Ambas especies producen una mezcla reactiva de naturaleza química oxidativa y reductiva. Este método ha sido usado para oxidar solventes clorados como el pentaclorofenol.

- Oxidación catalítica: la oxidación de disoluciones acuosas diluidas de contaminantes orgánicos usando agentes oxidantes como el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador es una alternativa para purificar aguas residuales. Los compuestos orgánicos son oxidados a dióxido de carbono y/o compuestos orgánicos más fácilmente biodegradables a temperaturas y presiones mucho más bajas que los procesos térmicos no catalizados.

La efectiva oxidación catalítica heterogénea de compuestos orgánicos en aguas residuales radica en el catalizador apropiado, de manera que la temperatura y la presión del proceso sean las más bajas posibles. Algunos catalizadores propuestos van desde sales y óxidos metálicos (sulfato de cobre (II) pentahidratado, óxidos de cobre, zinc y cobalto soportados en cemento poroso) hasta el uso de metales nobles (Ni, Pd, Pt, Re y Rh) soportados en alúmina y carbón activado. (Bravo et al., 2004). La catálisis heterogénea es más efectiva en términos de requerimientos de tamaño de reactor, tiempos de residencia y costos.

- Degradación biológica: los microorganismos que utilizan diferentes tipos de químicos como fuentes de alimentación, son los mejores candidatos para la limpieza por degradación de contaminantes.

Para el tratamiento de fenoles halo-sustituidos existen distintos tipos de enzimas dehalogenizantes, las cuales se pueden clasificar de acuerdo a tres mecanismos diferentes: dehalogenación hidrolítica, reductiva (anaerobia) y oxidativa. Los clorofenoles son metabolizados por un hongo degradador de lignina *phanerochaete chrysosporium* por medio de pasos sucesivos de oxidación y reducción.

Se ha observado también la biodegradación de algunos compuestos fenólicos por cultivos de algas *ochromonas danica*, la cual creció heterotróficamente en fenol, catecol y p-cresol como únicas fuentes de carbón en concentraciones hasta de 376 mg/L, en condiciones aeróbicas.

Durante las transformaciones enzimáticas de los clorofenoles, algunos productos intermedios pueden ser tóxicos a los microorganismos, especialmente en las dehalogenaciones oxidativas. El pentaclorofenol y el tetraclorofenol son biotransformados a triclorofenol por reducción, pero este último ya no es reducido ni oxidado por microorganismos en condiciones aerobias ni anaerobias.

- Degradación enzimática: la utilización de enzimas para degradar específicamente los contaminantes se desarrolló en la década de los '70. Las enzimas puras han demostrado ser más efectivas que los organismos intactos y ofrecen grandes ventajas sobre los métodos convencionales.

VII.- Aplicaciones y Beneficios de los Compuestos Fenólicos

Hemos comentado del gran interés industrial que despiertan los compuestos fenólicos por su diversidad de aplicaciones. Sus principales usos son: (Brewster, 1966; Primo y Carrascón, 1980)

- Conservantes de la madera: se utiliza el pentaclorofenol por su acción fungicida y el 4 cloro- 3- metilfenol.
- Fabricación de papel: el pentaclorofenol es utilizado en procesos de blanqueado.
- Plásticos, resinas y plastificantes: fabricación de resinas de fenol-formaldehído para revestimientos y como agentes de unión de productos laminados. Los metilfenoles se utilizan en fabricación de fosfato tricrístico, que es un plastificante útil en la obtención de acetato de celulosa, nitrocelulosa, etilcelulosa y los plásticos de vinilo.
- Colorantes: por formación de complejos en la reacción de copulación entre un fenol y otro compuesto aromático.
- Detergentes: fabricación de detergentes por su actividad superficial y tensoactiva.
- Desinfectantes: la actividad desinfectante del fenol se debe a su acción superficial y coagulante, es el compuesto de referencia. Las bacterias más empleadas son el *Bacillus typhosus* y el *Staphylococcus aureus*. El 2 clorofenol ha sido utilizado para evitar el crecimiento de los hongos.
- Fotografía: algunos aminofenoles son reveladores fotograficos.
- Medicamentos, perfumes y sabores: El ácido acetilsalicílico deriva del fenol por la síntesis de Kolbe para la fabricación de la aspirina. El salicilato de metilo y otros ésteres del ácido salicílico se usan como saborizantes y perfumes. La vainillina y el anetol, que son de origen natural se emplean como saborizantes, o los ésteres alifáticos del 2-amino-4-nitrofenol, por su gran poder edulcorante.
- Explosivos: algunos fenoles tienen propiedades detonantes, como el 2,4,6 trinitrofenol, conocido como ácido pícrico y el diazonitrofenol.
- El 2,4,6 triclorofenol se usa en la fabricación de agentes de control de lodos en torres de enfriamiento
- Tratamiento del caucho: los metilfenoles butilados son estabilizadores y antioxidantes útiles del caucho.
- Taninos sintéticos, lubricantes y síntesis orgánicas: el 2,4 diclorofenol se usa como intermedio en la producción del ácido 2,4 diclorofenoxiacético. El 2 nitrofenol se usa en la preparación de 2 aminofenol, 2 nitroanisol y de algunos tintes

CONCLUSIONES

Los compuestos fenólicos son contaminantes introducidos en los ecosistemas producto de la descomposición de la vegetación y de las descargas de aguas de desecho industriales de diversos tipos. Los fenoles constituyen un alto riesgo para los ecosistemas, los organismos que habitan en dichos ambientes y el hombre. La bahía de Cárdenas y las playas y ríos de la Ciudad de Matanzas presentan concentraciones de compuestos fenólicos superiores a las reguladas en la NC 22:99, siendo notablemente superiores las procedentes de la bahía de Cárdenas y las playas El Judío y El Tenis.

BIBLIOGRAFIA

- Alekseev, V. A.; Antipin, B. N. 1976. Toxicological characteristics and symptom complex of the acute phenol poisoning of certain freshwater crustaceans and mollusks. Abstract: Chem. Abs. 85: 117520r.
- Almeida, M.; de Armas, Y. 2008. Evaluación preliminar de la calidad ambiental de las playas: Judío, Tenis, Allende y Buey Vaca. Matanzas. Documento presentado en el postgrado de Gestión Ambiental.
- Alonso, M. C.; Puig, D.; Silgoner, I.; Graserbauer, M.; Barceló, D. (1998). "Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry". J. Chromatography. 823 (1-2): 231-239
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Carter, W.P.L. 1989. Formation of ring -retaining products from the OH radical initiated reactions of benzene and toluene. International Journal of Chemical Kinetics 21, 801-827.
- Almería, Colectivo de Plataforma Solar. 2005. Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
- Banerjee, S. et al. 1984. Development of a general kinetic model for biodegradation and its application to chlorophenols and related compounds. Environ. Sci. Technol., 19(4): 374-375
- Beltrán, J. 2000. Valoración de los principales indicadores de contaminación en bahías de Cuba". Informe del Centro de Ingeniería y Manejo Ambiental de Bahías y Costas (Cimab)
- Benner, R. 2004 What happens to terrestrial organic matter in the ocean?. Marine Chemistry 92, 307- 310
- Berk, S. G., B. A. Mills, K. C. Stewart, R. S. Ting & R. O. Roberts. (1990). "Reversal of phenol and naphthalene effects on ciliate chemoattraction". Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44(2): 181-188
- Bianchi, T. S., M. Argyrou & H. F. Chippett. 1999. Contribution of vascular-plant carbon to surface sediments across the coastal margin of Cyprus (eastern Mediterranean). Organic Chem. 30(5): 287-297
- Bohlool, B.; E. L. Schmidt & C. Beasley. 1977. Nitrification in the intertidal zone: influence of effluent type and effect of tannin on nitrifiers. Appl. Environ. Microbiol. 34(5): 523-528
- Bravo, J.J., Giraldo, S.A., Centeno, A. y Páez Mozo, E. 2004. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander
- Brewster, R. Q.; McEwen, W.E. 1966 Química Orgánica. Edición Revolucionaria (Cuarta Edición 1963).

- Boyd, T.J., 1994. Identification and quantification of mono-, di- and trihydroxybenzenes (phenols) at trace concentrations in seawater by aqueous acetylation and gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A* 662, 281-292
- Bucher, F. & R. Hofer. 1993. Histopathological effects of sublethal exposure to phenol on two variously pre-stressed populations of bullhead (*Cottus gobio L.*) *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51(2): 309-316
- Buikema, A. L., M. J. McGinniss & J. Cairns JR. 1979. Phenolics in aquatic ecosystems: a selected review of recent literature. *Mar. Environ. Res.* 2: 87-181
- Camacho, C. 2008. Propuesta del uso de biosensores enzimáticos en el monitoreo de compuestos fenólicos. Tesis en opción al título de Máster en Contaminación Ambiental. Centro de Estudios Medio Ambientales. Matanzas
- CEE 1983. Resolución del Consejo de 7 de febrero de 1983 relativa a la lucha contra la contaminación de las aguas. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 15/Vol 04, C46/17:99 (17-02-1983)
- Convenio de Basilea 1992. Sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación. Adoptado por la Conferencia de Plenipotenciarios del 22 de marzo 1989. Entró en vigor el 5 de mayo de 1992
- Dahms, A.; Metzner, W. 1979. Analysis of pentachlorophenol and tetrachlorophenol in the air and in urine. *Holz Roh-Werkst* 37: 341-344.
- De Armas, Y.; Cabrera, J.A.; Mena, A.; Villasuso, I.; Guerra, E. 2008 El análisis integrado de cuencas hidrográficas y zonas costeras. Conceptos y herramientas metodológicas en el caso de estudio Bahía de Matanzas (Cuba). Trabajo presentado en el Seminario de Teledetección Aplicada a la prevención de Riesgos Geológicos Litorales. Barranquilla. Colombia
- Di Lorenzo A. M., B. Lustigman, M. Correa & A. Aglione. 1993. Effects of algae extracts from New York/New Jersey coastline, USA on cultured mammalian cells. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51(3): 367-373
- Dimitrieva, G. Yu. 1995. Microorganisms bioindicators of phenol pollution of coastal marine environments. *Russ. J. Mar. Biol.* 21(6): 360-364
- Environment Agency 2002 The effects of contaminant concentration on the potential for natural attenuation, Technical Report P2 – 228/TR.
- Environment Agency 2003 Contaminants in Soil: Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans. Phenol. R&D Publication TOX 9.
- Environment Agency 2005 Soil guideline values for phenol contamination. Department for Environment, Food and Rural Affairs The Environment Agency”
- Feidieker, D., P. Kaempfer & W. Dott. 1994. Microbiological and chemical evaluation of a site contaminated with chlorinated aromatic compounds and hexachlorocyclohexanes. *FEMS. Microbiol. Ecol.* 15(3-4): 265-278

- Folke, J.; Birklund, J. 1986. Danish coastal levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total organohalogenes in blue mussels (*Mytilus edulis*). *Chemosphere* 15(7): 895-900
- Frank, R.; Clegg, B.S.; Ripley, B.D.; Braun, H.E. 1987. Investigations of pesticide contaminations in rural Wells, 1979 - 1984, Ontario, Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 16(1): 9-22
- Goerlitz, D.F.; Troutman, D.E.; Godsy, E.M.; Frank, S.B.J. 1985. Migration of wood-preserving chemicals in contaminated groundwater in a sand aquifer at Pensacola, Florida. *Environ. Sci. Technol.* 19(10): 955-961
- Hedges, J. I. & P. L. Parker. 1976. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40: 1019-1029
- Herrera, A.; López, D.; Jiménez, J.; Vega, F. y M. Blanco 2001. Calidad de las aguas en las playas de un polo turístico al N de Holguín. *Contribución a la Educación y la Protección Ambiental*. Vol. 2. ISBN 959-7136-09-0
- Holub, W., M. Przytocka-Jusiak, M. Blasczyk & R. Mycielski. 2000. Nitrite as agent selecting anaerobic phenol-degrading microflora in petroleum refining sediments. *Water Res.* 34(4): 1354-1358
- Hutchins, S.R.; Tomson, M.B.; Bedient, P.B.; Ward, C.M. 1985. Fate of trace organics land application of municipal waste water. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 15: 355-416
- Kawamura, K., Kaplan, I.R., 1983. Organic compounds in the rain water of Los Angeles. *Environmental Science and Technology* 17, 497-501
- Kefeli, V.I., Kalevitch, M.V, 2002. *Natural Growth Inhibitors and Phytohormones in Plant and Environment*. Kluwer Acad. Publ. 1 - 310, 2002.
- Kefeli, V.I., Kalevitch, M.V, Borsari, B. 2003. Phenolic cycle in plants and environment. *Journal of Cell and Molecular Biology* 2: 13-18
- Kulovaara, M.; Kronberg, L.; Pensar, G. 1987. Recoveries of some chlorophenolics and resin acids from humic water. *Sci. Total Environ.*, 62: 291-296
- Leuenberger, Ch.; Ligocki, M.P.; Pankow, J.F. 1985. Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain. *Sci. Technol.*, 19: 1053-1058
- López, D.; Jiménez, M. J.; Herrera, A.; Vega, F. y M. B. Concepción 2000. Estudio de calidad de las aguas en playas del litoral N de Holguín. Cuba. MARCUBA 2000. CD.
- Mackay D., Shiu W-Y., Ma K-C 2000 *Physical-Chemical Properties and Environmental Fate Handbook on CD-ROM*. CRC Press, Boca Raton, Florida
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. 2002 Photocatalysis with solar energy at a pilot – plant scale: an overview. *Applied Catalysis B. Environmental* 37, 1-15
- Martínez Canals, M. y R. Pérez 2006. Metales pesados e hidrocarburos del petróleo en bahías y playas de Cuba. MARCUBA 2006. CD.

- Manríquez J., Bravo J.L., Gutierrez S., Sucar Succar S., Bied-Charreton C., Alatorre Ordaz A., Bedioui F. 1999. Electrocatalysis of the oxidation of alcohol and phenol derivative pollutants at vitreous carbon electrode coated by nickel macrocyclic complex-based films. *Anal. Chim. Acta.* 378: 159.
- Mazurek, M.A.; Simoneit, B.R.T. 1986. Organic components in bulk and wet-only precipitation. *CRC Critical Reviews in Environmental Control* 16: 1-140
- Mbui, D.N.; Shiundu, P.M.; Ndonge R.M. and Kamau G.N. 2002. Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin. *J. Environ. Monit.*, 4, 978-984
- Meier, S.; Eide, T.; Klungsøyr, J.; Svardal, A. 2003. Determination of Alkylphenols in Marine Tissues Using Pentafluorobenzoyl. Derivatization of Phenols and GC/MS. (Negative-ion Chemical Ionization). Norwegian Society for Mass Spectrometry, Lillehammer, Norway.
- Merck 1983 Merck Index 10th Edition. Ed. Windholz, M.; Merck and Co., Inc. (Rahway, N.J., EE.UU.
- Mohan, J.; Prakash, R.; Behari, J.R. 2004. Electrochemical detection and catalytic oxidation of phenolic compounds over nickel complex modified graphite electrode. *Applied Ecology and Environmental Research* 2(2): 25 - 33.
- Moran, M. A. and Hodson, R. E. 1994 Dissolved humic substances of vascular plant origin in a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, 39(4), 1994, 762-771 by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc
- Moreno, J.; Colin, A.; Vazquez, O. 1992. Remoción de fenoles, detergentes y coliformes presentes en aguas residuales por medio de irradiación. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 8 (1), 29-35
- NC 521: 2007 Vertimiento de Aguas Residuales a la Zona Costera y Aguas Marinas. Especificaciones. Cuba
- NC 22: 1999 Lugares de baño en costas y en masas de aguas interiores. Requisitos higiénico sanitarios. Cuba
- NC 93-01-134: 88 SNPMA. Hidrosfera. Determinación de Fenoles
- Oikari, A.; Anas, E. 1985. Chlorinated phenolics and their conjugates in the bile of trout (*Salmo gairdneri*) exposed to contaminated waters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35(6): 802-809
- Paasivirta, J. et al. 1985. Polychlorinated phenols, guaiacols and catechols in the environment. *Chemosphere* 14(5): 469 - 491
- Petersson Roldán, M. 2005. La utilización de técnicas matemáticas en la evaluación económica ambiental; el caso de la contaminación de la bahía de Cárdenas. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias. Universidad de Girona. España
- Prousek, J. 1993. Organic substances in waters. In: J. TÁolgyessy (ed.). *Chemistry and Biology of water, air and soil. Environmental Aspects.* Elsevier. Checoslovaquia. 110-152

- Primo Yufera, E; Carrascón Dorrien, J.M. Química Agrícola II, Editorial Alhambra 1980.
- Ripoll, M.M.; Pujol, S. 2007. Evaluación preliminar de la calidad ambiental de la playa del Judío de Matanzas (Cuba). Proyecto Final de la Licenciatura de Ciencias Ambientales.
- Santiago, I. 2003 Contaminación por agentes químicos. ANALES Sis San Navarra 2003; 26 (Supl. 1): 181-190
- Schaffner, C; Ahel, M.; Giger, W. 1987. Field studies of the behaviour of organic micropollutants during infiltration of river water to ground water. Water Sci. Technol., 19(7): 1195-1196
- Schultz, T. W. & J. N. Dumont. 1977. Cytotoxicity of synthetic fuel products on *Tetrahymena pyriformis*. I. Phenol. J. Protozool. 24(1):164-172
- Schultz, T. W. S. Divis & J. N. Dumont. 1978. Toxicity of coal-conversion gasified condensate to the fathead minnow. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 19(2): 237-243
- Schultz, T.W.; Riggan, G.W. 1985. Predictive correlations for the toxicity of alkyl- and halogen-substituted phenols. Toxicol. Lett., 25(1): 47-54
- Sundt, R. C. and Baussant, T. 2003 Uptake, tissue distribution and elimination of C4-C7 alkylated phenols in cod. Dietary vs. waterborne exposure. Report AM -2003/001
- Susarla, S., Y. Yonezawa, J. Nakanishi & S. Masunaga. 1997. Anaerobic transformation kinetics and pathways of chlorophenols in fresh water lake sediment. Water Science & Technology. 36(6-7): 99-105
- Train, E. R. 1979 Quality Criteria for Water. Castle House Publications Ltd. London 256 p.
- Ventura, F.; Rivera, J. 1986. Potential formation of bromophenols in Barcelona tap's water due to daily salt mine discharges and occasional phenol spills. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 36(2): 219-225
- Wang, Y.T.; Muthukrishnan, S. 1997. Effect of acclimates on methanogenic degradation of chlorophenols. Proceedings of the 50th Conference Industrial Waste, p. 469
- Watanabe, I.; Kashimoto, T.; Tatsukawa, R. 1985. Brominated phenols and anisoles in river and marine sediments in Japan. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 35(2): 272-278
- Wegman, R.C.; Van der Broek, H.H. 1983. Chlorophenols in river sediments in the Netherlands". Water res., 17: 227-230
- WHO. World Health Organization. 1994. International Programme on Chemical Safety Environmental Health. Criteria 161: Phenol.
- Xie, T.; Abrahamsson, K.; Fogelqvist, E.; Josefsson, B. 1986. Distribution of chlorophenols in a marine environment. Environ. Sci. Technol., 20(5): 457-463
- Young, L. Y. 1987. Toxic chemicals, anaerobic fate and transformation. 194TH ACS National Meeting. 27(2): 37-38