



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

TESIS DOCTORAL

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

*Programa de Doctorado Tecnologías de la Computación e
Ingeniería Ambiental*

Evaluación y predicción temporal de calidad de aguas residuales
mediante tecnologías IoT y estadísticas multivariantes

Autor:

D. Abderrazak El Aatik Chouari

Directores:

Dra. D^a. Nuria Vela de Oro

Dr. D. Juan Miguel Navarro Ruiz

Murcia, septiembre de 2023



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

TESIS DOCTORAL

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

*Programa de Doctorado Tecnologías de la Computación e
Ingeniería Ambiental*

Evaluación y predicción temporal de calidad de aguas residuales
mediante tecnologías IoT y estadísticas multivariantes

Autor:

D. Abderrazak El Aatik Chouari

Directores:

Dra. D^a. Nuria Vela de Oro

Dr. D. Juan Miguel Navarro Ruiz

Murcia, septiembre de 2023

AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS PARA SU PRESENTACIÓN

La Dra. D^a. Nuria Vela de Oro y el Dr. D. Juan Miguel Navarro Ruiz como directores de la Tesis Doctoral titulada “Evaluación y predicción temporal de calidad de aguas residuales mediante tecnologías IoT y estadísticas multivariantes” realizada por D. Abderrazak El Aatik Chouari en el Programa de Doctorado en Tecnologías de la Computación e Ingeniería Ambiental, **autorizan su presentación a trámite** dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Lo que firmo, para dar cumplimiento al Real Decreto 99/2011 de 28 de enero, en Murcia a 30 de septiembre de 2023

① Si la Tesis está dirigida por más de un Director tienen que constar y firmar ambos.

RESUMEN

El agua es un recurso natural de vital importancia para el desarrollo de cualquier país y la necesidad más básica de todo ser humano. Sin embargo, su uso depende de sus características fisicoquímicas y biológicas para diversas actividades. Pero el problema se agrava cuando se vierten aguas residuales no tratadas y de mala calidad en masas de aguas naturales que pueden contaminar el medio ambiente al contener diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos que, si no se tratan eficazmente, pueden causar principalmente enfermedades transmitidas por el agua. Por lo tanto, las tecnologías de tratamiento de aguas residuales están diseñadas para proporcionar un sistema de tratamiento rentable y proteger el medio ambiente, así como para aprovechar las ventajas adicionales de la reutilización del agua, que requiere reducir los contaminantes a límites aceptables para minimizar los riesgos para la salud y el medio ambiente. A medida que disminuye gradualmente la disponibilidad de agua dulce, aumenta el uso de aguas residuales para regar tierras agrícolas. Sin embargo, la composición fisicoquímica de estos flujos procedentes de cada planta de tratamiento es única y depende de factores relacionados con el origen del vertido, el tipo de infraestructura del sistema de alcantarillado, el ritmo de desarrollo de la zona, la climatología y el flujo de aguas subterráneas. Así pues, hay que tener en cuenta que no sólo el flujo de aguas residuales tiene una composición única, sino que las cargas orgánicas, inorgánicas y de nutrientes varían con el tiempo, el lugar y el origen.

En esta Tesis, se evaluó el rendimiento operativo de las EDARs y se identificó la dinámica de los compactos de aguas residuales y su alcance para establecer un sistema de tratamiento preferente, y también se evaluó el rendimiento de un sistema de Internet de las Cosas para la monitorización a largo plazo y la detección en tiempo real de nutrientes eutrofizantes, especialmente nitrito y nitrato, utilizando un novedoso sensor en formato de kit portátil para el análisis directo in situ.

También se realizó una comparación de los resultados de nitritos y nitratos determinados por cromatografía iónica en el laboratorio tradicional con los obtenidos por un sistema remoto durante una medición a largo plazo en cuatro plantas municipales de tratamiento de aguas residuales.

En cada EDAR interviene un gran número de parámetros químicos, físicos y biológicos, lo que dificulta la caracterización de los flujos de aguas residuales y la evaluación de la eficiencia de las EDARs. Por lo tanto, es necesario desarrollar variables de indexación apropiadas para predecir mejor la calidad de las aguas residuales y evaluar la eficiencia del proceso de tratamiento, utilizando métodos estadísticos multivariantes para identificar las características temporales de cada parámetro monitorizado y definir las interrelaciones estadísticas entre los diferentes parámetros influentes y efluentes. Además, se ha desarrollado el Índice de Calidad de las Aguas Residuales (ICA) para definir cuantitativamente la calidad de las aguas residuales y se han desarrollado técnicas de predicción estadística multivalente para expresar numéricamente los parámetros de calidad significativos a partir de la base de datos del proceso medido. Por otra parte, mediante la aplicación de la cromatografía iónica, se ha utilizado un sistema portátil de análisis de nutrientes para analizar el nitrato y el nitrito en diversas matrices de aguas residuales.

Al margen del control tradicional de los sistemas de agua mediante la recogida manual de muestras y su transporte al laboratorio donde se realizan los análisis, se llevó a cabo una evaluación de las concentraciones de nitratos y nitritos generadas por el sistema portátil de cromatografía iónica in situ comparándolas con los resultados del laboratorio. Tras analizar las series temporales de datos de rendimiento de las EDARs, se obtuvo un número significativo de variables. Estas variables se sometieron a técnicas estadísticas multivariantes para cuantificar mejor la calidad de las aguas residuales y los procesos de tratamiento mediante el establecimiento de relaciones entre datos interrelacionados que implican modelos predictivos sencillos y fiables para correlacionar las variables objetivo con parámetros medidos específicos e introducir un índice de calidad de las aguas residuales para evaluar los cambios temporales y espaciales en la calidad de agua y determinar el estado de calidad general de las aguas residuales brutas y tratadas.

Al analizar los parámetros fisicoquímicos y biológicos de las aguas residuales municipales, las tendencias de parámetros como: sólidos suspendidos totales (SST), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT), demanda biológica de oxígeno (DBO) y contenido de carbono orgánico disuelto (COD) tanto en el influente como en el efluente evolucionaron de forma similar en todas las EDARs. Además, en el desarrollo del ICA, todos los caudales de efluentes controlados cumplieron satisfactoriamente las normas de vertido establecidas, dando lugar a índices calculados entre 95 y 100. Mediante un Análisis de Componentes Principales (ACP) robusto de las dieciséis variables fisicoquímicas de agua residual bruta y tratada, se extrajeron cinco componentes principales (PCs) que explican entre el 21,39% y el 36,79% de la variabilidad de los datos.

La precisión de los modelos desarrollados en términos de ajuste al conjunto de datos de entrenamiento osciló entre el 74,3% y el 97,9%. Además, los datos recogidos por el sistema IoT de monitorización de la calidad de agua coincidieron en gran medida con los obtenidos a partir del análisis de muestras recogidas discretamente mediante procedimientos de laboratorio estándar y mostraron correlaciones claras durante todo el periodo de despliegue. Todos los resultados obtenidos mostraron una buena linealidad ($R^2 > 0,995$) y % RSD $< 4\%$. Los límites de cuantificación oscilaron entre $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ para el nitrito y entre $0,011 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,200 \text{ mg L}^{-1}$ para el nitrato.

El uso del análisis estadístico multivalente puede considerarse una potente herramienta matemática capaz de identificar tendencias y correlaciones en conjuntos de datos complejos. Además, el despliegue del sistema IoT (IC portátil) cumplió todos los criterios de rendimiento establecidos para el nitrito y el nitrato, comparables a la instrumentación de sobremesa.

Este sistema portátil de cromatografía iónica se utilizó con éxito para la monitorización in situ y continua en el tiempo de nitrito y nitrato en varios enclaves medioambientales como EDARs, demostrando la idoneidad del sistema para su uso en matrices de muestras variables y también el sistema portátil de cromatografía iónica demostró sobre el terreno ser más que una técnica cromatográfica automatizada, rentable y de bajo coste, con una repetibilidad cromatográfica comparable a la del laboratorio, pero sin el anticuado método de "recoger y analizar", que presenta numerosas deficiencias.

Palabras clave: Tecnologías de tratamiento de aguas residuales, monitorización, nitritos, nitratos, internet de las cosas, control de la contaminación del agua, índice de calidad de aguas residuales.

ABSTRACT

Water is a natural resource of vital importance for the development of any country and the most basic need of every human being. However, its use depends on its physicochemical and biological characteristics for various activities. But the problem is aggravated when untreated and poor quality wastewater is discharged into natural water bodies that can pollute the environment by containing various organic and inorganic contaminants that, if not effectively treated, can cause mainly waterborne diseases. Therefore, wastewater treatment technologies are designed to provide a cost-effective treatment system and protect the environment, as well as to take advantage of the additional benefits of water reuse, which requires reducing contaminants to acceptable limits to minimize health and environmental risks. As the availability of fresh water gradually decreases the use of wastewater to irrigate agricultural land increases. However, the physicochemical composition of these flows from each treatment plant is unique and depends on factors related to the origin of the discharge, the type of sewage system infrastructure, the rate of development of the area, climatology and groundwater flow. Thus, it should be noted that not only does the wastewater flow have a unique composition, but the organic, inorganic and nutrient loads vary with time, location and origin.

In this Thesis, we evaluated the operational performance of WasteWater Treatment Plants (WWTP) and identified the dynamics of wastewater compacts and their scope for establishing a preferred treatment system, and also evaluated the performance of an Internet of Things system for long-term monitoring and real-time detection of eutrophying nutrients, especially nitrite and nitrate, using a novel sensor in a portable kit format for direct on-site analysis.

A comparison of nitrite and nitrate results determined by ion chromatography in the traditional laboratory with those obtained by a remote system during a long-term measurement in four municipal wastewater treatment plants was also performed.

A wide number of chemical, physical and biological parameters are involved in each WWTP, which makes it difficult to characterize wastewater flows and evaluate the efficiency of WWTPs. Therefore, it is necessary to develop appropriate indexing variables to better predict wastewater quality and evaluate the efficiency of the treatment process, using multivariate statistical methods to identify the temporal characteristics of each monitored parameter and to define the statistical interrelationships between the different influent and effluent parameters. In addition, the Wastewater Quality Index (WQI) has been developed to quantitatively define wastewater quality and multivariate statistical prediction techniques have been developed to numerically express the significant quality parameters from the measured process database. Moreover, through the application of ion chromatography, a portable nutrient analysis system has been used to analyze nitrate and nitrite in various wastewater matrices.

Beyond the traditional control of the water systems through manual sample collection and transport to the laboratory where the analyses are performed, an evaluation of the nitrate and nitrite concentrations generated by the portable on-site ion chromatography system was carried out by comparing them with the laboratory results. A significant number of variables were obtained from the time series of WWTP performance data. These variables were subjected to multivariate statistical techniques to better quantify wastewater quality and treatment processes by establishing relationships between interrelated data involving simple and reliable predictive models to correlate target variables with specific measured parameters and introduce a wastewater quality index to assess temporal and spatial changes in water quality and determine the overall quality status of raw and treated wastewater.

By analyzing the physicochemical and biological parameters of municipal wastewater, the trends of parameters such as: total suspended solids (TSS), chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), biological oxygen demand (BOD) and dissolved organic carbon (DOC) content in both influent and effluent evolved similarly in all WWTPs. Furthermore, in the development of the WQI, all controlled effluent flows satisfactorily met the established discharge standards, resulting in calculated indices between 95 and 100. Using a robust Principal Component analysis (PCA) of the sixteen physicochemical variables of the raw and treated wastewater, five Principal Components (PCs) were extracted that explain between 21.39% and 36.79% of the variability of the data.

The accuracy of the developed models in terms of fit to the training data set ranged from 74.3% to 97.9%. In addition, the data collected by the IoT water quality monitoring system largely matched those obtained from the analysis of discretely collected samples using standard laboratory procedures and showed clear correlations throughout the deployment period. All results obtained showed good linearity ($R^2 > 0.995$) and % RSD < 4 %. The limits of quantification ranged from 0.005 mg L⁻¹ to 0.075 mg L⁻¹ for nitrite and from 0.011 mg L⁻¹ to 0.200 mg L⁻¹ for nitrate.

The use of multivariate statistical analysis can be considered a powerful mathematical tool capable of identifying trends and correlations in complex data sets. In addition, the deployment of the IoT (portable IC) system met all established performance criteria for nitrite and nitrate, comparable to benchtop instrumentation.

This portable ion chromatography system was successfully used for on-site, time-continued monitoring of nitrite and nitrate at several environmental sites such as WWTPs, demonstrating the system's suitability for use in variable sample matrices and also the portable ion chromatography system proved in the field to be more than an automated, cost-effective, low-cost chromatographic technique with chromatographic repeatability comparable to the laboratory, but without the antiquated "collect and analyze" method, which has numerous shortcomings.

Keywords: Wastewater treatment technologies, monitoring, nitrites, nitrates, internet of things, water pollution control, wastewater quality index.

AGRADECIMIENTOS

Estoy muy agradecido a muchas personas que me han acompañado en este largo camino y a la Universidad Católica San Antonio de Murcia por acogerme para realizar mis estudios de doctorado, así como a la Fundación Universitaria San Antonio por haber depositado en mí su confianza, que espero devolver con mi trabajo futuro.

Quiero agradecer especialmente a mis directores de esta tesis, la Dra. Nuria Vela de Oro y el Dr. Juan Miguel Navarro Ruiz, a quienes quiero expresar mi más profunda gratitud por su continuo aliento y orientación a lo largo de todo el proceso doctoral y por haber aportado todos sus conocimientos y, por supuesto, su bagaje y experiencia profesional, que han hecho posible este resultado final. Así como a la orientación académica y guía tutelar de la Dra. Nuria Vela de Oro. Gracias por confiar en mí.

También quiero dar las gracias a los Doctores Simón Navarro García y Gabriel Pérez- Lucas, cuyos consejos y experiencia durante el doctorado fueron indispensables y muy apreciados, así como por todo su apoyo incondicional y por darme la oportunidad de trabajar en la Universidad de Murcia. También han contribuido enormemente con su inestimable ayuda en mis publicaciones y, por supuesto, su trayectoria profesional ha hecho posible este trabajo.

Igualmente quiero agradecer a mi colega y amigo Ramón Martínez Carreras su inestimable ayuda y consejo. También quiero agradecer a Laure Raso, David Christopher Heiser de OPRI su generosidad y amable colaboración durante el proyecto y muy cordialmente a todos los miembros de la UCC+i y de la Universidad Católica San Antonio de Murcia por facilitarme material e información. Ha sido un privilegio y un verdadero placer compartir este tiempo con vosotros. Os agradezco vuestros consejos, generosidad y apoyo incondicional.

Un enorme agradecimiento y gratitud a mis padres, a los que tanto quiero, aunque ya no estén conmigo, y a mis hermanos y hermanas, por estar ahí durante los innumerables altibajos de mi doctorado, que también merecen mi más sincero agradecimiento por su amor y su apoyo y confianza inagotables.

Estoy inmensamente agradecido a mi mujer, Camelia, por su apoyo y por todo lo que hace por mí y por darme el mejor regalo que la vida puede dar, nuestro primer bebé, Adam. Mi gratitud y mi amor por vosotros son infinitos, y sin vosotros no habría tenido el valor de embarcarme en el viaje hacia mis metas y mis sueños.

Con especial mención al soporte técnico recibido de la Universidad de Murcia y también, gracias al apoyo recibido de la Consejería de Agua, Agricultura, Ganadería, Pesca y Medio Ambiente del Gobierno Regional de Murcia, al apoyo específico de la Entidad Regional de Saneamiento y Depuración (ESAMUR) y de la Empresa Municipal de Aguas y Saneamiento de Murcia (EMUASA), y la Oficina Internacional de Proyectos (OPRI) y la Fundación UCAM para el proyecto LIFE17 ENV/IE/000237, "Enhanced Portable Sensor for Water Quality Monitoring moving to genuinely integrated Water Resource Management" -ECOSENS AQUAMONITRIX-LIFE y alineado con las políticas de I+D+i de la Unión Europea y del Ministerio de Ciencia e Innovación.

A todos los amigos que me ayudaron a superar frustraciones y enfados y que me hicieron pasar unos días inolvidables en Murcia, y a todas las personas que consiguieron que me interesara por la ciencia y la investigación. Quisiera expresar mi más profundo respeto y sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido o participado en el desarrollo de este trabajo por uno u otro medio. Así, esta tesis doctoral es la culminación de un trabajo que no podría haber realizado sin la inestimable ayuda de todos ellos, sin cuya colaboración esta publicación no podría haberse hecho realidad.

Gracias

"La única fuente de conocimiento es la experiencia"

Albert Einstein

Por último, quiero dejar el espacio restante en memoria de mis padres, dondequiera que estén en el cielo, a quienes quiero demostrar que puedo estar ahí fuera marcando diferencia Sé que ellos están ahí arriba vigilándome Cariñosamente y serán unos padres muy orgullosos Esta tesis está dedicada a ellos. Por su infinito amor, apoyo y aliento....

Ojalá estuvierais aquí para
Verme. Os echo de menos
Que descansen en paz
Gracias

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	7
ÍNDICE GENERAL.....	19
0. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	33
I. INTRODUCCIÓN	39
1.1. DISPONIBILIDAD DE AGUA Y MEDIO AMBIENTE	39
1.1.1. Antecedentes.....	39
1.1.2. Impacto del cambio climático en el agua.....	43
1.2. CALIDAD DE AGUA VS CONTAMINACIÓN	47
1.2.1. Problema de contaminación hídrica	47
1.3. CONTAMINANTES EN EL AGUA	51
1.3.1. Fuentes de contaminación.....	55
1.3.2. Técnicas de remediación de aguas contaminadas.....	58
1.4. ¿QUÉ PROCESOS TIENEN LUGAR EN LAS EDARs?	61
1.5. EVALUACIÓN DE CALIDAD DE AGUAS RESIDUALES	68
1.5.1. Índice de calidad de aguas residuales (ICA).....	69
1.5.2. Técnicas estadísticas multivariantes.....	71
1.6. OPTIMIZACIÓN DE ANÁLISIS DE NITRÓGENO	76
1.6.1. Monitorización in situ de nitratos y nitritos.....	77
1.7. CROMATOGRAFÍA IÓNICA COMO TÉCNICA PRINCIPAL	78
1.8. SENSOR DE CALIDAD DE AGUA	80
1.9. MARCO LEGAL	82
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	87

II.1.	OBJETIVO GENERAL	88
II.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	89
III.	MATERIAL Y MÉTODOS	93
3.1.	PLANTEAMIENTO Y ESQUEMA DE TRABAJO.....	93
3.2.	DESCRIPCIÓN DE ÁREA DE ESTUDIO	96
3.2.1.	Puntos de muestreo	98
3.3.	SISTEMA IoT DESPLEGABLE IN SITU.....	103
3.4.	APLICACIÓN DEL SISTEMA IoT EN ESCENARIO	109
3.5.	INSTRUMENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO	113
3.6.	MUESTREOS Y ANÁLISIS	114
3.7.	ANÁLISIS DESCRIPTIVOS DE PARÁMETROS	116
3.8.	EVALUACIÓN TEMPORAL DE DATOS EXPERIMENTALES.....	116
3.8.1.	Cálculo del índice de calidad de aguas (ICA).....	117
3.8.2.	Enfoque de análisis estadístico multivariante.....	120
3.9.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	122
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	125
4.1.	RENDIMIENTO DE PARÁMETROS DE CALIDAD.....	125
4.2.	CONTROL DE PARÁMETROS DE CALIDAD.....	128
4.3.	ENFOQUE DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE.....	130
4.4 .	ENFOQUE DE MODELOS ESTADÍSTICOS.....	134
4.5.	EVALUACIÓN Y VERIFICACIÓN DE CALIDAD DE MODELOS..	135
4.6.	EVALUACIÓN DE DATOS REGISTRADOS (LAB VS SISTEMA)..	143
V.	CONCLUSIONES	149
VI.	LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	155
VII.	REFERENCIAS	159
VIII.	ANEXOS	181

SIGLAS Y ABREVIATURAS

ACP: Análisis de Componentes Principales

AF: Análisis Factorial

AFE: Análisis Factorial Exploratorio

AL: Alcantarilla

ANOVA: Análisis de la varianza

APHA: American Public Health Association

CCMA: Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment , CCME)

CE: Conductividad eléctrica

CI: Cromatografía Iónica

COD: Carbono orgánico disuelto

COT: Carbono Orgánico Total

CUM: Varianza Acumulada

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno

DQO: Demanda Química de Oxígeno

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales

EIGENV: Eigenvalues (Valores Propios)

FIA: Análisis de inyección de flujo

GPRS: Red móvil (Servicio General Paquetes vía Radio) (General Packet Radio Service)

IC: Ion Chromatography

ICA: Índice de Calidad de Aguas Residuales

IoT: Internet de las Cosas (Internet of Things)

IPCC: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (Intergovernmental Panel on Climate Change)

KOH: Hidróxido potásico

LED: Light Emitting Diode (Diodo emisor de luz)

LOC: (Lab On-a-Chip): Dispositivo que integra uno o varios procesos o técnicas de laboratorio en un único chip miniaturizado.(Automated miniaturized laboratory system)

LOD: Límite de detección

LOQ: Límite de cuantificación

LZ: Los Alcázares

MO: Molina

NT: Nitrógeno Total

PAOs: Procesos Avanzados de Oxidación

PT: Fósforo Total

R²: Coeficiente de correlación

RLM: Regresión lineal múltiple

RMSE: Error cuadrático medio (Root Mean Square Error)

RS: Residuo Seco

RSD: Desviación estándar relativa

SBR: Reactor discontinuo secuencial

SP: San Pedro

SPSS: Paquete estadístico para las ciencias sociales

SST: Sólidos Suspended Total

TKN: Nitrógeno Kjeldahl Total

UV: Ultravioleta

VAR: Varianza

WQI: Wastewater Quality Index

WWTP: Wastewater Treatment Plant

ÍNDICE DE FIGURAS, DE TABLAS Y DE ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura1 1. Distribución de agua en la Tierra 40

Figura1 2. Previsión de crecimiento de la población mundial, 1950-2100 44

Figura1 3. Previsiones de temperatura media global en superficie de 1990 a 210045

Figura1 4, Ciclo de nitrógeno: Formas más comunes 65

Figura 3 1. . Esquema ilustrativo del trabajo experimental realizado 94

Figura 3 2. Principales enfoques de seguimiento de agua 95

Figura 3 3. Unidades y puntos de muestreo en planta de tratamiento de aguas... 98

Figura 3 4. Vista aérea de la EDAR de Alcantarilla y puntos de muestreo..... 99

Figura 3 5. Vista aérea de la EDAR de Molina y puntos de muestreo..... 100

Figura 3 6. Vista aérea de la EDAR de Los Alcázares y puntos de muestreo..... 101

Figura 3 7. Vista aérea de la EDAR de San Pedro y puntos de muestreo 102

Figura 3 8. Ubicación de cuatro EDARs en Murcia, SE de España 103

Figura 3 9. Esquema del sistema miniaturizado de cromatografía iónica 104

Figura 3 10. Diagrama esquemático de componentes básicos de FIA 105

Figura 3 11. Arquitectura del sistema IoT portátil con sus integrantes..... 106

Figura 3 12. Arquitectura del sistema IoT portátil con sus integrantes..... 107

Figura 3 13. Representación esquemática del sistema automatizado de muestreo 109

Figura 3 14. Arquitectura de plataforma de aplicaciones IoT..... 110

Figura 3 15. Ejemplo de flujo de información en un sistema IoT 111

Figura 4 1. % de mejora de rendimiento de principales parámetros	125
Figura 4 2, Evolución de la conductividad eléctrica y el pH tras el tratamiento .	127
Figura 4 3. Evolución temporal de parámetros principales en el influente (i)	128
Figura 4 4. Evolución temporal de parámetros principales en el efluente (e)	129
Figura 4 5. Gráficos de dispersión de índices calculados y previstos (i)	138
Figura 4 6. Gráficos de dispersión de índices calculados y previstos (e)	140
Figura 4 7. Gráficos de dispersión de índices globales calculados y previstos	141
Figura 4 8. Índice de calidad de agua antes y después del tratamiento	142
Figura 4 9. Variaciones a largo plazo de nitritos en el influente y el efluente medidos por el sistema IoT y el laboratorio	143
Figura 4 10. Variaciones a largo plazo de nitratos en el influente y el efluente medidos por el sistema IoT y el laboratorio	145

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 1. Principales contaminantes en el ecosistema acuático.....	51
Tabla 1 2. Conversiones biológicas de nitrógeno.....	66
Tabla 3 1. Características de 4 EDARs.....	97
Tabla 3 2. Principales características, unidades y métodos analíticos	115
Tabla 3 3. Clasificación general de la calidad de agua basada en el índice ICA ..	119
Tabla 3 4. Clasificación de agua de EDARs antes y después del tratamiento	120
Tabla 4 1. Matriz de componentes rotados con cargas factoriales (>0,4).....	130
Tabla 4 2. Modelos estadísticos predictivos del índice de calidad de las aguas residuales brutas y tratadas	136
Tabla 4 3. Parámetros de validación analítica para el nitrito obtenidos a partir de mediciones del sistema y del laboratorio.....	145
Tabla 4 4. Parámetros de validación analítica para el nitrato obtenidos a partir de mediciones del dispositivo y del laboratorio estándar.....	146

ÍNDICE DE ANEXOS

Tabla S 1. Estadísticas descriptivas de los parámetros AL- influente (i) y - efluente (e).....	181
Tabla S 2. Estadísticas descriptivas de los parámetros MO- influente (i) y - efluente (e).....	182
Tabla S 3. Estadísticas descriptivas de los parámetros LZ- influente (i) y - efluente (e).....	183
Tabla S 4. Estadísticas descriptivas de los parámetros SP- influente (i) y - efluente (e).....	184
Tabla S 5. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de AL-EDAR.....	185
Tabla S 6. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de MO-EDAR.....	186
Tabla S 7. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de LZ-EDAR.....	187
Tabla S 8. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de SP-EDAR.....	188

0 – PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

0. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Esta tesis incluye una síntesis de los conceptos derivados del trabajo experimental realizado y de los resultados derivados de esta investigación, y comprende dos manuscritos originales publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Report del ISI Web of Knowledge y uno enviado/preparado para su envío a revistas revisadas por pares. Las ideas, el desarrollo y la redacción de todos los manuscritos de la tesis fueron principalmente responsabilidad mía. La inclusión de coautores en los manuscritos refleja que algunos de los trabajos proceden de colaboraciones activas entre investigadores.

Esta investigación forma parte del proyecto europeo Life "Enhanced Portable Sensor for Water Quality Monitoring moving to genuinely integrated Water Resource Management-ECOSENS AQUAMONITRIX-LIFE", cofinanciado por el Programa LIFE de la Unión Europea con el número de contrato LIFE17 ENV/IE/000237.

El proyecto es el resultado de una estrecha colaboración entre: T.E. Laboratories Ltd, (TelLab, de Irlanda) que actúa como coordinador, dos universidades: Universidad Católica San Antonio de Murcia (UCAM, de España) y Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT-Nova de Portugal) y dos empresas globales - Kemira Oyj (Kemira de Finlandia) y LKS Krean (LKS de la Corporación Mondragón de España).

Este proyecto ensayó sobre el terreno en diferentes matrices acuáticas, y en particular en EDARs, un sistema portátil totalmente automatizado para monitorizar la calidad de agua mediante cromatografía iónica (centrado en nutrientes: nitrito y nitrato) con acceso remoto en tiempo real al dispositivo y a los resultados en diferentes entornos y climas con el fin de mejorar el control de los recursos hídricos, la calidad de agua y facilitar y mejorar las decisiones de gestión.

Los artículos publicados se enumeran a continuación.

1. Artículo científico. El Aatik, A., Navarro, J.M., Martínez, R., Vela, N. 2023. Estimation of Global Water Quality in Four Municipal Wastewater Treatment Plants over Time Based on Statistical Methods. *Statistical Methods. Water*. 15(8):1520. <https://doi.org/10.3390/w15081520>. Citations from WOS core collection (September 2023): 0.
 - Journal Impact Factor Trend: 3.4. Source: JCR (Science Citation Index, Social Sciences Citation Index, 2023). Position: 38/ 103 (Q2). Area: Environmental sciences; Water sources.

2. Artículo científico. Martínez, R., Vela, N., El Aatik, A., Murray, E., Roche, P., Navarro, J.M. 2020. On the Use of an IoT Integrated System for Water Quality Monitoring and Management in Wastewater Treatment Plants. *Water*. MDPI. 12-4, pp.1096. ISSN 2073-4441. <https://doi.org/10.3390/w12041096>. Citations from WOS core collection (September 2023): 72.
 - Journal Impact Factor Trend: 3.4. Source: JCR (Science Citation Index, Social Sciences Citation Index, 2023). Position: 38/ 103 (Q2). Area: Environmental sciences; Water sources.

3. Artículo científico. El Aatik, A., Vela, N., Martínez, R., Navarro, J.M. 2023. Evaluation of an IoT System for Long-Term Monitoring of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Plants.
 - En proceso

Los resultados de esta investigación también se han presentado en diversas reuniones científicas nacionales e internacionales. Mi contribución al trabajo consistió en lo siguiente:

1. Asistencia en el Meeting with Life AgremSoil researchers, 2019, Murcia-Spain, on 08 October 2019.
2. Asistencia en el Meeting with Life Clean up researchers, 2019, Murcia-Spain, on 14 October 2019.
3. Presentación de Póster en el “EU Water Innovation Conference 2019”, Zaragoza – Spain, on 11 - 13 December 2019
4. Presentación de Póster en el “LIFE WasteWater Treatment Platform Meeting”, in Barcelona, Spain, on 29 and 30 January 2020.
5. Asistencia a Jornada sobre monitorización, análisis y gestión inteligente de agua', dentro del proyecto europeo LIFE Ecosens Aquamonitrix., 02 de Febrero de 2021 (modalidad virtual).
6. Presentación de póster en la VI Jornada de la Gestión del Ciclo Integral de Agua y el Medio Ambiente. UCAM. Mayo 2019. Murcia, España.
7. Participación en el proyecto Life titulado "Enhanced Portable Sensor for Water Quality Monitoring, moving to genuinely integrated Water Resource Management" (LIFE17 ENV/IE/000237). IP: Dra. Nuria Vela de Oro y Dr. Juan Miguel Navarro Ruiz (UCAM)
8. Participación en el proyecto I+D+i del Ministerio de Ciencia e Innovación, titulado "Regeneración de aguas residuales contaminadas con sustancias prioritarias y emergentes mediante procesos biológicos y fotoquímicos para su reutilización en agricultura" (Water Agric Reuse). (PID2019- 106648RB-I00, 2019). IP: Dr. Simón Navarro García y Dr. José Fenoll Serrano (Universidad de Murcia)
9. A continuación, encontrará el enlace al video del proyecto en You Tube:
 - 1) https://www.youtube.com/watch?v=Dxn9_kl3oHkVideo:
 - 2) https://youtu.be/Dxn9_kl3oHk
10. Total Contribuciones: > 10 artículos y un capítulo de libro: > 247 citas, índice h = 6, índice i10 = 5. (Septiembre 2023).

I – INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

1.1. DISPONIBILIDAD DE AGUA Y MEDIO AMBIENTE

1.1.1. Antecedentes

El agua, un bien escaso intrínsecamente ligado a la supervivencia de los seres humanos, los organismos y las economías, es esencial para la vida en la Tierra. Sin embargo, muchos países y ciudades viven por encima de sus posibilidades debido al rápido desarrollo socioeconómico y al uso inadecuado de agua [1- 2].

Durante décadas, toneladas de sustancias químico-biológicas y/o sintetizadas se han vertido al medio ambiente para su uso en la agroindustria, la medicina, etc., sin tener en cuenta las posibles consecuencias de su utilización [3]. Al problema de la contaminación, que se hizo visible a principios del siglo XX, se suma el de la escasez, que adquiere proporciones alarmantes debido a la creciente desertificación del planeta. Según el Informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo 2021 publicado por la UNESCO, el estado actual de los recursos hídricos pone de manifiesto la necesidad de una gestión sostenible y equitativa, lo que requiere reconocer, medir y expresar el valor de agua e incorporarlo a la toma de decisiones [4], por lo que debemos ser más inteligentes con el agua como un recurso valioso cuyo uso sostenible nos permitirá reducir los efectos de las sequías.

Este problema se ha visto parcialmente mitigado por una serie de medidas legislativas recientes destinadas a prevenir la contaminación de agua y los riesgos asociados. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el continuo descubrimiento de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos ponen de manifiesto la necesidad de seguir investigando en todos los ámbitos que puedan contribuir a proteger la salud humana y el medio ambiente con vistas a un planeta libre de contaminación [5].

El agua es un recurso natural que no sólo utilizan las personas, sino todos los seres vivos que la necesitan para crecer y reproducirse. Es un preciado manantial indispensable para la vida y su disponibilidad es limitada en cantidad y calidad, con una distribución espacial y temporal que hace necesaria su regulación y gestión. El consumo mundial de agua sigue aumentando debido al crecimiento demográfico, lo que plantea graves problemas de escasez en muchos países del mundo. La necesidad de aumentar el suministro de agua no sólo está relacionada con la escasez de las cantidades disponibles, sino también con la degradación de la calidad de agua [6].

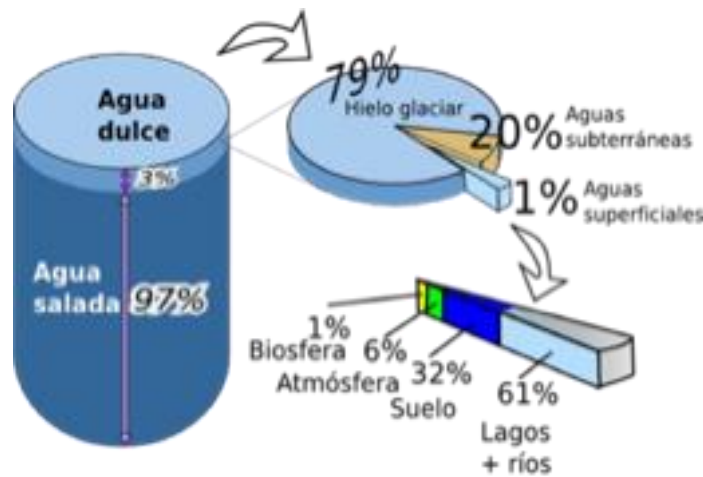


Figura1 1. Distribución de agua en la Tierra

De la superficie total de agua de la corteza terrestre (1.400 millones de km³), el 97% es agua oceánica y marina (agua salada) y sólo el 3% es agua dulce (aguas continentales), vital para la supervivencia y la salud de los seres humanos y otros organismos vivos. De este 3%, al menos cuatro quintas partes están en forma de glaciares y casquetes polares, a los que no se puede acceder fácilmente, y una quinta parte está en forma líquida (principalmente aguas subterráneas) y el 1% restante de agua dulce no congelada es la que está disponible para su uso, por lo que sólo el 0,014% es agua de lagos, ríos, embalses, suelo y atmósfera, tal y como muestra la **Figura 1.1** [7].

La forma más común de agua dulce son las aguas superficiales y subterráneas. Las precipitaciones caen sobre la tierra y se escurren por la superficie, acumulándose en ríos, arroyos y lagos, para acabar desembocando en los océanos (aguas superficiales), aunque a veces el agua que cae como precipitación, en lugar de escurrir por la superficie, empieza a interactuar con la tierra, en particular con el suelo, infiltrándose lentamente a través de las capas del suelo y las aguas subterráneas, comienza a interactuar con la tierra, en particular con el suelo, infiltrándose lentamente a través de las capas del suelo, las rocas y los sedimentos, cada vez más profundamente hasta que alcanza condiciones en las que las rocas ya están muy húmedas, o saturadas, donde se convierte en agua subterránea.

La parte superior de agua subterránea corresponde a la capa freática, que es el agua dulce que se encuentra en el espacio poroso subsuperficial del suelo y las rocas. El agua subterránea es también el agua que fluye hacia los acuíferos situados por debajo de la capa freática. Los acuíferos, a su vez, son secciones de suelo y roca que retienen el agua subterránea como esponjas de roca. Mediante pozos y bombas, se puede extraer agua del acuífero a la superficie.

Hay dos tipos de acuíferos: no confinados y confinados. Un acuífero no confinado es aquel en el que el agua se filtra desde la superficie del suelo directamente al acuífero. Además, un acuífero no confinado proporciona potencialmente el agua más limpia porque ha recorrido menos distancia y, por tanto, es menos probable que esté contaminada. Mientras que un acuífero confinado es aquel en el que una capa de roca impermeable impide que el agua se filtre en el acuífero desde la superficie del suelo directamente por encima de él. El agua fluye hacia abajo y a través del acuífero y acaba filtrándose a un acuífero no confinado situado más lejos, donde no existe la capa impermeable, a menudo a grandes distancias.

La forma más común de agua dulce son las aguas superficiales y subterráneas. Las precipitaciones caen sobre la tierra y se escurren por la superficie, acumulándose en ríos, arroyos y lagos, para acabar desembocando en los océanos (aguas superficiales), aunque a veces el agua que cae como precipitación, en lugar de escurrir por la superficie, empieza a interactuar con la tierra, en particular con el suelo, infiltrándose lentamente a través de las capas del suelo y las aguas subterráneas, comienza a interactuar con la tierra, en particular con el suelo, infiltrándose lentamente a través de las capas del suelo, las rocas y los sedimentos, cada vez más profundamente hasta que alcanza condiciones en las que las rocas ya están muy húmedas, o saturadas, donde se convierte en agua subterránea.

La parte superior de agua subterránea corresponde a la capa freática, que es el agua dulce que se encuentra en el espacio poroso subsuperficial del suelo y las rocas. El agua subterránea es también el agua que fluye hacia los acuíferos situados por debajo de la capa freática. Los acuíferos, a su vez, son secciones de suelo y roca que retienen el agua subterránea como esponjas de roca. Mediante pozos y bombas, se puede extraer agua del acuífero a la superficie.

Hay dos tipos de acuíferos: no confinados y confinados. Un acuífero no confinado es aquel en el que el agua se filtra desde la superficie del suelo directamente al acuífero. Además, un acuífero no confinado proporciona potencialmente el agua más limpia porque ha recorrido menos distancia y, por tanto, es menos probable que esté contaminada. Mientras que un acuífero confinado es aquel en el que una capa de roca impermeable impide que el agua se filtre en el acuífero desde la superficie del suelo directamente por encima de él. El agua fluye hacia abajo y a través del acuífero y acaba filtrándose a un acuífero no confinado situado más lejos, donde no existe la capa impermeable, a menudo a grandes distancias.

1.1.2. Impacto del cambio climático en el agua

El agua contribuye a los ecosistemas acuáticos y satisface las necesidades alimentarias de cientos de millones de personas que sufren escasez física o económica de agua, cuyo acceso y disponibilidad están restringidos a pesar de su aparente abundancia [8]. Por escasez física se entiende la insuficiencia de agua per cápita o la demanda excesiva, mientras que la escasez económica se manifiesta en la incapacidad de una población para pagar el agua potable debido a la falta de infraestructuras o a que éstas son inadecuadas, o a los elevados costes, incluso cuando hay agua disponible. La escasez de agua, tanto física como económica, puede verse potenciada por el cambio climático y tendrá un impacto en los recursos hídricos para miles de millones de personas que afectará al suministro, la calidad y la gestión de agua [9].

Las estimaciones del Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo, indican que más de 1.200 millones de personas, aproximadamente una quinta parte de la población mundial, viven en zonas de escasez física de agua, mientras que otros 1.600 millones de personas, casi una cuarta parte de la población actual, se ven afectadas por la escasez económica debido a la falta de inversión en infraestructuras para transportar el agua desde los ríos y acuíferos en la mayoría de los países en desarrollo. Aunque hay más perspectivas de resolver la escasez económica de agua mediante la mejora de la gobernanza y la inversión en infraestructuras, la escasez física de agua aumentará a un ritmo acelerado debido a los efectos combinados del cambio climático y el crecimiento demográfico [10]. No cabe duda de que el agua no escasea en todo el mundo, pero el número de regiones con escasez crónica va en aumento. Esta situación constituye una amenaza creciente para la estabilidad social y económica e incluso para la supervivencia humana. La escasez de agua no es sólo un fenómeno natural, sino que también está causada por la acción humana.

Hay suficiente agua dulce en el planeta para abastecer a los 9.700 millones de personas que lo habitan, pero se distribuye de forma desigual, se desperdicia, se contamina y a menudo se gestiona de forma insostenible [11]. Sin embargo, la mayor parte del crecimiento se ha concentrado en los países en desarrollo durante los últimos 60 años, una tendencia que continuará hasta 2050, cuando se prevé que la población mundial alcance los 9.700 millones en 2050 y los 10.900 millones en 2100, pero su proyección al 95% podría situarse entre 9.400 y 10.100 millones en 2050 y entre 9.400 y 12.700 millones en 2100 como se muestra en la siguiente **Figura 1.2** [12].

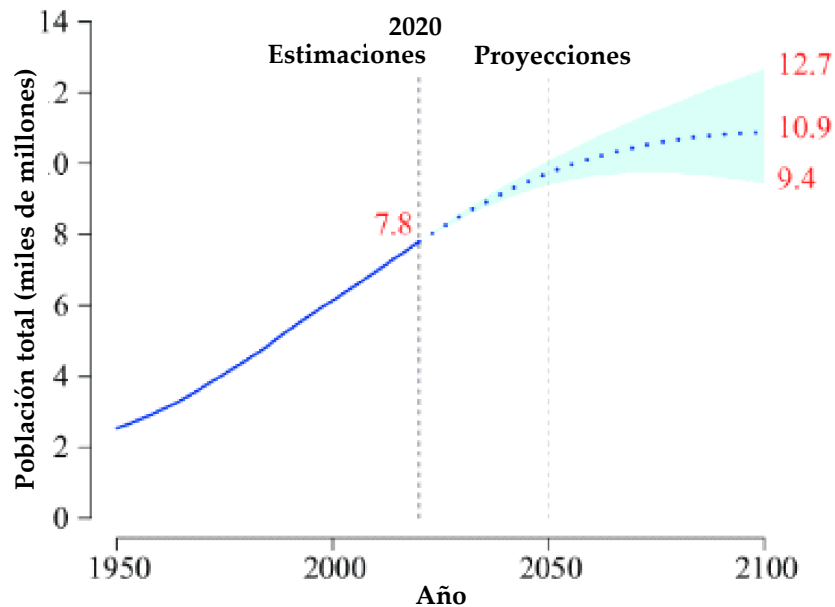


Figura 1.2. Previsión de crecimiento de la población mundial, 1950-2100

Según los escenarios generados por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, 2018), se prevé que el cambio climático aumente en todas las partes del mundo en las próximas décadas entre 1.5 °C y 2 °C de calentamiento global. A 1,5 °C de calentamiento global, aumentarán las olas de calor, se alargarán las estaciones cálidas y se acortarán las frías, y a 2 °C de calentamiento global, los extremos de calor alcanzarían con más frecuencia umbrales de tolerancia críticos para la agricultura y la salud, según el informe. Sin embargo, para finales del siglo XXI, se espera que las temperaturas globales aumenten entre 2 y 4 °C, lo que tendrá un impacto significativo en el ciclo hidrológico [13]. Como indican los datos de los científicos del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, 2021), entre 1900 y 2020 la temperatura global aumentó una media de 1,1 °C debido al aumento del dióxido de carbono en el aire de la superficie del planeta y de otros gases de efecto invernadero en la atmósfera [14].

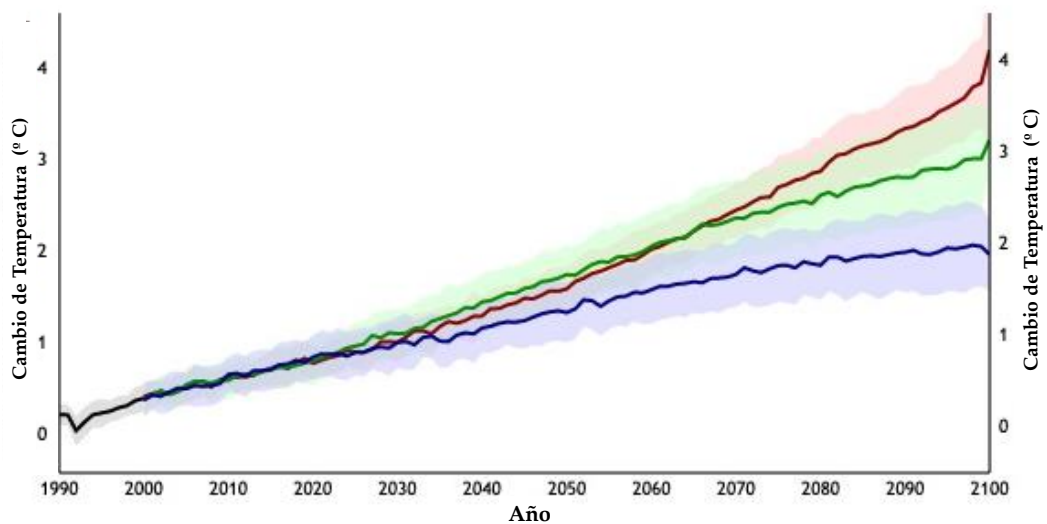


Figura1 3. Previsiones de temperatura media global en superficie de 1990 a 2100

La **Figura 1.3**, muestra la media de un conjunto de simulaciones de temperatura para el siglo XX (línea negra), seguida de las temperaturas previstas para el siglo XXI basadas en una serie de escenarios de emisiones (líneas de color). Las zonas sombreadas alrededor de cada línea indican la dispersión estadística (una desviación estándar) proporcionada por las ejecuciones individuales de los modelos

Este calentamiento no tiene precedentes en más de 2.000 años de registros, por lo que incluso un grado puede afectar al planeta de muchas maneras [15]. Los modelos climáticos predicen que la temperatura media global de la Tierra aumentará otros 4 °C durante el siglo XXI si los niveles de gases de efecto invernadero siguen aumentando a los niveles actuales. Si no se toman medidas rápidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, los modelos predicen que ya no será posible mantener la temperatura media global entre 1.5°C y 2 °C [16- 17]

El problema del suministro de agua se ve agravado por el hecho de que gran parte de las aguas más utilizables por la población, están contaminadas por el vertido indiscriminado de residuos generados por la actividad humana en los centros urbanos, rurales e industriales [18].

A principios del siglo XX se planteó un modelo de uso de agua basado únicamente en el regadío y las obras hidráulicas, pero no se adaptó a los nuevos problemas de una sociedad con valores y preferencias ambientales que impone una nueva cultura del agua, basada no sólo en la gestión de agua desde y para los sectores económicos que se benefician directamente de su uso, sino también y sobre todo, en el reconocimiento de las funciones ambientales de agua que afectan a la naturaleza y a la calidad de vida de los ciudadanos. Así, el desarrollo urbano e industrial y el uso extensivo de fertilizantes químicos tienen un impacto significativo en el equilibrio medioambiental. En consecuencia, la calidad de agua repercute negativamente no sólo en las actividades humanas, sino también en la estabilidad de los ecosistemas.

Así, la presencia de grandes cantidades de contaminantes contribuye a fortificar las aguas superficiales, lo que causa su deterioro y hace que se pierda el equilibrio natural de los ecosistemas acuáticos [19- 26].

Debido a su importancia, el control de la calidad de agua ha sido una de las piedras angulares de la protección del medio ambiente y se refleja tanto en la legislación europea como en la mundial. En concreto, la gestión de la calidad de agua en las EDARs se inicia en el seno de los procesos de tratamiento que requieren un estudio exhaustivo de un gran número de parámetros a medir en series temporales y en puntos críticos del flujo que a menudo presentan una multicomposición de cargas orgánicas, inorgánicas y de nutrientes que varían en el tiempo y en el espacio, principalmente referidos al contenido en sólidos, carga de carbono, demanda química de oxígeno y demanda biológica de oxígeno y de nutrientes (nitrógeno y fósforo) [27- 31].

1.2. CALIDAD DE AGUA VS CONTAMINACIÓN

1.2.1. Problema de contaminación hídrica

El agua es uno de los insumos esenciales y uno de los componentes más frágiles del medio ambiente para el desarrollo humano e industrial, sometido a las presiones del rápido crecimiento demográfico mundial, la industrialización acelerada y la sobreexplotación, que contribuyen a la contaminación de su calidad superficial y subterránea por residuos municipales, agrícolas e industriales. Como consecuencia del cambio climático, la pérdida de biodiversidad, el uso insostenible de los recursos naturales y las presiones medioambientales, la calidad y la cantidad de agua están intrínsecamente relacionadas: la sobreexplotación provoca la reducción de los caudales de los acuíferos, el descenso de los niveles de las aguas subterráneas y la desertificación de los humedales.

En el marco de la mejora de la calidad de agua a escala europea, en 2000/60/CE [32], se implantó la Directiva Marco de Agua, que incluye las aguas subterráneas en la planificación de la gestión de las cuencas hidrográficas y establece hitos claros para que las masas de agua subterránea garanticen una cantidad suficiente de aguas subterráneas en buen estado químico. Posteriormente, la Directiva Marco de agua (2000/60/EC), se completó con la adopción de la Directiva de desarrollo (2006/118/EC) [33], que estableció especificaciones técnicas adicionales relativas a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. A lo largo de esta década, se esperaba alcanzar un buen estado para todas las aguas superficiales, subterráneas y costeras, pero la Agencia Europea de Medio Ambiente publicó un informe sobre el estado de las aguas europeas en el que se indicaba que sólo el 53% de las masas de agua dulce alcanzarían un buen estado, una modesta mejora en comparación con el 43% de los acuíferos en 2009 [34].

Hasta principios de los años setenta del siglo pasado, la contaminación de los recursos hídricos no despertó interés científico en todo el mundo. En efecto, el problema de la contaminación de las aguas subterráneas por productos agroquímicos aplicados en la agricultura era desconocido, ya que se suponía que los plaguicidas y fertilizantes se degradaban en condiciones naturales a través del suelo, lo que impedía que llegaran a las aguas subterráneas. Pero el uso inadecuado de pesticidas y fertilizantes puede afectar negativamente a la calidad de las aguas subterráneas. La contaminación de agua puede definirse como cualquier modificación, natural o artificial, que cambie directa o indirectamente la calidad y destruya o perturbe los recursos naturales.

Este problema de contaminación puede consistir en la presencia de sustancias químicas tóxicas y agentes biológicos en las aguas superficiales o subterráneas introducidos en las masas de agua como resultado de diversas actividades humanas que pueden superar las concentraciones naturales presentes en el agua y suponer una amenaza para la salud humana y el medio ambiente, especialmente el desarrollo agrícola, que pone en peligro la salud humana, sobre todo por la aplicación excesiva de fertilizantes y las condiciones insalubres. La contaminación de agua está muy extendida en todo el mundo y la vigilancia periódica de los contaminantes es vital para mantener la seguridad de las aguas superficiales y subterráneas.

El origen de la contaminación, como se desprende de la definición anterior, es fundamentalmente antropogénico, como consecuencia de actividades humanas causantes de estos fenómenos, como la minería, el vertido de residuos sólidos o aguas de origen industrial o urbano, la lluvia ácida, los vertidos radiactivos, la sobreexplotación de acuíferos, o prácticas agrícolas inadecuadas como el riego excesivo, el uso de aguas de mala calidad, el tratamiento incontrolado con pesticidas y fertilizantes, la gestión ambiental inadecuada, la sobreexplotación de acuíferos, o prácticas agrícolas inadecuadas como el riego excesivo, el uso de agua de mala calidad, el tratamiento incontrolado con pesticidas y fertilizantes, la gestión medioambiental inadecuada, la sobreexplotación de acuíferos, o prácticas agrícolas inadecuadas como el riego excesivo, el uso de agua de mala calidad, el tratamiento incontrolado con pesticidas y fertilizantes, la manipulación inadecuada de los residuos ganaderos, el uso de enmiendas orgánicas contaminadas, o el uso inadecuado de los residuos de productos fitosanitarios.

Este tipo de contaminación a su vez puede tener su origen en determinadas manifestaciones de la naturaleza, como erupciones volcánicas por emisión de cenizas, incendios forestales, etc. Independientemente de su origen, natural o antropogénico, las causas de la contaminación de agua pueden clasificarse en dos categorías principales: fuentes puntuales y fuentes difusas.

- Fuentes puntuales, en las que el contaminante se introduce en puntos concretos a través de tuberías o alcantarillas y suelen ser continuas, lo que facilita su medición y control.
- Fuentes no puntuales o difusas, en las que el contaminante no tiene un punto claro de entrada en las aguas receptoras y son difíciles de controlar y medir por su origen disperso y porque varían con las estaciones y el tiempo. El agua de lluvia transporta estos contaminantes por la superficie terrestre o se infiltra en el suelo, contaminando finalmente las aguas superficiales, subterráneas y costeras.

Las fuentes puntuales de vertidos de aguas residuales municipales e industriales se consideran lugares o instalaciones fijas que vierten contaminantes que generan contaminación por sustancias que consumen oxígeno, nutrientes y sustancias peligrosas. Los impactos negativos dependen en gran medida del grado de tratamiento de estos vertidos antes de que lleguen a los cursos de agua. Por lo tanto, las fuentes puntuales constituyen una de las principales presiones sobre las masas de agua europeas. Sin embargo, las fuentes no puntuales incluyen la escorrentía y los lixiviados de vertederos incontrolados y todo tipo de prácticas agrícolas [35].



En el ámbito de la protección de las aguas europeas se ha avanzado mucho, tanto en los distintos Estados miembros como a la hora de abordar los principales problemas a escala europea. Sin embargo, el medio acuático europeo sigue necesitando más esfuerzos para ser descontaminado o depurado. Desde hace más de 30 años, la legislación europea en materia de aguas no sólo expresa esta demanda de la comunidad científica y otros expertos, sino también de un número creciente de ciudadanos y organizaciones ecologistas.

1.3. CONTAMINANTES EN EL AGUA

La acción de fuentes puntuales y difusas de contaminación puede liberar enormes cantidades de contaminantes que, cuando se incorporan o superan sus concentraciones normales en cualquier compartimento del medio, pueden causar graves problemas de contaminación y efectos indeseables en los ecosistemas y la salud humana. La **Tabla 1.1** enumera los principales contaminantes (físicos, químicos y biológicos) presentes en el medio acuático.

Existen numerosos contaminantes orgánicos e inorgánicos que pueden tener un impacto negativo en los ecosistemas naturales y efectos perniciosos en la calidad de agua potable, generando un riesgo potencial para la salud humana. Entre ellos, plaguicidas destacan por su demostrada persistencia y/o toxicidad, y su control a nivel institucional es actualmente una prioridad. En este contexto, la agricultura es una de las principales fuentes de contaminación de agua por plaguicidas, ya sea por el uso de técnicas agrícolas deficientes (como la aplicación directa del compuesto en estanques o canales de riego), o simplemente por las interacciones que se establecen entre estas sustancias y el medio ambiente.

Tabla 1 1. Principales contaminantes en el ecosistema acuático

<i>Contaminante</i>	<i>Fuente</i>	<i>Efectos</i>
 <p>Microorganismos patógenos Bacterias, virus, protozoos y otros organismos</p>	<p>Aguas negras domésticas. Drenaje de granjas.</p>	<p>Hepatitis, poliomelitis (virus). Tifus, cólera, disentería (bacterias). Esquistosomiasis (nematodos).</p>
 <p>Desechos orgánicos Materia orgánica disuelta y en suspensión</p>	<p>Aguas negras domésticas. Granjas e instalaciones</p>	<p>Agotamiento del oxígeno y muerte de los animales. Aguas putrefactas y</p>

	agrícolas.	malolientes
 <p>Sustancias químicas inorgánicas Ácidos, sales que contienen metales pesados (mercurio, plomo y cadmio)</p>	Residuos industriales. Escorrentía urbana.	Defectos congénitos (mercurio, plomo y cadmio). Se acumulan en los niveles superiores de las cadenas tróficas (peces).
 <p>Nutrientes vegetales inorgánicos Nitratos y fosfatos</p>	Escorrentía de campos cultivados.	Crecimiento excesivo de algas, eutrofización de ríos y lagos. Acumulación de materia orgánica muerta, cuya descomposición elimina el oxígeno disuelto y, por lo tanto, la vida animal.
 <p>Sedimentos y materiales suspendidos Partículas arrancadas del suelo y materiales en suspensión</p>	Erosión del suelo. Residuos urbanos e industriales.	Enturbia el agua, impide la fotosíntesis, destruye los fondos, rellena los embalses y lagos.
 <p>Sustancias radiactivas Isótopos radiactivos solubles</p>	Instalaciones nucleares	Defectos genéticos, cáncer.
 <p>Calor Agua caliente</p>	Refrigeración de industrias, especialmente en centrales eléctricas.	Aumenta la temperatura y disminuye el oxígeno disuelto. Los seres vivos son más vulnerables a agentes tóxicos o patógenos.
 <p>Compuestos orgánicos Petróleo, gasolina, plásticos,</p>	Residuos industriales. Escorrentía urbana y	Desde trastornos leves de la salud hasta diversos tipos de cáncer. También pueden

<i>plaguicidas,</i>	<i>rural</i>	<i>y</i>	<i>producir</i>	<i>alteraciones</i>
<i>detergentes,</i>	<i>lixiviación.</i>		<i>genéticas.</i>	
<i>dioxinas,</i>	<i>Aguas</i>			
<i>hidrocarburos</i>	<i>domésticas.</i>			
<i>aromáticos</i>				
<i>policíclicos, bifenilos</i>				
<i>policlorados, etc.</i>				

Los criterios de clasificación de estos compuestos son variados y se basan en distintas características fundamentales. Dependiendo de la plaga sobre la que actúen, los plaguicidas pueden ser: insecticidas (insectos), herbicidas (malas hierbas), fungicidas (hongos), nematicidas (nematodos), rodenticidas (roedores), etc. Asimismo, estos compuestos pueden ser inorgánicos, como el azufre o el cobre, u orgánicos, pertenecientes a distintas familias como organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, ureas, nitroanilinas, benzimidazoles, etc.

En este sentido, los residuos pueden ser arrastrados por el agua de lluvia y contaminar ríos, lagos y mares; pueden permanecer en el suelo y contaminar los cultivos posteriores o lixiviarse y contaminar las aguas subterráneas. Dichos compuestos, si son muy volátiles, pueden pasar a la atmósfera y recorrer grandes distancias, aumentando el radio de acción de la contaminación. Aunque los ecosistemas disponen de mecanismos químicos, microbiológicos y fotoquímicos que permiten la degradación de estas sustancias en mayor o menor medida, a veces ocurre que los productos de transformación son más peligrosos que el compuesto original [36- 37].

El desarrollo y la aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de plagas y malas hierbas que, de otro modo, reducirían el volumen y la calidad de la producción de alimentos ha sido un factor decisivo de la Revolución Verde.

Sin embargo, en los lugares donde se practica el monocultivo intensivo, los plaguicidas son el método estándar de control de plagas para garantizar que no se reduzca la producción.

No obstante, los beneficios aportados por la química han ido acompañados de una serie de perjuicios, algunos de ellos tan graves que actualmente representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, como consecuencia de la alteración de las relaciones depredador-presa y la pérdida de biodiversidad. Sin embargo, teniendo en cuenta la situación demográfica actual, es necesario asegurar la demanda alimentaria de la población, por lo que es necesario utilizar mecanismos que garanticen el máximo rendimiento agrícola.

Por ello, todas las partes implicadas deben crear un plan de acción global que garantice el respeto al medio ambiente pero que, al mismo tiempo, sea económicamente viable y socialmente aceptable, tal y como promueve la Agricultura Sostenible. Sin duda, un uso racional de los plaguicidas requiere el conocimiento de los problemas biológicos relacionados con el control de plagas, y éstos son numerosos y complejos. Como es obvio, el uso abusivo o incontrolado de plaguicidas puede plantear graves problemas al alterar los equilibrios existentes en la naturaleza, tanto en las especies por las posibles resistencias que se puedan generar, como en el resto de los integrantes de la cadena trófica.

El problema de calidad de agua más frecuente en todo el mundo es el derivado de las elevadas cargas de nutrientes que entran en las masas de agua [38]. Por naturaleza, los nutrientes de los ecosistemas acuáticos son el nitrógeno y el fósforo, principalmente en forma de nitritos, nitratos y fosfatos.

Estos nutrientes desempeñan un papel esencial en el crecimiento de algas y plantas acuáticas que proporcionan alimento y hábitat a los organismos acuáticos. Aunque estos nutrientes son intrínsecos a los procesos naturales, pueden producirse niveles excesivos en las masas de agua como consecuencia de actividades antropogénicas como la agricultura, los vertidos industriales o los vertidos de aguas residuales procesadas por algunas EDARs convencionales, insuficientes para alcanzar el grado de pureza exigido por la legislación vigente [39].

Esta situación suele tener un impacto perjudicial, tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. Sin embargo, la contaminación por nutrientes de las masas de agua es el principal problema medioambiental: la eutrofización. Este fenómeno se traduce en una producción excesiva de algas y plantas acuáticas. Las proliferaciones de algas pueden reducir gravemente los niveles de oxígeno en el agua.

El desarrollo de algas puede reducir gravemente los niveles de oxígeno en el agua, lo que a su vez puede afectar a su calidad. La aparición de algas puede reducir gravemente los niveles de oxígeno en el agua, lo que provoca la muerte de peces. Además de su impacto ambiental, la contaminación por nutrientes tiene importantes repercusiones económicas. En algunos países europeos, como España y los Países Bajos, los costes de la eutrofización para la economía ascienden a cientos de millones de euros al año, principalmente como consecuencia de la pérdida de funcionalidad del agua. Mientras que, en Estados Unidos, la contaminación por nutrientes puede costar a la economía 2.200 millones de dólares al año [40].

1.3.1. Fuentes de contaminación

La contaminación de los ecosistemas se debe en gran medida a los cambios medioambientales y a otras actividades humanas.

Las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales son las actividades agrícolas, que afectan a todos los componentes del ecosistema. El impacto de los contaminantes agrícolas en el agua es más evidente cuando producen efectos tóxicos inmediatos y drásticos en la vida acuática. El grado de contaminación es tan influyente como el tipo de contaminante. Aunque los nutrientes representan el mayor volumen de contaminantes acuáticos, y el enriquecimiento orgánico también son contaminantes de gran importancia para la naturaleza.

Por tanto, el sector agrícola es una de las pocas actividades en las que se vierten deliberadamente sustancias químicas en el medio ambiente para acabar con algunas formas de vida. Aunque el número de plaguicidas utilizados es muy elevado, el uso más abundante suele estar asociado a un número reducido de productos.

La contaminación ambiental causada por los plaguicidas puede tener muchas fuentes. Se estima que aproximadamente el 68% de las causas de este problema tienen su origen en la actividad agrícola, el 17% en procesos industriales, el 8% en el uso doméstico de estos compuestos y el 7% en usos diversos [41]. Entre las fuentes de contaminación por plaguicidas en el medio acuático podemos destacar:

- Aplicación directa en el agua.
- Escorrentía superficial.
- Transporte atmosférico.
- Lavado de aguas subterráneas.
- Vertido de efluentes industriales.
- Uso doméstico.

Existen pruebas abrumadoras de que el uso agrícola de fertilizantes tiene efectos significativos sobre la calidad de agua y provoca graves consecuencias medioambientales, como se ha indicado anteriormente. Estos efectos están asociados a distintos factores:

- Ingrediente activo en la formulación de los plaguicidas.
- Contaminantes que existen como impurezas en el ingrediente activo.
- Adyuvantes que se mezclan con el ingrediente activo (humectantes, diluyentes, aglutinantes, soluciones tampón, conservantes, emulsionantes, etc.).
- Productos formados durante la degradación química, microbiana o fotoquímica del principio activo (metabolito).

Paralelamente, a la hora de abordar el problema de los residuos de plaguicidas en los sistemas acuáticos, hay que tener en cuenta que, más que la aplicación directa de estos compuestos en el agua, la mayor fuente de contaminación en aguas superficiales, ya sean lagos o ríos, y marinas, corresponde a la escorrentía superficial (contaminación indirecta) que se produce en el campo tras su aplicación. También dependiendo de las propiedades físicas del suelo (generalmente en suelos con un alto porcentaje de fracción arenosa), los residuos de plaguicidas pueden lixiviar y pasar indirectamente a las aguas subterráneas [42]. En este sentido, se han realizado muchos esfuerzos y se ha avanzado en el control de la contaminación puntual. En cambio, los avances en el control de la contaminación de fuentes no puntuales en aguas superficiales y subterráneas son escasos, debido principalmente a la estacionalidad, la variabilidad inherente y la diversidad del origen de la contaminación [43].

Por otra parte, las aguas superficiales y subterráneas contaminadas pueden, a su vez, tener sus efectos en el agua potable. En las zonas urbanas, el agua contaminada suele utilizarse en las plantas de tratamiento de aguas, por lo que se destina al usuario final. En las zonas rurales, el agua potable puede obtenerse de pozos alimentados por acuíferos contaminados.

Las fuentes de contaminación de las aguas residuales incluyen industrias, granjas, minas, etc. La agricultura y determinadas actividades industriales son las principales fuentes de contaminación de las aguas residuales. Cuando éstas están asociadas a la actividad agrícola, se consideran fuentes localizadas y, por tanto, se regulan como aguas residuales industriales, aunque pueden redistribuirse tras su tratamiento como agua potable. En muchos países se llevan a cabo programas de vigilancia para identificar y cuantificar los contaminantes y minimizar los riesgos. Con respecto a las aguas subterráneas, los programas de monitoreo han revelado la presencia de estos residuos, ya sea porque se encuentran bajo áreas agrícolas que han sido previamente tratadas con plaguicidas y éstos se han filtrado a través del suelo hacia capas más profundas contaminando los acuíferos, o por contaminación directa [44- 49]. En consecuencia, es importante desarrollar mecanismos preventivos que minimicen el vertido de residuos en los sistemas acuáticos, así como técnicas de remediación que favorezcan la reutilización de las aguas contaminadas.

1.3.2. Técnicas de remediación de aguas contaminadas

La prevención de la contaminación de agua debe ser un objetivo primordial para la conservación del medio ambiente, ya que, una vez contaminados los recursos, restaurar su calidad es siempre difícil y costoso. Muchos países han dirigido sus esfuerzos a minimizar la contaminación por plaguicidas y, en algunos casos, se han realizado esfuerzos para remediar zonas muy contaminadas.

El agua, tal y como se encuentra en la naturaleza, para poder ser utilizada con seguridad para el consumo humano, necesita ser tratada para eliminar partículas, sustancias disueltas y organismos que pueden ser perjudiciales para la salud en la mayoría de los casos. Una vez depurada, el agua debe ser distribuida por tuberías hasta los hogares para que pueda ser consumida sin ningún problema ni riesgo.

Por último, una vez utilizada el agua, debe ser devuelta a los sistemas naturales en condiciones de calidad suficiente para que no sea perjudicial para los seres vivos que la utilizarán posteriormente. Por lo tanto, una vez que ha sido consumida por nosotros, debe ser purificada, por lo que debemos distinguir entre purificación de agua y depuración del agua.

El proceso de purificación consiste en liberar el agua de cualquier contaminante que contenga. La depuración es un proceso que consta de varias etapas en función del tipo de agua a tratar y de las impurezas que contenga. Este proceso se lleva a cabo en una EDAR, estación depuradora de aguas residuales. Desde que el influente llega a una EDAR hasta que el efluente se vierte al cauce y se forman los lodos de depuración. Las aguas residuales pueden someterse a varios procesos de tratamiento con una línea de lodos y una línea de agua.

Por otro lado, la potabilización es el proceso que se aplica al agua para garantizar que tiene la calidad suficiente para ser consumida por el ser humano. Dependiendo del origen del agua, los procesos de potabilización se llevarán a cabo en una planta de tratamiento de agua potable (ETAP), cuando se trate de aguas continentales superficiales o subterráneas, o en una desaladora, cuando el agua a tratar sea de origen marino, aunque estos tratamientos también pueden aplicarse a aguas continentales salobres, y pueden incluirse en el sistema de una EDAR para eliminar el exceso de sales.

Ante la problemática actual de los recursos hídricos, tanto desde el punto de vista de la creciente demanda que existe hoy en día debido al aumento de la población mundial, como de los problemas de contaminación de aguas y su impacto sobre el medio ambiente y la salud humana, tal y como se ha indicado anteriormente, es necesario desarrollar técnicas para eliminar, en la medida de lo posible, los contaminantes del agua, con el fin de garantizar el abastecimiento y la conservación de los ecosistemas naturales.

Durante las últimas décadas se han utilizado, con mayor o menor éxito, diferentes tecnologías para eliminar diversos contaminantes de agua, como floculación, coagulación, adsorción, oxidación biológica, sedimentación, oxidación (O_3 , H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$, etc.), procesos de oxidación avanzada (PAOs), membranas y métodos combinados. La creciente demanda de la sociedad de descontaminar aguas contaminadas de diversos orígenes ha llevado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de depuración y purificación. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, procesarse eficazmente mediante plantas de tratamiento biológico o mediante tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato potásico, etc.). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos son insuficientes para alcanzar el grado de pureza exigido por las normas de calidad de agua establecidas.

Las operaciones de tratamiento terciario que se aplican actualmente en las depuradoras, como la ósmosis inversa o la adsorción con carbón activo (que no consiguen eliminar el contaminante, sino sólo concentrarlo), no parecen suficientes para lograr un agua con un contenido mínimo de los contaminantes más persistentes. Por lo tanto, son necesarios otros procesos de tratamiento para lograr este objetivo.

En este contexto, entre estos procesos, se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs), que son los procesos de tratamiento avanzado más investigados para la eliminación de los contaminantes de las aguas residuales en los últimos años, aunque todavía no encuentran aplicación a escala real [50- 52]. Los PAOs han ganado gran interés y sus aplicaciones han aumentado recientemente, especialmente la fotocatalisis heterogénea solar. Las principales ventajas de estas tecnologías son que consiguen la eliminación o al menos la reducción de los contaminantes por mineralización, en lugar de transferirlos, como ocurre con los procesos convencionales [53- 54].

Estas tecnologías son especialmente interesantes en regiones caracterizadas por una agricultura intensiva y un patrón climático específico, donde los niveles de radiación solar anual son muy elevados y el agua escasea. Por lo tanto, existe una clara necesidad de resolver este problema a través de tecnologías innovadoras y respetuosas con el medio ambiente desarrolladas en las EDARs para eliminar eficientemente los contaminantes de las aguas residuales para que puedan reutilizarse o verterse de forma segura como agua no potable para fines de agrícolas u industriales, o verterse en el medio ambiente sin causar efectos graves [55].

1.4. ¿QUÉ PROCESOS TIENEN LUGAR EN LAS EDARS?

Las aguas residuales son aguas procedentes de actividades industriales y/o domésticas y/o pluviales que discurren por terrenos contaminados y contienen contaminantes o residuos que alteran sus características físicas, químicas y bacteriológicas iniciales que requieren un control operativo adecuado de los procesos de tratamiento de agua [56- 58].

La misión de las EDARs es recoger el agua de una zona urbana o industrial y eliminar sus contaminantes. La finalidad de este proceso es devolver este recurso al ciclo de agua para que pueda verterse en masas de agua fluviales o reutilizarse en actividades como la agricultura [59- 63].

En la mayoría de las EDARs, el agua experimenta una serie de procesos físicos, químicos y biológicos para eliminar los contaminantes que contiene. Los procesos de tratamiento de agua pueden clasificarse en función de dos criterios: la naturaleza del tratamiento efectuado y el tipo de impureza que debe eliminarse. Según la naturaleza del tratamiento, pueden dividirse en tres etapas principales:

- Procesos físicos
- Procesos químicos
- Procesos biológicos

Estas operaciones suelen dividirse en tres etapas principales denominadas tratamiento preliminar, primario, secundario y terciario [64].

1) Tratamiento primario: eliminación de sólidos

Esta primera fase del tratamiento de aguas residuales es el tratamiento primario, que sirve para preparar el agua para su depuración en las fases siguientes. Consiste en eliminar, en la medida de lo posible, los objetos que puedan dañar la planta o los equipos a utilizar durante el proceso de depuración e incluye todas las operaciones cuya finalidad es la separación del material sedimentable y de las partículas en suspensión presentes en el agua a tratar. Entre los procesos más representativos de esta fase se encuentran los siguientes:

- **Desbaste**

En este proceso, es necesario hacer pasar el agua a través de rejillas metálicas de 6 mm o más, dispuestas en paralelo y separadas entre sí entre 10 y 100 mm, para eliminar las partículas de mayor tamaño, evitando así que se atasquen o dificulten los procesos posteriores. Este proceso se considera un pre - tratamiento, ya que normalmente se realiza antes de cualquier otro proceso.

- **Decantación**

Esta técnica se basa en la fuerza de la gravedad, que hace que las partículas más densas que el agua se depositen en el fondo del tanque. El proceso de decantación puede ser de tres modalidades: estático cuando el agua fluye con un flujo laminar continuo, por contacto de fangos que potencia la floculación y adsorción de partículas disueltas en los flóculos generados, y de flujo laminar por multiplicación de las superficies de separación agua-fangos en un mismo tanque.

- **Filtración**

Este método consiste en hacer pasar el agua a través de un sustrato poroso para retener el mayor número posible de partículas en suspensión en el que se utilizan filtros de lecho de arena, dispuestos en varias capas de diferente granulometría, o tierra de diatomeas, que se utiliza principalmente en el tratamiento de aguas industriales.

- **Coagulación**

Durante este proceso se suele agregar un coagulante (reactivo químico en forma de sales de ciertos metales (Fe, Al, etc.) y polielectrolitos que, en solución, proporciona una carga eléctrica opuesta a la del coloide) para desestabilizar la suspensión coloidal y favorecer la floculación, lo que da lugar a un material que sedimenta más fácilmente.

2) Tratamientos secundarios: eliminación de materia orgánica y nutrientes

Estos procesos tienen la misión de degradar y eliminar la materia orgánica biodegradable y diferentes nutrientes mediante el uso de bacterias y microorganismos contenidos en el agua, beneficiándose de su actividad metabólica, y se pueden clasificar en dos categorías: procesos aerobios y anaerobios, siendo estos últimos más adecuados cuando el agua tiene una alta carga orgánica. Estos procesos incluyen, entre otros, los siguientes:

- **Fangos activos**

Técnicamente, el tratamiento más extendido consiste en dejar el agua a depurar en tanques durante varios días en condiciones variables de oxígeno (aerobias, anóxicas y anaerobias) en función de las necesidades de eliminación requeridas como se describen en la **Tabla 1.2**. Y en estos lodos, el nitrógeno suele estar presente en forma de amonio, urea, ácido úrico, proteínas, aminas y aminoazúcares, y se considera uno de los culpables de la eutrofización [65]. Debido a su toxicidad y a que requiere una gran demanda de oxígeno para el proceso de oxidación natural, el amoníaco representa un enorme peligro para el ecosistema. Por ello, los procesos de nitrificación y desnitrificación están muy implicados en los procesos biológicos que tienen lugar en el reactor para obtener un vertido de calidad.

- **Nitrificación:** Proceso microbiano aeróbico que consiste en la oxidación del amoníaco a una serie de nitritos y después a nitratos.
- **Desnitrificación:** Proceso microbiano anaeróbico de conversión de sales de nitrato en nitrógeno libre a través de una serie de intermediarios gaseosos de óxido de nitrógeno.

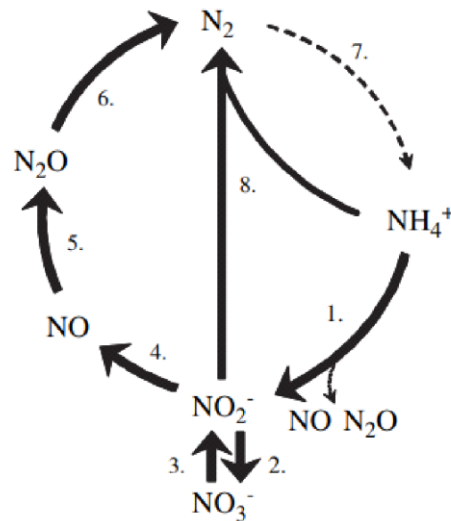


Figura 1.4, Ciclo de nitrógeno: Formas más comunes

Este ciclo de nitrificación y desnitrificación en los sistemas de aguas residuales es uno de los principales procesos necesarios para convertir el amoníaco en nitrógeno gaseoso y que se alimentan y apoyan mutuamente, aunque, debido a sus respectivas necesidades, compiten entre sí. Estos procesos son muy importantes en el campo de control de la contaminación de agua. El nitrito y el nitrato pueden producirse durante diversas transformaciones del nitrógeno en las EDARs [66]. Los procesos relevantes se explican en esta sección y se representan esquemáticamente en la **Figura 1.4**.

Tabla 1 2. Conversiones biológicas de nitrógeno

Conversión (Nitrificación/ Desnitrificación) (1) / (2)	1	2
Oxidación aeróbica de amoníaco	X	
Oxidación aeróbica de nitrito	X	
Reducción de nitrato nitrito		X
Reducción de nitrito a óxido nítrico nítrico		X
Reducción de óxido nítrico a óxido óxido nitroso		X
Reducción de óxido nitroso a nitrógeno gaseoso		X
Fijación de nitrógeno		
Oxidación de amonio con nitrito a nitrógeno gaseoso (Anammox)		

En general, el nitrógeno se elimina mediante procesos de nitrificación y desnitrificación. Estas reacciones bioquímicas son principalmente aeróbicas, en las que se libera nitrógeno y suele producirse nitrificación. A diferencia del proceso aeróbico, la digestión anaeróbica produce metano y dióxido de carbono a partir de la materia orgánica de la siguiente manera:

Materia orgánica + microorganismos + nutrientes \rightarrow CH₄ + CO₂ + más microorganismos

○ **Lechos bacterianos.**

Durante este proceso aeróbico, los microorganismos se inmovilizan en la superficie de un sólido, que suelen ser lechos fijos de gran diámetro rellenos de material poroso dispuesto para desarrollar una gran superficie. En el lecho, el agua se filtra por gravedad a través del material de relleno, que soporta la biomasa.

3) **Tratamientos terciarios: desinfección**

Durante el tratamiento terciario o químico, se llevan a cabo una serie de procesos para eliminar contaminantes selectivos que no pueden degradarse mediante tratamientos primarios y secundarios. Entre ellos se encuentran los siguientes:

- **Adsorción**

Esta técnica consiste en la retención de una sustancia soluble sobre la superficie de un sólido que se utiliza más comúnmente para la eliminación de contaminantes presentes en las aguas residuales sin producir contaminación adicional y se considera un tratamiento de refinado. Lo más comúnmente utilizado para la descontaminación de agua es el carbón activado.

- **Desinfección**

Este proceso consiste en la destrucción de cualquier microorganismo que pueda estar presente en el agua a tratar. El más utilizado es la cloración por su bajo coste y rapidez de aplicación.

- **Ósmosis inversa**

Este proceso consiste en generar una solución acuosa con bajo contenido en sales mediante una membrana permeable al agua a partir de otra con alto contenido en sales. Entre sus aplicaciones se encuentran la generación de agua ultrapura y la desalinización de agua salobre y de mar para consumo humano. Por último, los procesos de oxidación avanzada (PAOs), aunque podrían considerarse procesos de tratamiento terciario, ya se han descrito anteriormente.

1.5. EVALUACIÓN DE CALIDAD DE AGUAS RESIDUALES

Dada la creciente preocupación mundial por las condiciones de cantidad y calidad del agua, especialmente en los países áridos y semiáridos, las aguas residuales tratadas se utilizan ampliamente en muchos países como fuente de agua alternativa fiable, rentable y respetuosa con el medio ambiente, como parte de la estrategia y las políticas hídricas de algunos gobiernos en la gestión de las aguas residuales para hacer frente al cambio climático [67- 73] Dicha acción ha promovido la reutilización de las aguas residuales que ha sido ampliamente aplicable en la agricultura, motivada por su disponibilidad sostenible de nutrientes como fuente constante que puede satisfacer las necesidades de las plantas para su crecimiento. Sin embargo, estas aguas residuales tratadas deben cumplir con las normas de calidad de agua para servir a los usuarios finales tanto industriales como agrícolas, lo que podría contribuir al desarrollo social y económico [74-76]. De hecho, para la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales, la variación en la composición de agua residual entrante es muy importante porque influye directamente en los parámetros de los procesos operativos y en sus indicadores de rendimiento, por lo que es necesario que los parámetros de calidad de agua se encuentren dentro de los límites previstos por la legislación vigente en materia de calidad de agua [77].

Así que el control de la calidad de agua es esencial para garantizar un tratamiento eficaz de las mismas. A pesar de los avances logrados en la última década en el diseño y funcionamiento de las infraestructuras de aguas residuales urbanas, aún quedan por resolver numerosos problemas relacionados con la calidad de los efluentes [78]. El control diario de los parámetros físicos, biológicos y químicos de las aguas residuales es necesario para planificar el tratamiento adecuado que garantice un rendimiento eficaz del proceso.

El rendimiento sostenible de las instalaciones de aguas residuales se basa en un funcionamiento coherente que se consigue ahorrando energía, reduciendo el consumo y recuperando recursos para reducir los costes operativos de la gestión de los distintos tipos de monitorización de datos [79]. Por lo tanto, el control, la evaluación y la modelización de la calidad de agua son necesarios para la protección y la gestión eficaz de los recursos hídricos. Desde hace años, se han propuesto varios enfoques para evaluar la calidad de las aguas residuales, como los índices de calidad de agua (ICA) y el método estadístico multivalente. Los ICA se están utilizando ampliamente en los estudios de evaluación de la calidad de agua y han desempeñado un papel cada vez más importante en la gestión de los recursos hídricos [80]. El ICA fue propuesto por primera vez por Horton en 1965 [81] y modificado por Brown en 1970 [82]. Como consecuencia, varios autores han propuesto diferentes métodos para calcular los ICA [83- 84]. Mediante un único valor adimensional, el ICA indica la calidad global de agua para cualquier uso previsto. Con esta metodología se supera el enfoque tradicional de evaluación de la calidad de agua que compara el parámetro individual con los valores límites permisibles de las directrices sin proporcionar una imagen completa de la calidad de agua [85].

1.5.1. Índice de calidad de aguas residuales (ICA)

La calidad de agua se controla mediante el muestreo y análisis de sus aguas residuales, lo que proporciona una gran cantidad de información sobre parámetros de calidad que no son adecuados ni fáciles de entender para los responsables públicos o legislativos. El índice de calidad de las aguas residuales (ICA) podría ser una herramienta eficaz y científica para indicar las características generales de las aguas residuales mediante la integración de un conjunto complejo de datos sobre la calidad de las aguas residuales y la generación de un valor único que ayude a la interpretación de los datos para un seguimiento sencillo de las variaciones espaciales y temporales de la calidad de los flujos de agua.

Este índice es uno de los mecanismos más significativos para presentar valores significativos que reflejen la calidad global de las aguas residuales en relación con sus parámetros constituyentes de entrada y salida medidos y reagrupados en un único valor adimensional en términos de calidad de agua teniendo en cuenta las normas de limitación de calidad preestablecidas.

Como ya se ha indicado, el Índice de Calidad de las Aguas Residuales (ICA) es un método eficaz para expresar el estado general de las aguas residuales mediante un único número que describe de forma acumulativa la calidad de un conjunto de parámetros químicos, físicos y microbiológicos medidos [86]. El ICA trata de interpretar fácilmente los datos de seguimiento evaluando la calidad de las aguas residuales en una escala de puntuación de cero a cien en función de los parámetros medidos y de las normas de calidad de agua establecidas [87- 88].

El índice de calidad de las aguas residuales (ICA) permite evaluar los cambios temporales y espaciales de la calidad del agua, donde los valores más altos indican que el efluente de aguas residuales cumple los objetivos de diseño y que la planta funciona de forma eficiente. Sin embargo, el flujo de entrada a las plantas suele tener valores bajos de ICA, ya que sería perjudicial para las masas de agua del entorno si se vertiera sin tratar. Después del tratamiento, el efluente tratado debe tener valores relativamente altos de ICA antes de poder verterse a las aguas de los alrededores [89].

Por lo tanto, el ICA sirve como herramienta para evaluar la calidad de las aguas residuales tanto brutas como tratadas y para identificar rápidamente la calidad de diferentes flujos de aguas residuales y comparar diferentes procesos de tratamiento [90]. El ICA es un dígito numérico definido que describe acumulativamente la calidad de un conjunto agregado de parámetros fisicoquímicos y biológicos medidos según una expresión matemática del Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (CCMA) desarrollada para influentes y efluentes [91- 92]. Este índice se calculó a partir de la combinación de tres factores, que se analizarán más adelante en la sección de resultados.

1.5.2. Técnicas estadísticas multivariantes

Hoy en día se genera a diario una enorme cantidad de datos procedentes de sensores, redes sociales y sitios web. Estos datos suelen tener un valor significativo para la ciencia y la sociedad. Por ello, para analizar el comportamiento conjunto de más de una variable aleatoria, se utilizan técnicas estadísticas multivariantes que consisten en examinar diversos factores para ver cómo influyen en determinadas situaciones y resultados. Estas técnicas permiten encontrar patrones y correlaciones entre varias variables simultáneamente y una comprensión mucho más profunda y compleja de un escenario determinado.

Este enfoque comúnmente utilizado en la selección de parámetros significativos incluye coeficientes de correlación de Pearson, Análisis de Componentes Principales (ACP) y Análisis factorial (AF) son algunas de las técnicas de análisis multivariante más utilizadas. El coeficiente de correlación de Pearson se utiliza generalmente para reducir el número de parámetros de calidad de agua mediante la eliminación de algunos parámetros que están altamente correlacionados con los demás. Mientras que el ACP se utiliza a menudo para agrupar parámetros que tienen características similares y para reducir el número de parámetros seleccionando aquellos que explican la mayor parte de la varianza observada de los datos reduciendo el número de parámetros a unos pocos componentes no correlacionados, mientras que el FA ayuda a identificar los factores subyacentes responsables de la correlación entre parámetros [93]. En el análisis factorial exploratorio (FA), la evaluación de la dimensionalidad se basa en los valores propios de la matriz de correlaciones, como el análisis de la regla de Kaiser.

El término análisis de componentes principales hace referencia a un método estadístico versátil para reducir un conjunto de datos por variables a sus características esenciales, denominadas componentes principales.

Estos componentes principales son unas combinaciones lineales de las variables originales que explican la mayor parte posible de la varianza de todas las variables [94- 95].

El análisis de correlación de Pearson que permitió cuantificar la relación lineal entre dos variables [96]. El coeficiente de correlación establecido, que va de negativo a positivo, es la magnitud de la interrelación en el mismo sentido (valores positivos) o en sentido contrario (valores negativos) [97]. Una relación positiva o negativa fuerte se identifica cuando el coeficiente se aproxima al valor absoluto de uno. Los coeficientes más cercanos a cero indican una relación débil o inexistente entre las dos variables. En cuanto al análisis de componentes principales (ACP) como técnica valiosa para convertir un gran número de variables originales correlacionadas en un conjunto finito de variables no correlacionadas. Este análisis se aplicó para investigar las interrelaciones entre grandes grupos de variables [98]. Así, por medio de este proceso de reducción dimensional, los componentes derivados representan la información de todo el conjunto de datos con una pérdida mínima de la información original [99].

Fundamentalmente, el concepto de ACP consiste en transformar un gran conjunto de datos que contiene variables asociadas en un conjunto más pequeño de variables no correlacionadas, conservando al mismo tiempo toda la información relativa a la variación entre las variables del conjunto de datos original [100].

En el análisis de datos, la aplicación de ACP puede facilitar la detección de anomalías en los datos, la extracción de información útil a partir de interferencias no deseadas y el acceso a la composición de las aguas residuales para establecer una relación entre los parámetros de calidad y las fuentes de contaminación.

Los vectores propios crean el nuevo sistema de referencia, proporcionando la máxima resolución de los datos convertidos tras ser reordenados de acuerdo con la reducción de valores propios adecuada. En el ACP, la matriz de vectores propios se ordena en función de la cantidad decreciente del valor propio correspondiente [101]. Los componentes obtenidos cubren la mayor parte posible de la variación que no ha sido explicada por el componente anterior. Este enfoque se ha aplicado con éxito a datos sobre agua y aguas residuales en varias zonas de estudio [102- 103].

El ACP es una técnica estadística ampliamente utilizada para descomponer una matriz de datos en vectores denominados factores o componentes principales sin perder la mayor parte de la información original en forma de combinaciones lineales de las variables iniciales no correlacionadas [104], con el primer factor representando la mayor varianza posible del conjunto de datos. El segundo factor se calcula siguiendo una estrategia similar, sólo que con la condición de que no esté correlacionado con el primero y represente la varianza inmediatamente superior. Esto se repite hasta que se calcula un total de factores igual al número original de variables. Por lo tanto, la rotación Varimax^{1º} se utiliza para aumentar la participación de las variables con mayor contribución y reducir simultáneamente el peso de las variables con menor contribución [105- 106].

Básicamente, el método ACP consta de cinco pasos:

- 1) Preparación de la matriz de datos con las variables originales.
- 2) Transformación de la matriz original en una matriz normalizada
- 3) Cálculo de la matriz de covarianza R
- 4) Identificación de los componentes principales que explican gran parte de la variación del conjunto de datos.
- 5) Cálculo de la puntuación individual de los componentes principales y la puntuación global de cada grupo en el conjunto de datos [107].

Al considerar el análisis de datos en términos generales, el ACP presenta una serie de ventajas:

- 1) Reducción de la dimensionalidad de los datos. Esto puede ser útil cuando los datos iniciales contienen un gran número de variables y, por lo tanto, son difíciles de visualizar o analizar.
- 2) Derivación/extracción de nuevas características o elementos a partir de los datos originales que sean más perspicaces o comprensibles que los originales.
- 3) Visualización de datos de alta dimensión en dos o tres dimensiones que pueden no haber sido visibles en el espacio inicial de alta dimensión.
- 4) Reducción del impacto del ruido o de los errores de medición en los datos.
- 5) Reducción del impacto de la multicolinealidad en el análisis mediante la identificación de las características o componentes más importantes.

Sin embargo, este método estadístico también presenta algunas desventajas, como:

- i) Dificultad para interpretar los componentes principales resultantes, que no siempre son fáciles de entender o describir en términos de las características originales.
- ii) Pérdida de información al elegir un subconjunto de las características o componentes más cruciales para reducir la dimensionalidad de los datos.
- iii) Dificultad para identificar las características más cruciales debido a la distorsión de la matriz de covarianza por los valores atípicos.

- iv) Dificultad en el escalado: aunque ACP asume que los datos están escalados y centralizados, algunos componentes principales resultantes pueden no representar correctamente los patrones subyacentes en los datos si éstos no están correctamente escalados.
- v) Dada la complejidad computacional del ACP, puede ser costoso calcular los valores propios y los vectores propios de la matriz de covarianza para grandes conjuntos de datos [108-110].

Al igual que al ACP, los modelos de regresión lineal múltiple (RLM) son una forma de regresión lineal que se utiliza cuando hay dos o más predictores que pueden aplicarse en EDAR para predecir el efecto de dos o más variables independientes, como la DBO, la DQO, el SST, la temperatura, el pH y el amoníaco en el caso de ICA. En consecuencia, el método RLM se utiliza en muchos estudios medioambientales. Para verificar su relación con ICA, algunos parámetros específicos se examinan inicialmente mediante ACP. Cualquier parámetro débilmente correlacionado se excluirá para predecir el ICA. Sin embargo, sólo los parámetros correlacionados se utilizarán en el proceso RLM. Con mucho, la medida de correlación más común es la correlación de Pearson [111].

Estos enfoques presentan un diagnóstico del proceso en términos de las relaciones establecidas entre los datos analíticos medidos. Las relaciones se utilizaron para construir modelos empíricos con el fin de estimar una o más propiedades del sistema [112].

Durante los últimos años, muchos estudios en el campo de la gestión de aguas residuales han aplicado ampliamente métodos estadísticos de análisis de datos con diferentes fines [113- 118].

En este campo, algunos investigadores han avanzado en el uso de técnicas estadísticas multivariantes aplicadas a la modelización para evaluar la calidad del agua. De hecho, este enfoque ha sido ampliamente adoptado para estimar la concentración de los principales parámetros de calidad de los efluentes [119].

1.6. OPTIMIZACIÓN DE ANÁLISIS DE NITRÓGENO

Se han desplegado sensores ópticos ultravioletas (UV) en diferentes plataformas para la medición rutinaria de nitrato y nitrito, que ha ganado atención debido a la preocupación por la creciente contaminación de los recursos hídricos [120].

Estos sistemas de internet de las cosas (Internet of Things, IoT:) de monitoreo de calidad de agua, no requieren reactivos químicos, pueden medir en un amplio rango de concentraciones y son fáciles de usar debido a su robustez. Recientemente, se han desarrollado varias soluciones basadas en sistemas IoT para la monitorización de aguas residuales, impulsadas por los avances en IoT. Monitorizar una masa de agua de forma constante e in situ, en lugar de analizar las muestras en el laboratorio, se ha convertido en una realidad, permitiendo un muestreo continuo, un tamaño de muestras ilimitadas y resultados inmediatos sin demora, lo que aumenta la eficiencia en la toma de decisiones de gestión ambiental.

Esta referencia pone de relieve las diferencias entre los métodos de seguimiento en línea/distancia y los basados en laboratorio en lo que respecta a la inferencia de vías de gestión. Resulta, por tanto, muy ventajoso trasladar la instrumentación analítica del laboratorio al campo o in situ para un amplio abanico de disciplinas que van desde las ciencias médicas a la vigilancia del medio ambiente [121- 122].

Con el desarrollo de los sistemas IoT, se ha logrado un rendimiento sostenible en los sistemas de monitorización y seguimiento en línea y en tiempo real de las operaciones de tratamiento de aguas residuales. En este estudio, los niveles de nitrato y nitrito se han medido in situ y en paralelo, en laboratorio tradicional para evaluar su dinámica en los procesos de tratamiento de aguas residuales [123- 126].

1.6.1. Monitorización in situ de nitratos y nitritos

Los sistemas de monitorización IoT para entornos acuáticos, como las EDARs, desempeñan un papel clave en la monitorización in situ y en tiempo real de los parámetros de calidad de agua y en la detección de contaminantes que pueden causar daños al medio ambiente y a la salud humana [127]. Asimismo, la aparición de dispositivos y sensores IoT asequibles y fáciles de usar para la monitorización de la calidad de agua ha permitido acelerar y minimizar los costes de obtención de datos sobre la calidad del agua, mejorando así su calidad y, por tanto, su seguridad [128- 130].

La combinación de sensores IoT acoplados a la computación en la nube en línea con una técnica de análisis integrada, como la cromatografía iónica, ha hecho posible la monitorización inteligente de la calidad de agua que recopila más información para una mejor gestión de la calidad de agua y el análisis de riesgos de contaminación, en particular para el nitrato y el nitrito, que se consideran indicadores de contaminantes indeseables en las aguas residuales, como se discutirá a lo largo de este documento [131- 132].

Así, la contaminación por nitratos y nitritos de las aguas subterráneas y superficiales puede filtrarse al suelo y causar un grave problema cuando se utilizan en prácticas agrícolas intensivas [133], lo que supone un grave riesgo para la salud humana debido a sus propiedades incoloras, inodoras e insípidas que dificultan su detección por el sistema sensorial humano [134- 135].

Además, la aplicación de estos dispositivos electrónicos está cobrando impulso con el desarrollo de la tecnología de comunicación basada en la transmisión de datos y la tecnología de análisis. La cromatografía iónica (CI) se ha utilizado para determinar las concentraciones de nitrato y nitrito en diversas muestras de aguas residuales [136].

El éxito de la aplicación de la tecnología IoT acoplada a cromatografía iónica en la detección de nitratos y nitritos en tiempo real se debe a la alta sensibilidad de la medición continua en la corriente de aguas residuales en comparación con los analizadores estándar basados en cromatografía iónica. Estas tecnologías comprenden un sistema como el muestreo automático in situ de la calidad del agua, el almacenamiento de datos y un valioso sistema de comunicación inalámbrica que proporciona al usuario la capacidad de controlar los datos y las condiciones del sistema en cualquier momento y lugar [137- 138].

Por tanto, la realización de la tecnología de monitorización automática de la calidad de agua depende de la tecnología de software IoT, que puede realizar pruebas de calidad de agua de forma rápida y precisa, y del sistema de instrumentos que puede realizar la transmisión y monitorización remotas [139]. Por ello, la evaluación de los parámetros de calidad de las aguas residuales y su impacto a lo largo del proceso de tratamiento es clave para prevenir cualquier impacto adverso para la salud y el medio ambiente de las aguas residuales reutilizadas. La monitorización de los procesos de tratamiento de aguas residuales mediante sistemas IoT, permite controlar en tiempo real los niveles de nitratos y nitritos en el agua, proporcionando información valiosa a los operadores para la toma temprana de decisiones [140].

1.7. CROMATOGRFÍA IÓNICA COMO TÉCNICA PRINCIPAL

Entre las principales técnicas estándar para el análisis de nutrientes en muestras de agua se encuentra la cromatografía iónica, y existen varios métodos estándar ampliamente utilizados con fines de control reglamentario [141].

Cabe considerar el intercambio iónico como el principal modo de separación utilizado en cromatografía iónica, aunque existen varios enfoques para la separación de especies iónicas inorgánicas, como la interacción iónica, la quelación y la cromatografía de exclusión iónica [142]. En cromatografía de intercambio iónico, la fase estacionaria suele consistir en una resina porosa e insoluble que contiene grupos cargados fijos e iones móviles de carga opuesta. A su paso por la columna, estos iones de carga opuesta se intercambian de forma reversible por iones analitos de la misma carga. Cuando varía la interacción y la afinidad de los iones analitos con la fase estacionaria, se producen velocidades de migración diferenciales y, a su vez, la separación de los analitos.

En lo referente al análisis por CI del nitrato y el nitrito, la detección por conductividad suprimida se considera el método de detección estándar. Para el análisis por cromatografía iónica es muy adecuado, ya que la conductividad es una propiedad que comparten todos los iones. Teniendo en cuenta que el eluyente utilizado en el cromatógrafo iónico consiste en grandes cantidades de sal, tiene una conductividad muy alta. Para hacer posible una detección eficaz de la conductividad de los iones analitos eluidos del sistema, la cantidad de iones disueltos de fondo presentes en el eluyente debe reducirse aguas abajo de la columna.

Esta reducción de la conductividad de fondo del eluyente se consigue mediante el uso de un supresor en el que el eluyente se neutraliza por intercambio iónico de flujo continuo a través de una membrana. Este último fluye por el interior de la membrana, mientras que un regenerante, normalmente un ácido, fluye por el exterior de la membrana en sentido contrario.

Para separar los nutrientes utilizando un eluyente alcalino, se produce un intercambio de cationes a través de la membrana. De este modo, los cationes del eluyente se intercambian con los cationes del regenerante. Además, la membrana incorpora grupos de ácido sulfónico unidos covalentemente que permiten el transporte selectivo de los cationes.

Debido a la repulsión electrostática, los aniones del analito no pueden atravesar la membrana [139]. La conductividad directa o la conductividad no suprimida también pueden utilizarse con la cromatografía iónica, aunque son menos habituales.

1.8. SENSOR DE CALIDAD DE AGUA

Cada caudal de agua de una EDAR tiene una composición variable en función de los compuestos orgánicos e inorgánicos, los compuestos disueltos y las sustancias insolubles. Por ello, el análisis de muestras requiere tecnologías con métodos disponibles, fiables y totalmente automáticos para la determinación simultánea de varios analitos.

Existen numerosos dispositivos que integran la cromatografía iónica y ofrecen varias ventajas sobre los métodos húmedos convencionales para la determinación de iones inorgánicos y orgánicos en aguas residuales. Por lo tanto, varios dispositivos, como el sistema IoT con cromatografía iónica integrada en su plataforma, se consideran un método directo para el análisis in situ de nitrito y nitrato en aguas residuales y una aplicación más de la cromatografía iónica en el campo del análisis de agua ampliamente utilizada en la monitorización de agua para el cumplimiento de la normativa [143- 144].

Los sistemas de monitorización, en la mayoría de las actividades, ya utilizan la tecnología IoT, con la que es posible operar los elementos, a través de un sistema sensor autónomo (Cromatografía Iónica Portátil) con subsistemas integrados capaces de realizar análisis de nutrientes in situ basados en reactivos, microfluídos y colorimetría de gotas, con un método de detección óptica de bajo coste, acoplado a un sistema de suministro microfluído automatizado.

Esta innovadora tecnología permite realizar mediciones en tiempo real durante periodos de 6 a 12 meses sin intervención del personal en la mayoría de los casos. Puede monitorizar nitratos y nitritos en aguas residuales y aguas de proceso con precisión de laboratorio [145]. Los datos transmitidos por los sistemas IoT de monitorización de la calidad de agua se capturan, almacenan, analizan y finalmente se representan a través de la interfaz de usuario mediante diferentes personalizaciones que componen la aplicación IoT alojada en la plataforma del sistema. El sistema IoT de monitorización de la calidad de agua es controlado por gadgets (diminutos aparatos electrónicos) que ejecutan una aplicación construida sobre la plataforma. Todo el mecanismo se realiza a través de un sistema integrado basado en una red inalámbrica rentable a la plataforma IoT donde los datos se almacenan, procesan y se puede acceder a ellos desde cualquier ordenador o sensor inteligente desde cualquier lugar [146]. El sistema puede actualizar los datos de los sensores en el servidor IoT cada quince segundos. Los datos almacenados se pueden utilizar para un análisis posterior de la reducción de la contaminación, el ahorro de energía y la mejora general del entorno vital. El sistema IoT de monitorización de la calidad de agua está diseñado para la monitorización remota de nitratos y nitritos [147].

Este sensor portátil se ha desplegado en corrientes de aguas residuales para analizar la contaminación por nutrientes in situ dentro de las EDARs, una tecnología cada vez más utilizada en la monitorización medioambiental del agua. Este sistema IoT de monitorización de la calidad de agua es un analizador sencillo y de bajo coste para la monitorización in situ de nitritos y nitratos en corrientes de aguas residuales, basado en la detección rápida de cromatografía iónica y UV mediante un LED UV profundo y bombas impresas en 3D combinadas con una célula de detección óptica especialmente diseñada [148].

Como se relató anteriormente, se instalaron dos sistemas portátiles de cromatografía iónica, uno en el influente y otro en el efluente de cada EDAR, con cables conectados a una plataforma IoT equipada con sensores de monitorización in situ, montados a pocos centímetros de la línea de agua, que miden el nitrato y el nitrito en cuestión en tiempo real, proporcionando mediciones continuas con comunicación inalámbrica [149- 155].

Este novedoso sistema IoT de monitorización de nutrientes en miniatura desarrollado se considera una solución de automuestreo in situ, casi en tiempo real, que facilita el uso del analizador en red en EDAR a través de un módulo IoT inalámbrico integrado, las lecturas de nutrientes se monitorizaron en tiempo real desde una plataforma en la nube [156].

Como resultado de esta investigación, los gestores de agua y los responsables políticos podrán interpretar las condiciones de calidad de agua tratada para tomar las medidas adecuadas de gestión de los recursos hídricos y la agricultura.

1.9. MARCO LEGAL

En el marco legislativo, la reutilización de las aguas residuales está regulada por normativas y reglamentos destinados a la conservación, la protección de la calidad de agua y la reutilización o recuperación de este recurso [157- 159]. La principal normativa de la UE sobre cantidad y calidad del agua, incluidas las aguas residuales, es la Directiva Marco de Agua (2000/60/CE), la Directiva sobre Tratamiento de Residuos Urbanos (91/271/CE) o la Directiva sobre Nitratos (91/676/CE), cuyo objetivo es frenar el deterioro del estado de las aguas y reducir la contaminación química (principalmente de fuentes puntuales), y en particular por nutrientes, lo que aboga por controlar los nutrientes en las masas de agua [160- 161].

En materia de reutilización de aguas, la normativa está bastante avanzada a nivel nacional y establece criterios de calidad y medidas de gestión de riesgos exhaustivos. Dichos criterios incluyen frecuencias mínimas de muestreo y análisis, así como la obligación de incluir un apartado sobre medidas de gestión de riesgos en las solicitudes de autorización [162]. Además, esta legislación nacional se complementa con una guía de aplicación que ofrece recomendaciones sobre procedimientos y buenas prácticas [163].

A su vez, estos criterios de calidad para el uso final de agua regenerada se basan en el Real Decreto 1620/2007, que establece que se deben construir tratamientos de regeneración si no existen y mejorar los existentes para adecuar la calidad del efluente a su destino final [164]. Por tanto, las EDARs españolas reutilizaban sus efluentes sólo después de un tratamiento secundario, ya que no disponían de tratamiento de regeneración. El principal inconveniente se debía a la elevada concentración de sólidos en suspensión que quedaba tras el tratamiento secundario (biológico). Además, estos tratamientos de regeneración debían incluir, como mínimo, tratamientos terciarios convencionales como filtros decantadores, filtros de arena, etc. Sin embargo, en los últimos años se han adoptado procesos de coagulación, floculación, filtración, UV y/o ósmosis inversa. [165- 168].

II – JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

En muchas zonas áridas y semiáridas caracterizadas por periodos de especial sequía como España, sobre todo en el sureste del país, la escasez de agua aumenta constantemente. Ante este fenómeno, se ha prestado cada vez más atención a la reutilización de las aguas residuales depuradas para fines agrícolas y de otro tipo. Esto ha llevado a la sociedad a ser cada vez más consciente de la necesidad de aumentar el ahorro y la reutilización del agua. El control eficaz de la calidad de agua es, por tanto, una de las claves de la protección del medio ambiente, y esta importancia se refleja tanto en la legislación europea como en la mundial.

Además de su importancia, la calidad de agua se ve afectada por la contaminación por nutrientes. Sin embargo, a la hora de regular la calidad del agua, la legislación y las políticas actuales se basan en técnicas de muestreo por captación, que sólo proporcionan datos instantáneos que pueden dar lugar a una estimación poco representativa del estado de carga de nutrientes de una masa de agua.

Para satisfacer plenamente las necesidades integrales de análisis, gestión y protección de la industria del agua, se necesitan sistemas portátiles eficaces de control de nutrientes in situ. Para hacer frente a este reto, se ha empleado un conjunto de tecnologías, sistemas y principios de diseño para medir y controlar in situ, casi en tiempo real, los parámetros de calidad de agua que vigilan y controlan el nitrito y el nitrato en las aguas residuales de las EDARs. Con la información obtenida de la monitorización a distancia, se pueden tomar las medidas adecuadas para mejorar la calidad de agua antes de su vertido a las masas de agua receptoras con fines agrícolas o de otro tipo.

Paralelamente, se llevó a cabo un análisis multiparamétrico en el laboratorio. Los datos recogidos se compararon con los datos exploratorios a nivel de laboratorio, con el fin de comprobar la fiabilidad de los equipos, evaluar la calidad de las aguas residuales y detectar posibles anomalías que pudieran servir como información valiosa a los usuarios para prevenir cualquier fuente de contaminación y tendencias adversas con el fin de tomar decisiones tempranas.

Por lo tanto, creemos que la investigación debe dirigirse a promover tecnologías innovadoras capaces de monitorizar los nutrientes dentro de los procesos de tratamiento de aguas residuales y mejorar las tendencias generales de las EDARs y cuantificar su rendimiento operativo a través de un número significativo de variables de datos de series temporales. A continuación, se especifican los objetivos generales y específicos aprobados para este trabajo.

II.1. OBJETIVO GENERAL

El planteamiento general de esta investigación se basó en la necesidad actual de soluciones rentables y sólidas de control de nutrientes in situ para las aguas residuales y en la necesidad de evaluar y predecir la calidad general de agua a lo largo del tiempo en las EDARs municipales.

El objetivo principal ha sido monitorizar nutrientes por un sistema de cromatografía iónica automatizado desplegable sobre el terreno. Como complemento a este trabajo, también se evaluaron los cambios temporales en la calidad de agua adoptando un análisis estadístico multivariante para predecir el rendimiento de las EDARs. A través de esta investigación, se desarrolló un índice de calidad de las aguas residuales (ICA) que se basa en diversos parámetros físicos, químicos y biológicos. El estudio también identifica el rendimiento del proceso de tratamiento.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos derivados del desarrollo del proyecto son los siguientes:

1. Monitorizar de forma remota la concentración de nitratos y nitritos en aguas residuales mediante un sistema de medida en continuo por cromatografía iónica conectado a una plataforma software IoT.
2. Caracterizar la calidad fisicoquímica y biológica de influentes y efluentes en las cuatro EDARs de la Región de Murcia objeto de estudio.
3. Validar los dispositivos de monitorización remota mediante análisis comparativo respecto a las determinaciones realizadas en laboratorio mediante métodos tradicionales de extracción y análisis.
4. Evaluar las variaciones temporales de la calidad de agua en las cuatro EDARs.
5. Establecer modelos predictivos sencillos y fiables para correlacionar las variables que determinan la calidad del agua.
6. Elaborar un análisis multivariante de los parámetros fisicoquímicos de agua residual para modelizar el proceso de depuración en las EDARs.

III - MATERIAL Y MÉTODOS

III. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. PLANTEAMIENTO Y ESQUEMA DE TRABAJO

De acuerdo con los objetivos establecidos en el apartado anterior, el trabajo experimental desarrollado se muestra en la **Figura 3.1**.

En primer lugar, se han elegido las plantas de tratamiento de aguas residuales porque los nutrientes objeto de estudio se han detectado en distintos tipos de sus aguas, ya que las aguas tratadas abastecen terrenos agrícolas y otros usos recreativos, y se han realizado investigaciones para evaluar y predecir la calidad del agua. Este informe indica que existen pruebas científicas de la presencia de nutrientes en las aguas residuales, aunque en cantidades muy pequeñas, pero preocupa su existencia en diversos ecosistemas acuáticos.

A continuación se validó el método analítico para el análisis de nitrito y nitrato en aguas residuales (límite de detección, límite de cuantificación, linealidad y precisión). La determinación de nitrito y nitrato se llevó a cabo en el laboratorio mediante cromatografía iónica. Mientras que el método cromatográfico integrado en el CI portátil se validó y aplicó en varias matrices de agua. El sistema alcanzó una elevada exactitud y precisión en comparación con las muestras tomadas y analizadas con instrumentos acreditados.

A continuación, se llevó a cabo la caracterización de las aguas residuales (de entrada y salida totalmente tratada) por su composición física, química y biológica que han combinado los tres tratamientos para obtener la mejor calidad del agua. Posteriormente, se desarrolló la optimización de cromatografía iónica en condiciones de laboratorio y sistema totalmente automatizado para el análisis in situ.

Para ello, se ha probado sobre el terreno el sistema con cromatografía iónica autónomo para análisis in situ y es adecuado para el despliegue in situ, autónomo y a largo plazo en sistemas de aguas medioambientales. Por otro lado, se evaluó la eficacia de detección y monitorización del sistema que se utilizó para analizar diferentes puntos de flujos de aguas residuales dentro de plantas de tratamiento de aguas residuales. Una vez más, se compararon las concentraciones de nitrato y nitrato determinadas mediante un sistema portátil de cromatografía iónica con las concentraciones obtenidas tras el análisis con instrumentos acreditados.

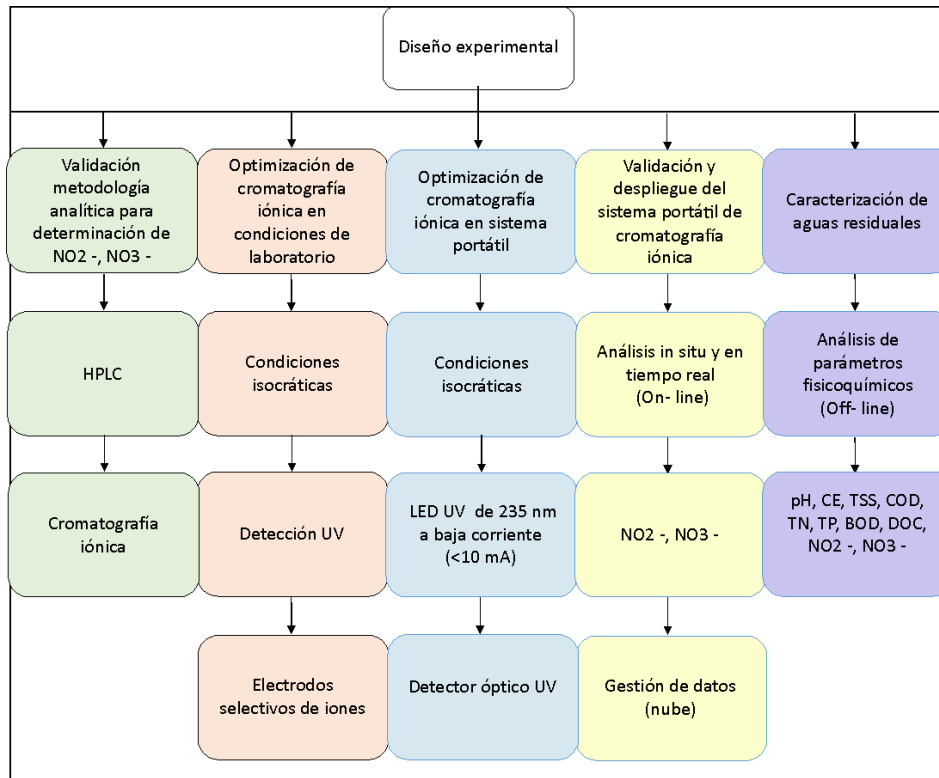


Figura 3 1. . Esquema ilustrativo del trabajo experimental realizado

En una etapa final, se realizaron dos enfoques diferentes para el análisis de nitrógeno en forma de nitrito y nitrato: el anticuado "muestreo y laboratorio" y el inteligente "mediciones in situ" utilizando un sistema IoT con cromatografía iónica integrada y se llevó a cabo una evaluación de las concentraciones de nitrato y nitrito generadas tanto por el enfoque anticuado como por el inteligente y se comparó con los resultados de laboratorio acreditados, proporcionando información importante sobre su dinámica, que tiene un gran impacto en la supervivencia humana.

En el ámbito del seguimiento de los parámetros fisicoquímicos y biológicos de la calidad de las aguas residuales, en esta investigación se han aplicado dos enfoques principales en función de la relación entre los procesos de muestreo y análisis: in situ, en línea (On-Line) y fuera de línea (Off-Line). El enfoque experimental se muestra en la **Figura 3.2**.

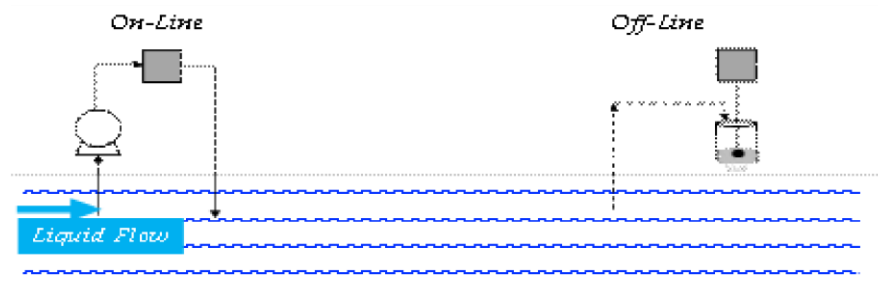


Figura 3.2. Principales enfoques de seguimiento de agua

El primer enfoque ha permitido realizar mediciones rápidas in situ y en línea al mismo tiempo, mientras que el segundo es un enfoque fuera de línea que consistía en recoger muestras puntuales y transportarlas al laboratorio para su análisis. Estos métodos pueden ofrecer ventajas significativas, tanto en términos de coste como de la eficacia de seguimiento que permiten.

Respecto al primer caso, se ha colocado un dispositivo sensor (sistema IoT) in situ para tomar muestras directamente en la masa de agua tanto en las entradas como en las salidas de las depuradoras, recoger datos, registrarlos automáticamente y transmitirlos teleméricamente al usuario para su interpretación. Este sistema IoT se basa en métodos cromatográficos, principalmente reacciones químicas en línea para captar datos continuos sobre las características de la matriz en modo de alerta temprana para indicar los niveles de nitritos y nitratos en el agua, proporcionando información cualitativa sobre la calidad del agua. Mientras que en el caso off-line, las muestras de agua se han tomado y transportado al sistema analítico donde se han utilizado los procedimientos de control convencionales para medir los niveles de nitritos y nitratos, así como diversos parámetros de calidad de agua que se han aprovechado para evaluar la calidad de agua de las EDARs durante un largo periodo de tiempo.

3.2. DESCRIPCIÓN DE ÁREA DE ESTUDIO

Durante los años 2019, 2020 y 2021 se han medido más de 1000 muestras de agua residual de diferentes parámetros procedentes del influente (tras tratamiento primario), reactor de fangos activos, recirculación y efluente de cada EDAR urbana. Estas plantas constan de sistemas convencionales con tratamiento primario, secundario y terciario. Las plantas se encargan de tratar las aguas residuales de las industrias y ciudades vecinas.

Tras la caracterización de las cuatro EDARs de la demarcación de Segura, se pueden resumir las cifras totales en la siguiente **Tabla 3.1**:

Tabla 3 1. Características de 4 EDARs

EDAR ^(*)	Caudal (m ³ /día)		Flujo Tratado	Uso efluente	Tecnología Usada ^(**)
	Población Servida	Diseño Flujo			
AL	42.007	13.000	6.975	Riego	FAC+ DE+ C+ F+ FA+ UV
MO	70.895	25.000	18.817	Riego & dominio Público	FAC+ DE+ C+ F+ FA+ UV
LZ	17.565	22.500	6.979	Riego	FAC+ DE+ C+ F+ FA+ UV
SP	26.664	20.000	8.062	Dominio Público	FAC+ MBR+ UV

^(*)Fuente: SAMUR [169]., ^(**)FAC: Fangos activados convencionales; AP: Aireación prolongada; C: Coagulación; F: Flocculación; DE: Doble etapa; FA: Filtros de arena; MBR: Membranas de biorreactor; UV: Ultravioleta

Este tipo de EDAR abarca la mayoría de las grandes ciudades y EDAR públicas municipales y operan con un caudal medio diario de miles de metros cúbicos (Mm³) y una capacidad de caudal en hora punta de aproximadamente 7 a 19 Mm³, atendiendo a una población que oscila entre 17.565 y 70.895 habitantes. Están equipados con sistemas de tratamiento preliminar, secundario y terciario, y sus aguas tratadas se destinan a proyectos de reutilización para riegos y/o usos públicos y están diseñados para tratar las aguas residuales de diversas conexiones residenciales e industriales para satisfacer las necesidades de su población, como se muestra en la **Tabla 3.1** anterior. En la mayoría de las EDARs, la planta está diseñada como un sistema de reactor discontinuo secuencial (SBR) que consta de sistemas de tratamiento preliminar, secundario y terciario.

Debido a la elevada carga contaminante de origen industrial y agrícola que entra en estas plantas y a la necesidad de cumplir la normativa sobre calidad del efluente tratado, sus sistemas de tratamiento disponen de pretratamiento con unidades de cribado, desengrasado y desarenado, balsas de clarificación, tratamiento biológico secundario y, finalmente, tratamiento terciario mediante desinfección UV [169].

Este estudio aborda cuatro EDARs dispersas geográficamente en Murcia debido a que las matrices de agua varían de un sitio a otro, ya que son EDARs de distinto tamaño y dan servicio a una zona diferente. Debido a su enfoque transregional, a continuación, se detallan las características específicas e individuales de cada EDAR.

3.2.1. Puntos de muestreo

La **Figura 3.3** muestra un diagrama de flujo del proceso de tratamiento de aguas residuales en la EDAR, en el que se aprecian los puntos de recogida de aguas residuales en el tratamiento primario (influyente) y el efluente final (efluente). En el mismo lugar se instalaron sistemas portátiles de cromatografía iónica para controlar simultáneamente las entradas de la planta de tratamiento de influente (agua bruta) y la salida de la planta de tratamiento de efluente (agua tratada).

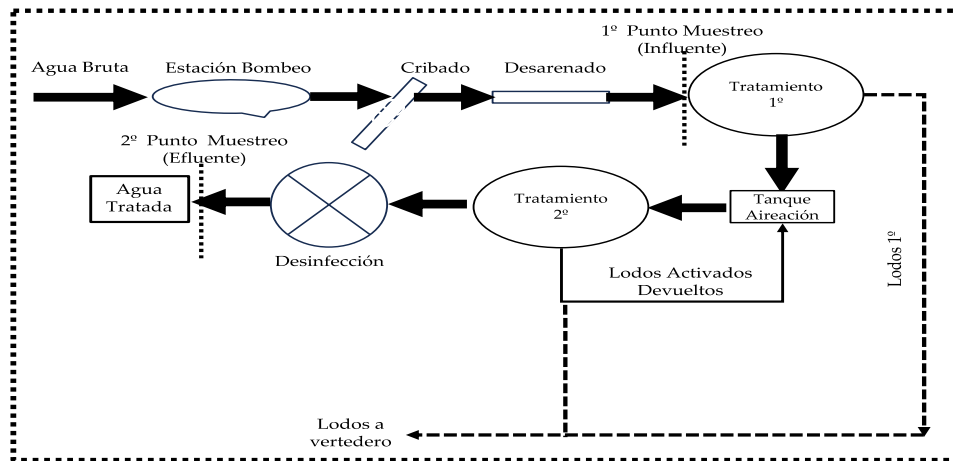


Figura 3.3. Unidades y puntos de muestreo en planta de tratamiento de aguas

1) EDAR de Alcantarilla

La EDAR está situada geográficamente en las coordenadas 37°55' 39' ' N 1°14' 28' ' O. Esta localidad tiene una población estimada de 42.007 habitantes según las estadísticas de 2022.



Figura 3.4. Vista aérea de la EDAR de Alcantarilla y puntos de muestreo

La planta tiene un caudal tratado superior a 6.975 m³/día correspondiente a una población equivalente de 49.337 habitantes. El tratamiento incluía las siguientes etapas; (I) pre- tratamiento mecánico, (II) proceso biológico aerobio como tratamiento secundario con fangos activos de doble etapa, (III) coagulación y floculación, y (IV) filtro de arena y desinfección UV en tuberías cerradas (**Figura 3.4**).

2) EDAR de Molina

Esta planta está situada en el término municipal de Molina de segura, al norte de la localidad, en las siguientes coordenadas 38° 7' 2 "N y 1° 13' 30 "O.

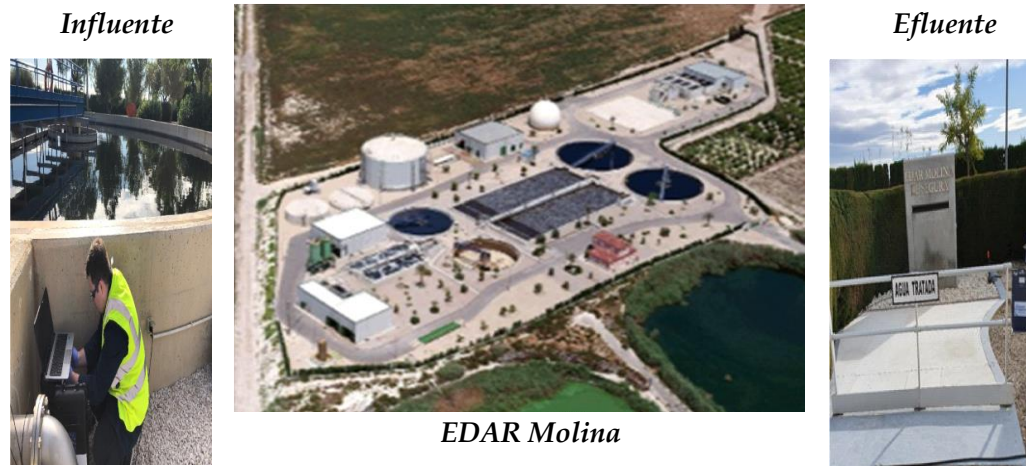


Figura 3.5. Vista aérea de la EDAR de Molina y puntos de muestreo

Esta planta está diseñada para tener una capacidad de tratamiento de 25.000 m³/día para una población de 70.895 habitantes. Las aguas residuales se someten a un proceso de decantación primaria, tratamiento secundario de fangos activos, doble etapa, seguido de un tratamiento terciario, coagulación, Floculación, Filtros de Arena con desinfección UV, que es una última etapa del tratamiento de las aguas residuales para intentar adecuarlas antes de su reutilización o vertido al receptor final, siendo así más respetuosas con el medio ambiente y produciendo un menor impacto ambiental (**Figura 3.5**).

3) EDAR Los Alcázares:

Esta EDAR pertenece a la Comarca del Mar Menor. Está situado al este de la región, limita al norte y oeste con los municipios de San Javier y Torre Pacheco, por el sur con el municipio de Cartagena y al este con el Mar Menor.



Figura 3.6. Vista aérea de la EDAR de Los Alcázares y puntos de muestreo

La EDAR de Los Alcázares entró en funcionamiento en 2008, tiene una capacidad para tratar 22.500 metros cúbicos de agua al día, dando servicio a una población de 18.581 habitantes, que aumenta considerablemente en verano. Asimismo, estas aguas residuales son sometidas a los mismos tratamientos descritos en el párrafo anterior (**Figura 3.6**).

4) EDAR San Pedro:

La planta objeto de estudio está situada en la comarca del Mar Menor en las coordenadas 37°49'35.11" N y 0°46'38.5" O.

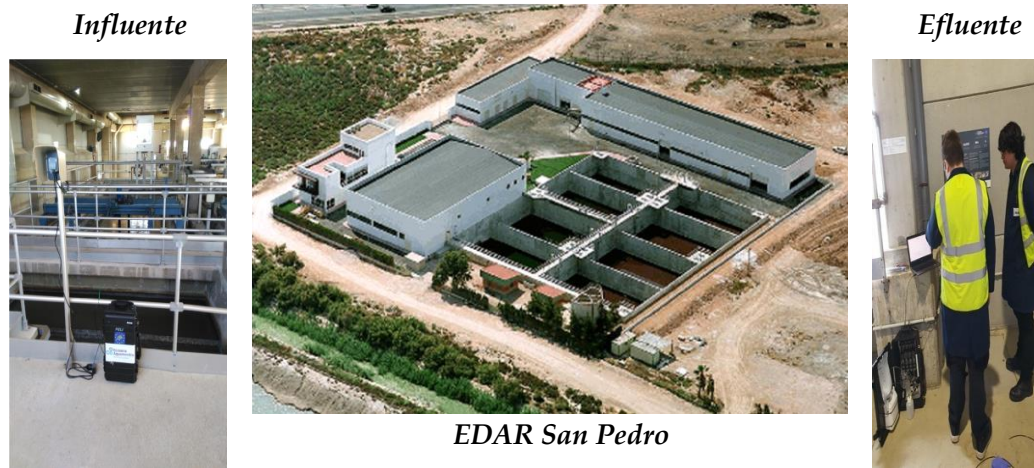


Figura 3.7. Vista aérea de la EDAR de San Pedro y puntos de muestreo

Esta depuradora trata un total de 8.062 metros cúbicos de agua al día, que pone a disposición de los regantes del Campo de Cartagena para su reutilización y/o uso en el sector agrícola. Está diseñada para tratar un volumen medio diario de agua de 20.000 metros cúbicos porque está dotada de tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales, como fangos activos, biorreactor de membranas y desinfección Ultravioleta (**Figura 3.7**)

La zona de estudio está situada en la región de Murcia (sureste de España), que se caracteriza por su clima mediterráneo y sus importantes contrastes estacionales, con inviernos suaves y húmedos y veranos calurosos y secos, con precipitaciones máximas en otoño y mínimas en verano.

Las precipitaciones anuales pueden superar 400 mm en las montañas y descender por debajo de 190 mm en las zonas costeras más secas, mientras que la temperatura media anual oscila entre 16 °C y 17 °C. [170]. En este trabajo se han tomado muestras de cuatro EDAR diferentes de la Región de Murcia como se muestra en la **Figura. 3.8**.

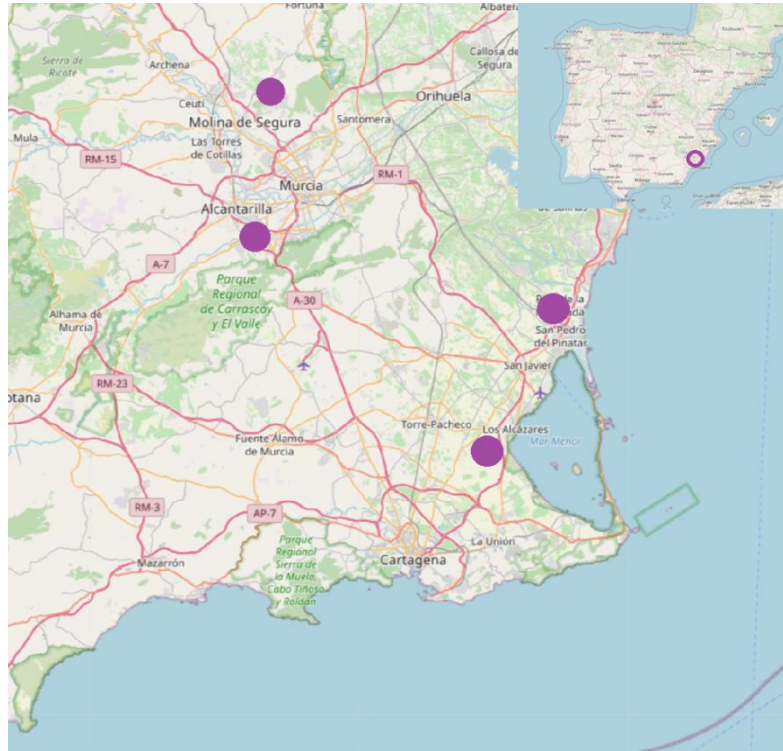


Figura 3 8. Ubicación de cuatro EDARs en Murcia, SE de España

En el presente estudio predominan dos tipos de EDARs:

1. Interior: Alcantarilla (AL) y Molina (MO)
2. Costeras: Los Alcázares (LZ) y San Pedro (SP).

3.3. SISTEMA IOT DESPLEGABLE IN SITU

El sistema IoT para el análisis en línea de nitritos y nitratos consiste en una bomba HPLC Thermo Scientific UltiMate 3000 que suministra eluyente de 100 mM de hidróxido potásico (KOH) a una velocidad de 0.8 ml min^{-1} . La bomba está acoplada a una válvula de inyección de alta presión de 6 puertos y 2 posiciones. Las jeringas utilizadas fueron jeringas de vidrio herméticas al gas de 1 ml de Sigma-Aldrich.

Este sistema IoT dispone de autolimpieza integrada de las jeringuillas mediante una fuente de alimentación conectada a una batería de 12 CC de corriente continua [171- 173].

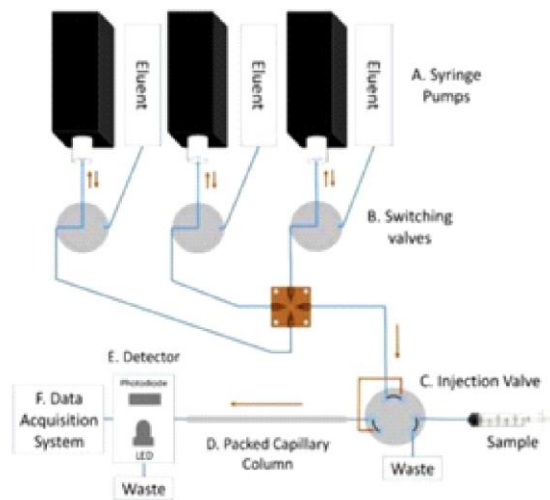


Figura 3 9. Esquema del sistema miniaturizado de cromatografía iónica

El dispositivo IoT se basa en una técnica analítica de análisis por inyección en flujo (Flow Injection Analysis, FIA) acoplada a técnicas cromatográficas como la cromatografía iónica portátil, sensible, rápida, rentable y respetuosa con el medio ambiente, desarrollada para el control y la detección principalmente de nitritos y nitratos en el agua.

El diseño del sistema IoT consiste en un lab-on-a-chip (Dispositivo que integra una o varias funciones de laboratorio en un único circuito integrado,. LOC,) que incorpora reactivos colorimétricos y detección basada en LED (método de cromatografía iónica con detector óptico LED de 235 nm) para monitorizar nutrientes que se ha desplegado in situ en varias EDARs (Figura 3.9) [174]

La **Figura 3.10**, ilustra un diagrama esquemático de los componentes básicos de un analizador de inyección en flujo. El reactivo portador se almacena en un depósito (depósito de reactivos), y una unidad de accionamiento mantiene un flujo constante del portador a través de un sistema de tubos que constituye el sistema de transporte (unidad de propulsión). La muestra se inyecta directamente en la corriente del portador (inyección de muestra), donde viaja a través de una o más zonas de mezcla y reacción (zona de mezcla y reacción) antes de llegar a la célula de flujo del detector (detector).

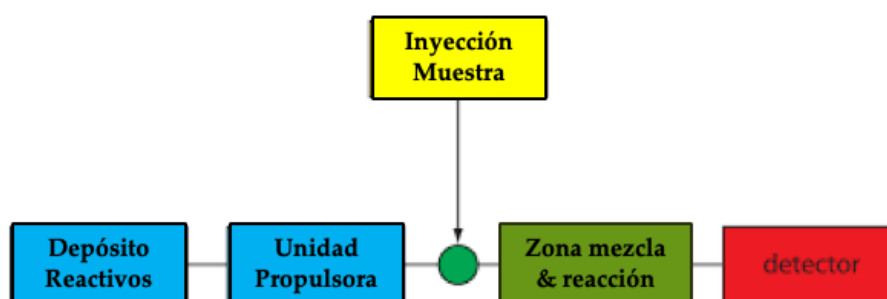
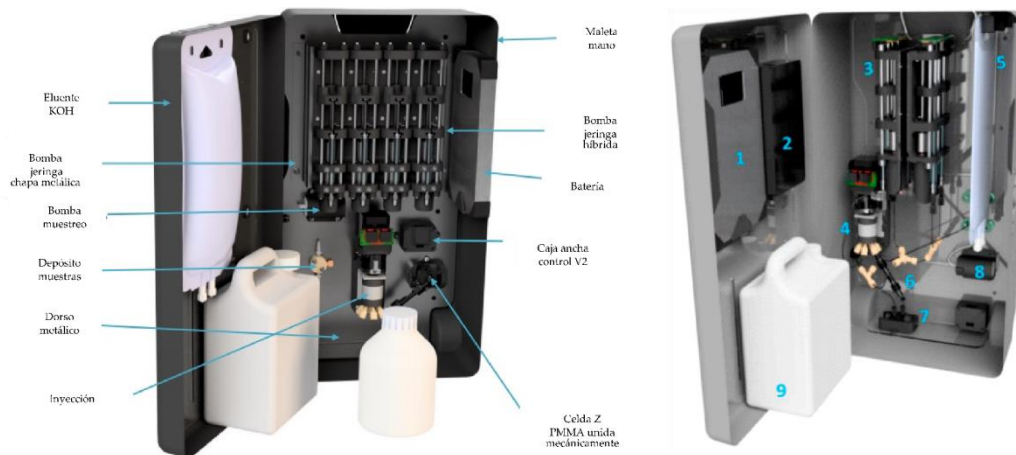


Figura 3 10. Diagrama esquemático de componentes básicos de FIA

El equipo cromatográfico portátil automatizado (Sistema IoT) para nitrato y nitrito descrito en este estudio se basó en el método de cromatografía iónica acoplado a la detección de absorbancia que ha demostrado ser un método exitoso en una variedad de aguas ambientales e industriales, con gran exactitud y precisión comparables a los instrumentos de laboratorio. El núcleo del analizador de nitritos y nitratos consistía en una plataforma de cromatografía iónica portátil para despliegues remotos.

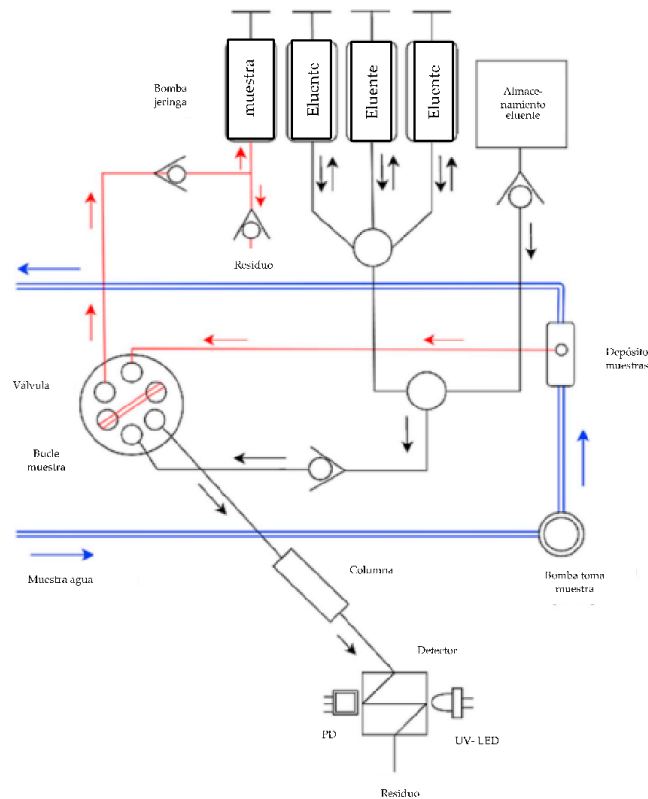
En la **Figura 3.10**, se muestra una representación del sistema IoT con sus componentes. Se conectó un módulo IoT al sistema para transmitir las lecturas de concentración generadas por el analizador a una plataforma/base de datos en la nube. Desde esta plataforma, los resultados podían supervisarse de forma remota y en tiempo casi real.



(1) batería; (2) carcasa electrónica; (3) bombas de jeringa; (4) válvula de inyección de seis vías; (5) bolsa de almacenamiento de KOH; (6) columna; (7) LED UV; (8) bomba de entrada de muestra de 12 V; (9) depósito de residuos.

Figura 3 11. Arquitectura del sistema IoT portátil con sus integrantes

El módulo central del dispositivo analítico (**Figura 3.11**) es un sistema portátil de cromatografía iónica (CI) basado en el método descrito previamente por Murray et al [120]. Este sistema emplea un novedoso diseño de detector óptico basado en diodos emisores de luz (LED) ultravioleta (UV) que permite la detección directa in situ y rentable de nitrito y nitrato en aguas naturales. El sistema cromatográfico iónico portátil automatizado se ha descrito en detalle en Murray et al [172].



Flecha negra: Flujo de eluyente KOH. Flecha azul: Flujo de la muestra a través del depósito. Flecha roja: Alícuota de muestra tomada del depósito e introducida en el sistema a través del bucle de muestra.

Figura 3 12. Arquitectura del sistema IoT portátil con sus integrantes

En la **Figura 3.12**, se ilustra esquemáticamente el funcionamiento fluídico del sistema. El sistema está equipado con cuatro bombas de jeringa. Tres bombas se utilizaron para el suministro de eluyente, mientras que la cuarta bomba se utilizó para extraer la muestra del depósito de muestra a través del bucle de muestra, cargando así el bucle. Durante el funcionamiento del sistema, las tres bombas de jeringa de eluyente funcionaban al unísono, extrayendo cada una alícuota de 1,1 ml de eluyente de la bolsa de almacenamiento de eluyente incorporada.

Una vez que las tres jeringas estén llenas, se iniciaba el lavado paralelo de las jeringas de eluente, produciendo un caudal de 0.8 ml min^{-1} a través de la válvula de 6 vías, la columna y el detector. Se instalaron válvulas unidireccionales para garantizar que el eluente sólo se extraía del almacenamiento de eluente durante el llenado de las jeringas y que el flujo se dirigía a través de la columna durante el lavado de las jeringas. Paralelamente al funcionamiento de las bombas de jeringa de eluente que se llenaban con eluente, se llenaba la bomba de jeringa de muestra, extrayendo 0,5 ml de muestra del depósito de muestra. Durante el lavado, la bomba de jeringa de muestra se vació en un contenedor de residuos. Mientras se lavaban las bombas de jeringa de eluente, la válvula de 6 vías permaneció en la posición de carga hasta que transcurrieron 25 s; transcurrido este tiempo, la válvula cambió automáticamente a la posición de inyección y se inyectó la muestra. Todas las bombas de jeringa se ajustaron para continuar el vaciado hasta su posición inicial definido por la activación de los finales de carrera [172].

El sistema de muestreo se basa en un bucle que utiliza una bomba de desplazamiento positivo de baja potencia de 12 V. La muestra se extraía del medio ambiente a través de un filtro grueso y se introducía en un depósito de muestras de 10 ml de volumen interno y se vierte de nuevo en la muestra de agua. El filtro se envuelve con una malla de aleación de cobre y níquel para mitigar la incrustación biológica (bioincrustación). Tras un minuto de flujo, la bomba se apaga automáticamente y el depósito se llena de muestra. En ese momento, se extrae automáticamente una alícuota de la muestra del depósito utilizando la jeringa de muestreo a través del bucle de muestreo de la válvula de seis vías. Esto permite cargar el bucle con la muestra, que se inyecta en la corriente de eluente cuando la válvula se coloca en la posición de inyección. Al cargar el bucle de esta manera, se elimina el arrastre de muestra entre pasadas secuenciales. En la **Figura 3.13**, se muestra un esquema del muestreo automatizado [120, 172].

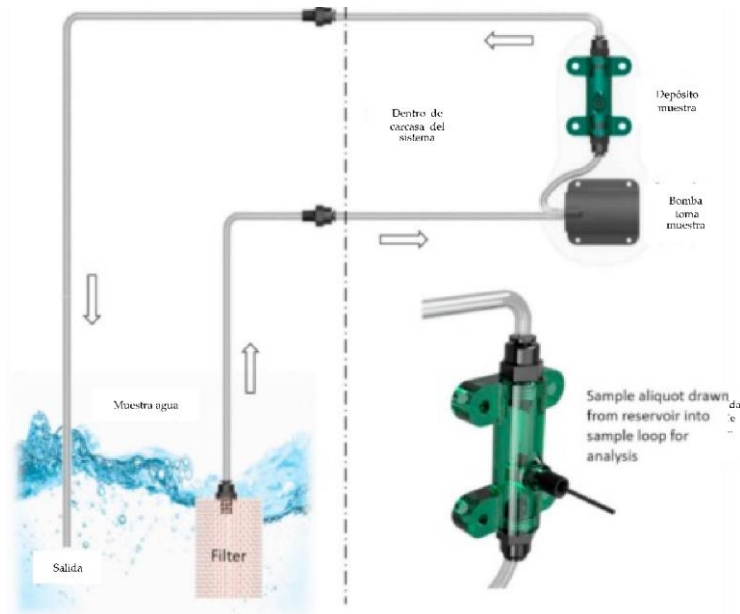


Figura 3 13. Representación esquemática del sistema automatizado de muestreo

La configuración se basó en un bucle en el que la muestra se extrae del medio ambiente, se introduce en el depósito de muestras y se devuelve a la muestra de agua. Cuando se apaga la bomba, el depósito se llena de muestra y se extrae una alícuota de muestra del depósito utilizando la jeringa de muestra [172].

3.4. APLICACIÓN DEL SISTEMA IOT EN ESCENARIO

El escenario de partida es un escenario distribuido en el ámbito del tratamiento de aguas residuales, como una EDAR en muchas regiones o países. Se trata de un escenario IoT complejo, ya que implica la gestión de un gran número de sensores. Los sensores se alojan en dispositivos, desarrollados con el objetivo de recoger, procesar y transmitir datos asociados a los activos (concentraciones de nitratos y nitritos).

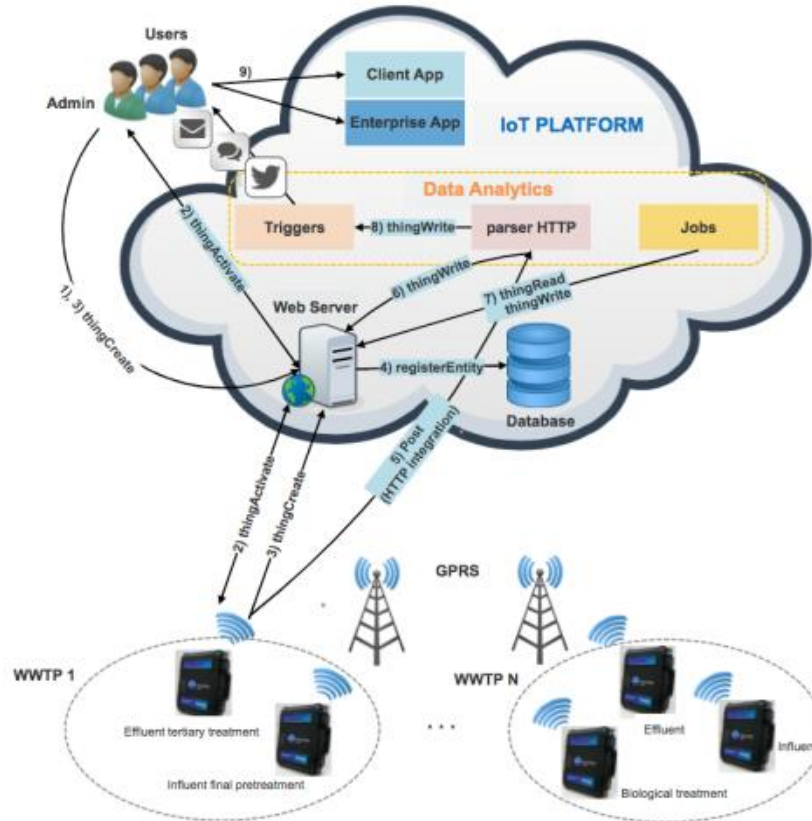


Figura 3.14. Arquitectura de plataforma de aplicaciones IoT

El escenario propuesto permite integrar, gestionar y escalar un gran número de dispositivos IoT y usuarios. Para cumplir estos requisitos, el sistema IoT se ha implementado en el escenario de una planta de tratamiento de aguas residuales. Este sistema inteligente de monitorización de la calidad del agua, representado en la **Figura 3.14**, se alimenta de la plataforma IoT para aprovechar el potencial de las redes de sensores y sensores inalámbricos.

El sistema recoge datos sobre la calidad de agua a través de sensores, los analiza exhaustivamente y obtiene los resultados de la evaluación completa de la calidad del agua.

En el Sistema IoT, la integración del dispositivo con la plataforma IoT se consigue gracias al middleware, un sistema de software que ofrece funciones y servicios de nube comunes, de gestión de la información. En concreto, utiliza una operación para enviar los datos de calidad de agua recogidos por los dispositivos a la plataforma.

Esta funcionalidad es útil porque permite personalizar el cuerpo de la petición y proporciona una URL especial para acceder a un servicio web encargado de decodificar y pre procesar la información. Así, este innovador sistema aprovecha las nuevas funcionalidades que ofrece el Internet de las Cosas basándose en la arquitectura del sistema IoT. Los dispositivos se han desplegado en el influente y efluente de cada EDAR que se comunican con la nube a través de la red móvil, utilizando el Servicio General de Radio por Paquetes (GPRS) [136] como se describe en la **Figura 3.14**.

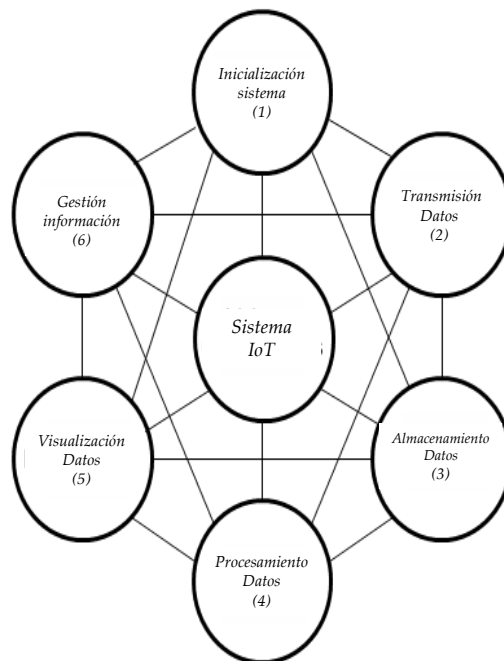


Figura 3 15. Ejemplo de flujo de información en un sistema IoT

Como punto de partida, se asume la creación de una entidad de organización en el sistema. Esta entidad tiene asociado un usuario con permisos de administrador. La **Figura 3.15**, muestra el funcionamiento del flujo de la información a través del sistema IoT donde intervienen seis procesos diferentes.

En la parte superior del esquema de flujo de información de **la Figura 3.15**, se encuentra inicialización del sistema, captura y almacenamiento de la información, modelado de la información, análisis y visualización de la información y creación del sistema [175- 180]. A grandes rasgos, el flujo de información en esta plataforma IoT se llevó a cabo basándose en las características de los sensores IoT en el entorno de aplicación IoT ilustrado en los siguientes pasos:

1. Inicialización del sistema: Para que un sistema IoT esté operativo requiere de una configuración inicial con el usuario con permisos de administrador y un servidor a través de una pasarela.
2. Transmisión de datos: Se transmiten los datos a un servidor central o servicio en la nube a través de una comunicación inalámbrica.
3. Almacenamiento de datos: la información se almacena en el servidor central o servicio en la nube.
4. Procesamiento de datos: los mismos son procesados y analizados por algoritmos o software para identificar tendencias y patrones.
5. Visualización de datos: la información puede visualizarse mediante cuadros de mando u otras herramientas, lo que permite a las partes interesadas ver la calidad actual de agua y las tendencias a lo largo del tiempo.
6. Gestión de información: los datos captados por el sensor integrado en el sistema IoT se procesan y se analizan para extraer información valiosa.

3.5. INSTRUMENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO

Para el análisis de nitritos y nitratos en el laboratorio acreditado se utilizó un cromatógrafo iónico (CI) Thermo Scientific™ Dionex ICS- 2100 con una columna Dionex AS, The Dionex Ion Pac AS19 (2 x 250 mm). El gradiente de eluente de hidróxido optimizado fue: 0- 10 mM isocrático; 10- 25 mM gradiente de 10 a 45 mM; Caudal: 1 ml. min⁻¹; Temperatura de la columna 30 °C acoplada a un Dionex ASRS300, 4mm corriente de supresión 120 mA, Se utilizó un bucle de muestra de 25 µL para el trabajo entitativo, Se adquirieron soluciones estándar de aniones inorgánicos como estándar de concentración aniónica de diferentes ppm de Aldrich y se diluyeron según se requería con agua Milli- Q, Se utilizó agua Milli- Q tratada por Millipore (Bedford, MA, USA) para preparar las soluciones estándar y los eluentes. También, se empleó un cromatógrafo iónico (CI) Thermo Scientific ICS- 2100 con una columna Ionpac AS 19 (250 mm, 4 mm ID) y KOH como eluyente (10 mM de 0 a 10 min, 10- 45 mM KOH de 10 a 40 min) a una velocidad baja de 1 ml min⁻¹ (30 °C). El control del instrumento y la adquisición de datos se realizaron mediante el software Chromeleon®.

El contenido de carbono orgánico total (COT) se midió con un analizador de COT Multi N/C 3100 (Analytic Jena AG, Jena, Alemania) equipado con un detector NDIR. El procedimiento de carbono orgánico disuelto (DQO) requiere que la muestra pase por un filtro de 0,45 mm antes del análisis para eliminar el carbono orgánico particulado de la muestra.

La conductividad eléctrica (CE) se determinó con un conductivímetro Crison GLP 32 (Barcelona, España), calibrado semanalmente con soluciones patrón de 1413 ± 12 mS cm⁻¹ y 12,88 ± 0,11 mS cm⁻¹, y el pH con un pH-metro Crison GLP 22 (Barcelona, España), calibrado con soluciones patrón de pH 4,01 ± 0,002, pH 7,00 ± 0,002 y pH 9,25 ± 0,002. La DBO se midió por el método de Winkler.

El nitrógeno total Kjeldahl (TKN) se analizó con el aparato Kjeldahl (Pelican Instruments), y la DQO se analizó por el método de reflujo abierto. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. El contenido de SST se midió según la norma ASTM D5907 en un laboratorio acreditado utilizando un filtro de membrana de 0,45 μm y métodos de filtración por bomba de vacío (método gravimétrico). El SST se describe como la concentración de material en fase sólida suspendido en una mezcla de agua y sedimento y se expresa generalmente en miligramos por litro (mg L^{-1}).

Las lecturas de SST se tomaron y calcularon utilizando la ecuación (1).

$$SST \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\{(FMb+RS)-FMb\}(\text{mg})}{VF_{H_2O}(\text{mL})} \times 1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) \quad (1)$$

Donde:

FMb = Peso del filtro de la membrana

RS = Residuo seco

VF_{H_2O} = Volumen de agua filtrada

3.6. MUESTREOS Y ANÁLISIS

Durante el periodo de estudio de seguimiento del tratamiento de aguas residuales, se recogieron un total de más de 1000 muestras de agua en 4 EDARs de muestreo situadas en la región de Murcia, previamente indicadas. Las muestras se recogieron en recipientes estériles con tapa, estacionalmente durante tres años (2019- 2021), siguiendo los métodos establecidos por la asociación Americana de Salud Pública (APHA) [181]. Los frascos de muestreo se almacenaron en un frigorífico a 4 °C y se transportaron al laboratorio para su posterior análisis.

Las muestras se analizaron para diez parámetros calidad de agua, incluidos el pH, la conductividad eléctrica (CE), los sólidos suspendidos totales (SST), la demanda química de oxígeno (DQO), el nitrógeno total (NT), el fósforo total (PT), la demanda biológica de oxígeno (DBO), el contenido de carbono orgánico disuelto (COD) y nitritos y nitratos tanto en el influente como en el efluente. La **Tabla 3.2** representa los métodos utilizados para el análisis de estos parámetros de calidad de agua.

Tabla 3 2. Principales características, unidades y métodos analíticos

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Instrumento/Método</i>
<i>pH</i>	-	<i>pH-metro</i>
<i>CE</i>	<i>mS/ Cm</i>	<i>Conductímetro</i>
<i>SST</i>	<i>mg/l</i>	<i>Horno/Método gravimétrico</i>
<i>DQO</i>	<i>mg/l</i>	<i>Reflujo abierto</i>
<i>NT</i>	<i>mg/l</i>	<i>Método Kjeldahl</i>
<i>PT</i>	<i>mg/l</i>	<i>Espectrofotómetro</i>
<i>DBO</i>	<i>mg/l</i>	<i>Método Winkler</i>
<i>COD</i>	<i>mg/l</i>	<i>Combustión a alta temperatura</i>
<i>NO₂⁻</i>	<i>mg/l</i>	<i>Cromatografía iónica</i>
<i>NO₃⁻</i>	<i>mg/l</i>	<i>Cromatografía iónica</i>

Para analizar de forma exhaustiva la composición de las aguas residuales, es necesario tener en cuenta una amplia gama de índices de calidad de agua [182]. Estos índices se obtuvieron, a partir del programa rutinario de la calidad de agua llevado a cabo durante el periodo de estudio. Además, se ha desarrollado un índice de calidad de las aguas residuales (ICA) para estimar el estado global de la calidad de agua bruta y tratada.

El presente trabajo presenta un novedoso análisis de parámetros fisicoquímicos y biológicos de aguas residuales basadas en los últimos trabajos en el campo de la estadística multivariante para desarrollar un modelo simple basado en ACP, correlación, regresión multivariante y ANOVA. El estudio también incluye el desarrollo de técnicas que proporcionan un marco para la evaluación global de la calidad de las EDARs mediante el índice de calidad de las aguas residuales (ICA) [183].

3.7. ANÁLISIS DESCRIPTIVOS DE PARÁMETROS

Se utilizaron estadísticas descriptivas para identificar las características de cada parámetro medido en el influente y efluente de cada EDAR en términos de tendencia central, dispersión y distribución. La tendencia central proporciona la localización de la distribución de cada parámetro, incluyendo la media, la mediana y la moda. La dispersión mide la dispersión del conjunto de datos, incluida la desviación estándar, el coeficiente de variación, el rango, el mínimo y el máximo. Las estimaciones de la distribución utilizan la asimetría y la curtosis para describir la simetría y la forma de la distribución de las series temporales [184]. Las estadísticas descriptivas calculadas fueron media, mediana, desviación estándar, error estándar, varianza, asimetría, curtosis, rango, mínimo y máximo. Las tablas S1-S4 de los Materiales complementarios muestran estas estadísticas para las cuatro depuradoras objeto de estudio, que se resumen a continuación en el capítulo de Anexos.

3.8. EVALUACIÓN TEMPORAL DE DATOS EXPERIMENTALES

De los datos obtenidos del plan de seguimiento de las aguas residuales se desprende una compleja matriz de parámetros fisicoquímicos que, de manera individual, no pueden proporcionar una evaluación temporal fiable de la calidad de las aguas residuales ni evaluar el rendimiento de las EDARs. Para hacer frente a este reto, se aplicaron dos enfoques:

- 1) El Índice de Calidad de las Aguas Residuales (ICA) se introdujo para resumir un gran número de parámetros controlados en un término simple.
- 2) El análisis estadístico multivariante y el análisis exploratorio de datos se aplicaron para proporcionar una metodología completa de evaluación temporal de las características de las aguas residuales.

3.8.1. Cálculo del índice de calidad de aguas (ICA)

Muchos organismos, como la OMS y la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA), trabajan en la elaboración de directrices y normas relacionadas con la calidad de agua. Aunque existen muchos parámetros de control de la calidad de agua, el índice de calidad de las aguas residuales podría ser un mecanismo eficaz para expresar el estado general de las aguas residuales mediante la consideración acumulativa de todos los índices de calidad controlados.

Al simplificar el conjunto de datos de calidad de las aguas residuales en un único valor, se facilitará la interpretación de los datos de seguimiento, lo que ayuda a clasificar la calidad de las aguas residuales en una escala de puntuación de cero a cien basadas en los parámetros medidos y en las normas de calidad de agua establecidas.

Para el presente estudio, el ICA se basó principalmente en el pH, CE, DBO, SST y nutrientes de las aguas residuales entrantes y salientes. Estos parámetros son los principales indicadores de contaminantes orgánicos/ inorgánicos que caracterizan la calidad global de las aguas residuales. Este indicador es beneficioso para los responsables de la toma de decisiones, ya que les permite identificar rápidamente la calidad de los distintos flujos de aguas residuales y comparar diferentes procesos de tratamiento.

En el proceso de evaluación de la calidad de agua, se investigó la idoneidad cualitativa de las corrientes influentes y efluentes de las EDARs seleccionadas mediante la identificación de los parámetros fisicoquímicos y biológicos que representan adecuadamente las cargas orgánicas, de nutrientes, de demanda de oxígeno y de actividad iónica, tales como pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos totales en suspensión (SST), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT), demanda biológica de oxígeno (DBO) y contenido de carbono orgánico disuelto (COD).

Para alcanzar este objetivo, se elaboró el ICA para el influente y el efluente de las EDARs utilizando el método analítico desarrollado por el Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente, CCMA. El ICA del CCMA se calculó a partir de la combinación de tres factores, que tienen en cuenta el número, la frecuencia y la cantidad de variables cuyos objetivos no se cumplen en función de las restricciones de calidad mediante las ecuaciones (1) - (6) [185- 186].

$$F_1 = \frac{\text{Número de variables fallidas}}{\text{Total de variables}} \times 100 \quad (1)$$

$$F_2 = \frac{\text{Número de pruebas fallidas}}{\text{Total de pruebas}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Excursión}_i = \left(\frac{\text{Valor de prueba fallido}_i}{\text{Limite}_i} \right) - 1 \quad (3)$$

$$\text{Normalizado de excursiones de suma (nse)} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{Excursión}_i}{\text{Número de pruebas}} \quad (4)$$

$$F_3 = \frac{\text{nse}}{0,01 \text{ nse} + 0,01} \quad (5)$$

$$\text{ICA} = 100 - \frac{\sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}}{1,732} \quad (6)$$

Dónde:

F1 es el porcentaje de variables medidas que incumplen el límite al menos una vez durante el periodo de tiempo

F2 es el porcentaje de pruebas individuales que incumplen el límite

F3 es el número por el que los valores de prueba fallidos incumplen el límite

Excursión es el número de veces por el que una prueba individual es mayor que el límite

nse es el número colectivo por el que las pruebas individuales están fuera de cumplimiento.

A continuación, la calidad de agua de los caudales influente y efluente se clasificó en diferentes categorías descritas en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Clasificación general de la calidad de agua basada en el índice ICA

ICA				
<i>Excelente</i>	<i>Buena</i>	<i>Media</i>	<i>Mala</i>	<i>Muy mala</i>
95-100	80-94	65-79	45-64	0-44
<i>Muy cercano a niveles naturales</i>	<i>Raramente se aleja de niveles naturales</i>	<i>A veces se aleja de niveles naturales</i>	<i>A menudo se aleja de niveles naturales</i>	<i>Casi siempre amenazada o deteriorada</i>

La mayoría de los índices se basan en la normalización/estandarización parámetro por parámetro de los datos según las concentraciones previstas y en cierta interpretación de las concentraciones "buenas" frente a las "malas". Las puntuaciones ICA basadas en este método clasifican el agua en cinco clases, a saber: excelente: 95- 100; buena: 80-94; moderada: 65-79; mala: 45-64; y muy mala: 0-44. Atendiendo al WWQI presentado en la **Tabla 3.4**, se observa que el efluente presenta puntuaciones superiores de 65 a 98 para todas las EDARs estudiadas, mientras que la puntuación más baja corresponde al influente entre 45 y 60, que entra en la clasificación de "pobre", mientras que el efluente entra en la clasificación de "excelente" para todas las EDARs.

Tabla 3 4. Clasificación de agua de EDARs antes y después del tratamiento

EDAR	Influyente		Efluyente	
	<i>Puntuación</i>	<i>Categoría</i>	<i>Puntuación</i>	<i>Categoría</i>
AL	45–60	<i>Mala</i>	95–100	<i>Excelente</i>
MO	44–60	<i>Mala</i>	96–100	<i>Excelente</i>
LZ	45–60	<i>Mala</i>	97–100	<i>Excelente</i>
SP	45–60	<i>Mala</i>	98–100	<i>Excelente</i>

Por lo tanto, los valores del ICA pueden interpolarse u/ e interpretarse para proponer un proceso de tratamiento adecuado.

3.8.2. Enfoque de análisis estadístico multivariante

El análisis multivariante es una técnica muy popular que analiza simultáneamente múltiples medidas sobre individuos u objetos investigados. Así, cualquier análisis simultáneo de más de dos variables puede considerarse, en sentido amplio, análisis multivariante.

Numerosas técnicas multivariantes son extensiones del análisis univariante, sobre todo el análisis de distribuciones univariantes y el análisis bivariante, en el que destacan distintos análisis, como la clasificación cruzada, la correlación, el análisis de la varianza y la regresión simple para analizar dos variables. La regresión simple con una sola variable de predicción se amplía en el caso multivariante para incluir varias variables de predicción.

Del mismo modo, la única variable dependiente encontrada en el análisis de la varianza se amplía para incluir múltiples variables dependientes en el análisis multivariante de la varianza. Algunas técnicas multivariantes, que incluyen la regresión múltiple y el análisis multivariante de la varianza, permiten realizar en un solo análisis lo que antes requería varios análisis univariantes. Otras técnicas multivariantes, sin embargo, están diseñadas exclusivamente para tratar cuestiones multivariantes, lo que ocurre con el análisis factorial, que identifica la estructura subyacente de un conjunto de variables, o el análisis discriminante, que distingue entre grupos basándose en un conjunto de variables.

En este análisis estadístico se incorporan técnicas como el análisis de correlación, el análisis de componentes principales (ACP) y el análisis factorial exploratorio (AFE) mediante SPSS y la elección del número de componentes que deben extraerse. Se realizó un ACP para todos los parámetros.

Al objeto de desarrollar técnicas de previsión estadística multivariante que pudieran facilitar una mejor comprensión de los procesos, se aplicaron métodos estadísticos multivariantes, como el análisis de correlación para determinar el grado de correlación estadística entre parámetros específicos, el ACP para analizar las interrelaciones entre variables y cuantificar la importancia de las distintas variables en el conjunto de datos, y el análisis de regresión multivariante para desarrollar modelos capaces de predecir parámetros de calidad importantes en función de las condiciones de entrada [187].

Esta investigación utilizó el método de análisis estadístico para extraer y organizar la información del plan de seguimiento de la calidad de agua en cuatro depuradoras municipales. Para ello, la técnica incorporó varios métodos de análisis estadístico multivariante, principalmente:

1. ACP para reducir la dimensionalidad de los conjuntos de datos obtenidos de la EDARs y analizar la interconexión de las variables, así como cuantificar la importancia de las distintas variables en el conjunto de datos.
2. RLM para predecir el rendimiento del índice de calidad de las aguas residuales (ICA) y desarrollar modelos que puedan predecir parámetros de calidad importantes
3. Análisis de correlación para determinar el grado de correlación estadística de parámetros específicos.

3.9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los parámetros estadísticos se obtuvieron utilizando el software estadístico Sigma Plot 14.0 (Statistical Package for the Social Sciences- SigmaPlot for Windows 14.0 ed.. Systat Software, 2022. Chicago). En cuanto al tratamiento de los datos, se utilizaron el IBM- SPSS (Statistical Package for Social Science, versión 28.0, Armonk, NY) y el ajuste de curvas se obtuvo con Sigma Plot 14.0.

También se aplicaron diferentes métodos de análisis estadístico, como la correlación, la regresión multivariante, el análisis de la varianza (ANOVA) y el análisis ACP, en los que las diferencias significativas se procesaron mediante pruebas apropiadas calificadas como significativas a $p < 0,05$. Tras el periodo de muestreo, las concentraciones de nitratos y nitritos detectadas en el influente y el efluente de las EDARs se compararon mediante un modelo ANOVA. Las diferencias significativas se registraron como $p < 0.05$.

IV – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RENDIMIENTO DE PARÁMETROS DE CALIDAD

La **Figura 4.1**, presenta las disminuciones de los valores de SST, DQO, NT, PT, DBO y COD que se determinaron para todas las plantas de tratamiento. La disminución de los contenidos de SST, DQO, NT, PT, DBO y COD durante el proceso de tratamiento fue el resultado de la eficacia de los procesos fisicoquímicos y biológicos implicados.

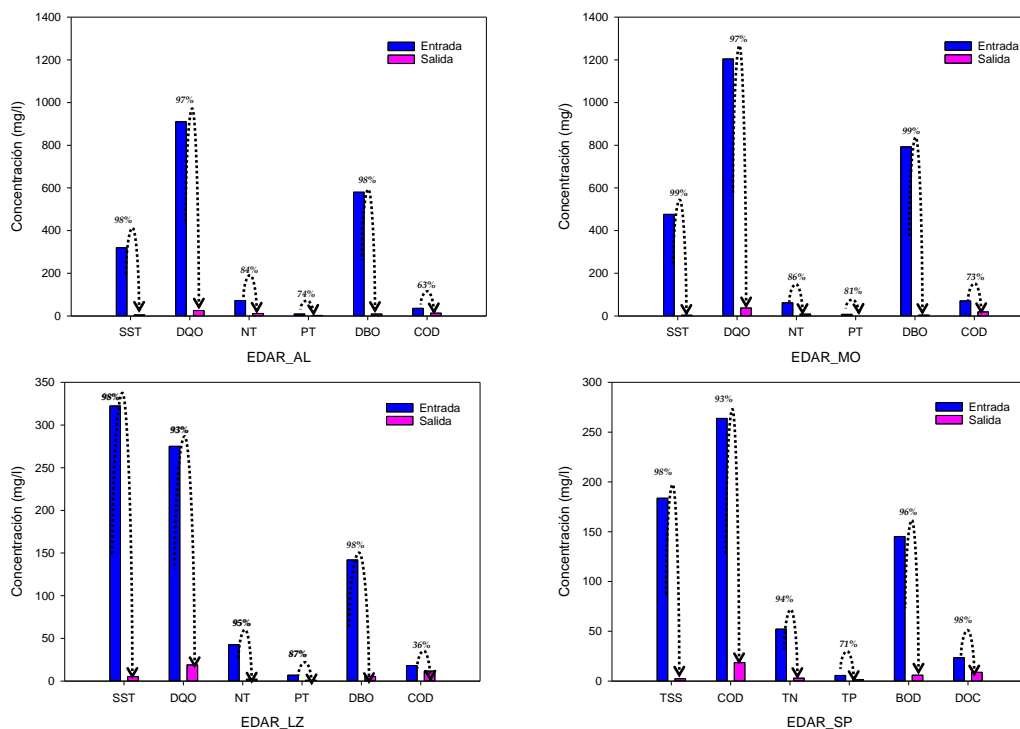


Figura 4.1. % de mejora de rendimiento de principales parámetros

En la mayoría de los parámetros, los resultados de **la Figura 4.1** muestran una eliminación cercana al 100%. La mayor eliminación de SST se observó en EDAR_MO (99%), seguida de una eliminación similar (98%) en el resto de EDAR.

La degradación de SST de agua está directamente relacionada con la degradación microbiana y da lugar a pérdidas de materia orgánica, ya que una disminución de la carga orgánica significa generalmente una disminución de la concentración de SST.

En cuanto a la demanda química de oxígeno (DQO), se observó que el rendimiento de eliminación ha sido relativamente menor en EDAR_LZ y EDAR_SP y fueron del 93% y 97% en EDAR_AL y EDAR_MO respectivamente. Mientras que el nivel de nitrógeno total cambió significativamente en EDAR_AL y EDAR_MO y bajo drásticamente aproximadamente un 95% en las otras dos plantas.. Este aumento del N total puede explicarse por el aumento de materia orgánica. Los valores iniciales de fósforo total disminuyeron en EDAR-AL, EDAR-MO, EDAR-LZ y EDAR-SP, respectivamente, lo que representó eficiencias de eliminación mejoradas del 74%, 81%, 87% y 71%. Estos resultados mostraron que las reducciones de fósforo en EDAR_MO y EDAR_LZ fueron significativamente mayores que las de EDAR_AL y EDAR_SP. Durante el tratamiento, el nivel de demanda biológica de oxígeno (DBO) es importante para determinar la cantidad de materia orgánica y aumentar la distribución de oxígeno en la masa de agua.

Los rendimientos de DBO fueron del 98%, 99% , 96% y 96% en EDAR-AL, EDAR-MO, EDAR-LZ y EDAR-SP, respectivamente, lo que indica un proceso de tratamiento satisfactorio. Del mismo modo que en el DBO ocurrió con el carbono orgánico disuelto (COD), los valores se redujeron tras el proceso de tratamiento a valores muy bajos con una eficiencia de eliminación que osciló entre el 63% y 73% respecto al agua bruta.

En cuanto a los valores de pH, se observaron variaciones entre 7,5 y 7,8 en EDAR_ AL y entre 6,9 y 8,0 en EDAR_MO, mientras que el pH de EDAR_LZ y EDAR_SP permaneció invariable en 7,7 y 7,8, respectivamente. Los valores de pH de los depuradores EDAR_AL y EDAR_MO aumentaron ligeramente, mientras que el pH de las depuradoras de EDAR_LZ y EDAR_SP se mantuvo constante. Los resultados de pH son obviamente neutros, con un ligero aumento del pH a alcalino debido a la formación de amoníaco en determinados procesos, como se muestra en la **Figura 4.2**.

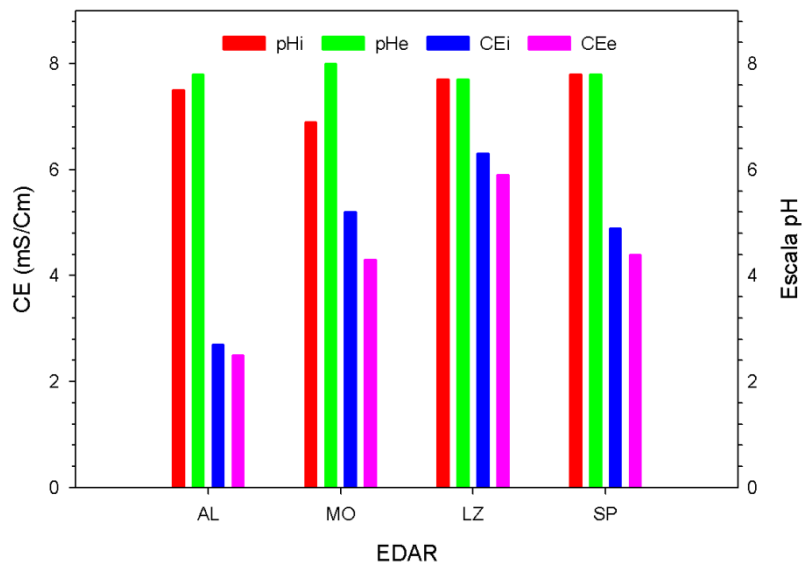


Figura 4 2, Evolución de la conductividad eléctrica y el pH tras el tratamiento

Por otra parte, los valores de conductividad eléctrica (CE) pueden utilizarse como método indirecto para evaluar el grado de salinidad de la mezcla de aguas residuales, indicando sus posibles efectos tóxicos/inhibitorios sobre el crecimiento de las plantas si se riega con esta agua.

Los valores de CE oscilaron entre 2,7 y 2,5 mScm⁻¹ en EDAR_AL, entre 5,2 y 4,3 en EDAR_MO, entre 6,3 y 5,9 en EDAR_LZ y entre 4,9 y 4,4 en EDAR_SP. Los valores de CE fluctuaron sin grandes cambios entre 0,2 y 0,9 mScm⁻¹ durante todo el proceso, con una disminución considerable en todas las plantas.

Durante el transcurso del tratamiento del agua, la volatilización del amoníaco y la precipitación de sales minerales pudieron conducir a valores de CE más bajos durante la última fase del tratamiento, como puede verse en la **Figura 4.2**.

4.2. CONTROL DE PARÁMETROS DE CALIDAD

El análisis de la variación temporal de las medidas de SST, DQO, TN, TN, PT, DBO y DOC en el influente presenta la misma tendencia en todas las EDAR durante el periodo comprendido entre marzo de 2019 y enero de 2021, tal y como se muestra en la siguiente **Figura 4.3**.

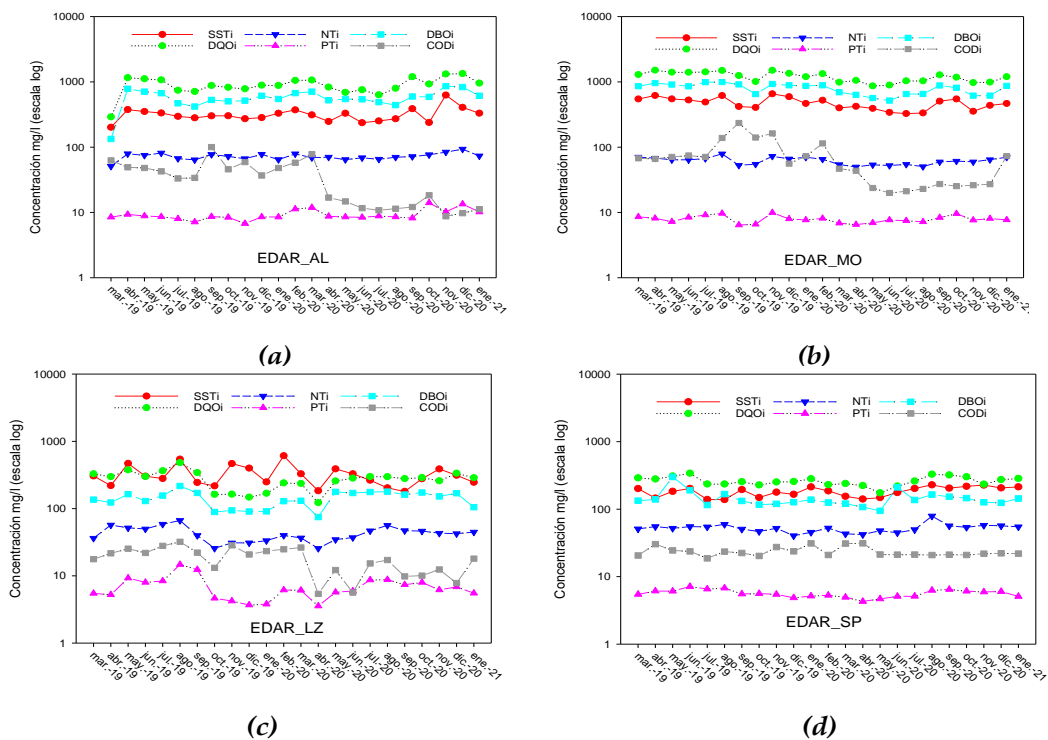


Figura 4.3. Evolución temporal de parámetros principales en el influente (i)

Del mismo modo, el patrón de comportamiento de los parámetros SST, DQO, TN, PT, DBO y DOC en el efluente muestra la misma tendencia en todas las EDAR que en el influente, como se muestra en la **Figura 4.4** a continuación.

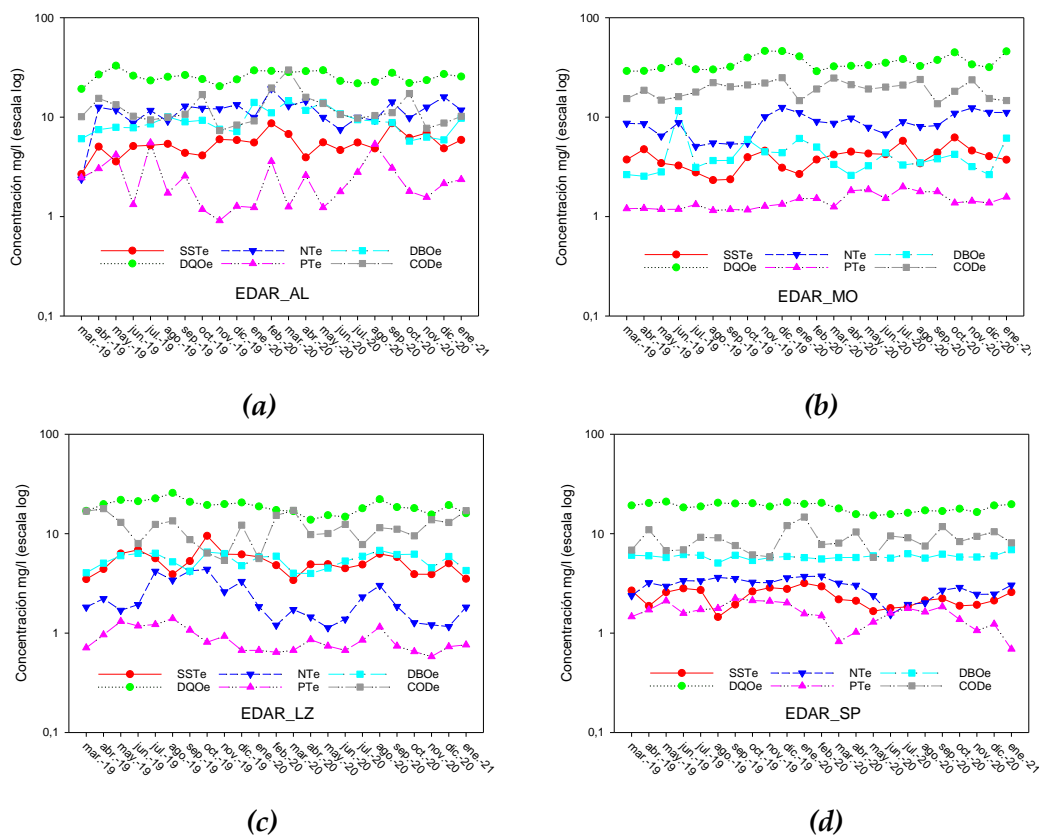


Figura 4.4. Evolución temporal de parámetros principales en el efluente (e)

Lo más destacable es que los parámetros DBO, SST, nitrógeno y fósforo en influente se pueden describir mediante una expresión lineal, mientras que el carbono orgánico disuelto se puede describir mediante una expresión polinómica de 2º grado. Esta tendencia opuesta indica que, a medida que aumenta la cantidad de carbono orgánico disuelto disponible, disminuye el nivel de contaminantes en el agua residual influente.

En cuanto a los parámetros de calidad del efluente, se observó que la variación de materia orgánica a lo largo del proceso de tratamiento tenía un impacto considerable en la concentración de otros parámetros de calidad, especialmente SST, PT y NT. Un aumento de la cantidad de COD, DQO y DBO provocó una disminución de la concentración de SST en el efluente y un aumento del nivel de DBO.

4.3. ENFOQUE DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

Con el objetivo de analizar la estructura factorial y la correlación entre los componentes o factores incluidos en la escala, la Tabla 4.1 presenta los resultados de la matriz factorial rotada obtenida mediante un análisis factorial exploratorio utilizando el método de máxima verosimilitud con rotación Varimax. Tras la rotación, las cargas se reajustan al tamaño adecuado para garantizar la misma ponderación de todos los ítems al rotar.

Tabla 4 1. Matriz de componentes rotados con cargas factoriales (>0,4).

EDAR	Componente Principal ^{a/ AL}					Componente Principal ^{b/ MO}					Componente Principal ^{c/ LZ}					Componente Principal ^{d/ SP}				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
<i>pHi</i>	-0.56			0.45					0.79				0.90			0.90				
<i>CEi</i>					-0.78			0.84			-0.66							0.94		
<i>SSTi</i>	0.69					0.90									0.86	0.56	0.56			
<i>DQOi</i>	0.92					0.86					0.77						0.86			
<i>NTi</i>	0.88					0.89					0.63	0.68					0.76			
<i>PTi</i>	0.69					0.83					0.74	-0.45					0.78			
<i>DBOi</i>	0.91					0.85					0.91						0.61			
<i>CODi</i>		0.88					0.68				0.65				0.64			-0.57		0.54
<i>pHe</i>		-0.85					0.77		0.47				0.95			0.86				
<i>CEe</i>	-0.44	0.49	-0.45	-0.44		-0.44		0.81			-0.83							0.93		
<i>SSTe</i>	0.50						-0.76						0.86							0.59
<i>DQOe</i>	0.42		0.71					0.78			0.68					-0.69			0.48	
<i>NTe</i>	0.73						-0.76				0.55		-0.60			-0.68				
<i>PTe</i>					0.55				0.70		0.70									0.60
<i>DBOe</i>			0.90							0.53				0.83						-0.65
<i>CODe</i>		0.68			0.42				0.48					-0.77						0.68
<i>Eigenv</i>	6.18	2.37	1.73	1.50	1.27	5.19	2.87	2.29	1.76	1.43	6.62	3.17	1.82	1.69	1.31	3.85	3.17	2.31	2.09	1.42
<i>Var (%)</i>	34.32	13.17	9.61	8.32	7.03	28.82	15.93	12.73	9.79	7.93	36.79	17.58	10.13	9.36	7.29	21.39	17.62	12.82	11.61	7.87
<i>Cum (%)</i>	34.32	47.49	57.10	65.41	72.44	28.82	44.75	57.48	67.27	75.20	36.79	54.37	64.50	73.86	81.15	21.39	39.01	51.83	63.44	71.31

^aRotación convergente in 9 iteraciones; ^b Rotación convergente in 8 iteraciones. ^c Rotación convergente in 7 iteraciones; ^d Rotación convergente in 7 iteraciones.

El análisis de componentes principales permitió extraer cinco factores principales basándose en el criterio de Kaiser de los valores propios superiores a uno [188], que figuran en las Tablas S5-S8 (Material suplementario), como se detalla en el capítulo de Anexos.

Conforme a estos procedimientos, la dimensión del conjunto de datos se redujo de dieciséis variables a cinco factores con una información en torno al 71,31% y el 81,15%, como muestra la Tabla 4.1. Sin embargo, se observó que dos componentes (PC1 y PC2) tenían cargas más elevadas que pueden explicar mejor las características del conjunto de datos. Los componentes restantes no satisfacían la tendencia general de las participaciones entre variables.

El análisis de los valores correlacionados de las cargas factoriales significativas (puntuación de los componentes) en las cuatro EDARs muestra que la mayor carga de la varianza total de cada conjunto de datos se atribuyó a la PC1 (34,32%) en la EDAR_AL y al 28,82% en la EDAR_MO, respectivamente, etiquetándose como la carga de los parámetros de calidad del influente. Este hecho revela que se trata del patrón de datos dominante para comprender mejor las características de las aguas residuales afluentes. El segundo componente PC2 aportó el 13,17% en la EDAR_AL y el 15,93% en la EDAR_MO de la varianza inicial de los datos, considerándose principalmente para las características de demanda de oxígeno de las aguas residuales tratadas, incluyendo fósforo y nitrógeno. A partir del análisis realizado para la EDAR_LZ, en el que la primera componente explica el 36,79% de la varianza inicial de los datos, se obtuvieron cargas significativas para la componente actividad iónica, ya que explicaba en gran medida los valores de CE influente y efluente. En esta planta, PC2 (17,58%) se correlacionó con el rendimiento de eliminación de nutrientes de la EDAR, así como con la carga de nutrientes de las aguas residuales efluentes, que cambió significativamente.

En cuanto a la EDAR_SP, el componente PC1 (21,39%) se relacionó inicialmente con la carga orgánica de agua residual afluyente, mientras que PC2 (17,62%) se correlacionó con la demanda de oxígeno efluente, lo que puede concluirse debido a las puntuaciones positivas observadas para este componente.

La interpretación de los componentes principales (PCs) extraídos del conjunto de datos originales suele ser necesaria para analizar exhaustivamente la estructura de los datos. La Tabla 4.1 muestra la matriz de componentes rotada, que es una matriz de las cargas de componentes de cada variable en cada componente principal o factor que puede explicar las relaciones entre las variables originales (parámetros).

Para el agua influente (agua bruta de entrada) de la EDAR_AL, el PC1 estaba saturado principalmente por la DBO y la DQO, seguidas del NT, el SST y el PT. En cambio, en el efluente predominaban el NT, SST y DQO. Estos parámetros caracterizan los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas residuales municipales; el PC2 se vio afectado por la DQO. El PC3 se vio afectado principalmente por la DBO y la DQO; el PC4 se vio afectado por el pH; y el PC5 se vio afectado por el PT y la DQO.

En el caso de la EDAR_MO, el primer componente de los valores influentes presenta un pH elevado y una carga efluente moderada. La segunda componente presenta valores elevados de SST, NT, DBO y PT, lo que se atribuye a la entrada masiva de residuos orgánicos debido al aumento de las actividades biológicas. La PC3 presenta elevadas cargas de CE tanto en el afluyente como en el efluente y elevadas cargas de DQO, un parámetro común utilizado para caracterizar el contenido total de compuestos orgánicos e inorgánicos en el efluente. El cuarto componente presenta cargas elevadas de pH y PT, y el PC5 se vio afectado principalmente por la DBO.

En el caso de la EDAR_LZ, PC1 presenta altas cargas negativas con EC tanto en el influente como en el efluente y cargas positivas con COD en el influente y también PT, NT y DQO en el efluente. PC2 presenta altas cargas de nitratos, fosfatos y también DBO y DQO, principalmente debido a los nutrientes que han pasado por la parte aerobia de un tanque de activación. La PC3 se vio afectada principalmente por el pH. El PC4 se vio afectado por la DBO y el SST. La PC5 de los valores influentes estaba muy cargada de SST y DQO.

En cuanto a la EDAR_SP, el primer componente presenta una elevada carga de pH tanto en el afluente como en el efluente. El PC2 estaba saturado principalmente en el afluente por DBO, DQO, NT, SST y PT. El tercer componente tiene altas cargas de CE en el afluente y también de SST. PC4 tiene altas cargas negativas con DBO en el efluente y cargas positivas con PT y DQO. Por último, PC5 tiene cargas positivas con DQO tanto en el afluente como en el efluente y también con SST en el efluente, que eran de concentraciones bajas y, por tanto, contribuían a los PCs menos importantes.

Computacionalmente, los datos obtenidos han sido analizados mediante ACP para identificar los parámetros dominantes de los procesos que ocurren simultáneamente en las EDARs (principalmente DBO, SST y contaminación por nutrientes) con el objetivo de extraer más información para la optimización de los procesos [189].

4.4 . ENFOQUE DE MODELOS ESTADÍSTICOS

Las técnicas estadísticas multivariantes se aplicaron en este apartado para desarrollar modelos predictivos de los parámetros de calidad de agua a partir de la base de datos de procesos históricos medidos. Considerando como datos de entrenamiento, los parámetros de calidad y cantidad medidos durante marzo de 2019 a enero de 2021, se llevó a cabo el desarrollo de modelos numéricos descriptivos para predecir los ICA de influente y efluente.

Los modelos de predicción de parámetros de calidad se basan en diferentes combinaciones de variables disponibles para las concentraciones de SST, NT, PT y DBO influentes y efluentes. Se utilizaron un total de 10 expresiones numéricas derivadas de los parámetros de calidad del afluente y el efluente considerados anteriormente para identificar los ICA descritos en la **Tabla 4.2**.

4.5. EVALUACIÓN Y VERIFICACIÓN DE CALIDAD DE MODELOS

Las diez expresiones numéricas derivadas de los parámetros de calidad del influente y el efluente se estudiaron para la identificación de calidad. El enfoque se realizó en dos pasos separados.

El primer paso consistió en evaluar el nivel de precisión de los modelos desarrollados en términos de ajuste con los datos de entrenamiento para los años 2019 y 2021 del periodo de estudio. A continuación, se validó la capacidad predictiva de cada modelo seleccionado a partir de los resultados del conjunto de datos que se dividió en datos de entrenamiento y datos de prueba. El enfoque consistió en comparar los valores predichos frente a los medidos para los conjuntos de datos de entrenamiento y de prueba. El coeficiente de determinación (R^2) y el error cuadrático medio (RMSE), que se calculó a partir de la ecuación (7). Estas métricas estándar se utilizaron para evaluar numéricamente la calidad de cada modelo indicando la concentración de los datos en torno a la línea de mejor ajuste entre las concentraciones medidas de los datos de entrenamiento y la precisión con la que se estimaron los datos de prueba. Estos estadísticos representan el grado en que los modelos se ajustan a las concentraciones medidas de los datos de entrenamiento y la precisión con que son capaces de estimar los datos de prueba [190]. Este índice se calculó numéricamente de la siguiente manera:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Previsto_i - Calculado_i)^2}{N}} \quad (7)$$

Donde,

Previstoi = valor del parámetro previsto

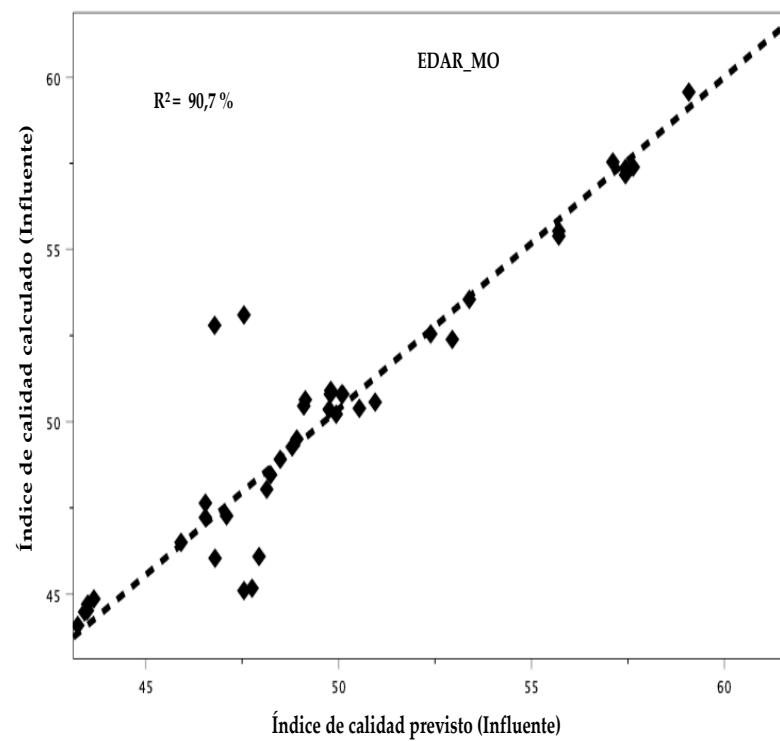
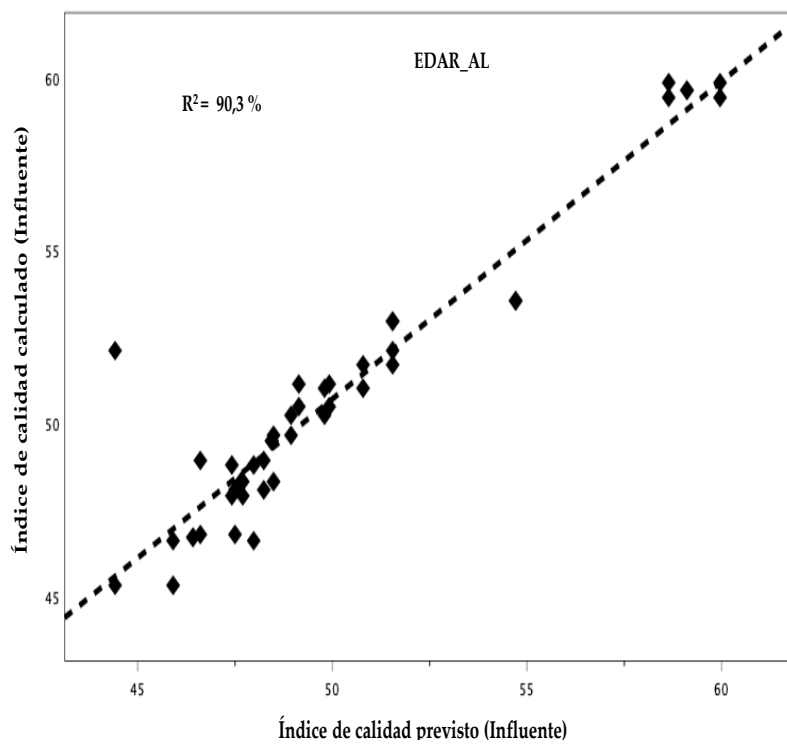
Calculadoi = valor del parámetro previsto

N = número total de muestra

Tabla 4 2. Modelos estadísticos predictivos del índice de calidad de las aguas residuales brutas y tratadas

EDAR	Expresión Numérica	R ² (%)		RMSE	
		Datos			
		Entrenamiento	Entrenamiento	Prueba	
AL	$ICA_i = 70.06 - 0.06TSS_i - 0.8TN_i + 3.6 \times 10^{-5}BOD_i^2 + 4.2 \times 10^{-5}TSS_i^2 + 0.012TN_i^2 - 0.001BOD_i \times TN_i + 0.001TN_i \times TSS_i - 0.001TP_i \times BOD_i$	90,3	2.15	7.06	
	$ICA_e = 72.96 - 0.09TSS_e + 0.99TN_e + 0.36BOD_e^2 + 0.31TSS_e^2 + 0.025TN_e^2 - 0.001BOD_e \times TN_e + 0.001TN_e \times TSS_e - 0.001TP_e \times BOD_e$	90,7	1.20	1.36	
MO	$ICA_i = 60.9 - 0.04TSS_i - 0.9TN_i + 10^{-5}BOD_i^2 + 2.6 \times 10^{-5}TSS_i^2 + 0.02TN_i^2 - 0.0011BOD_i \times TN_i + 0.0011TN_i \times TSS_i - 0.0011TP_i \times BOD_i$	95,2	0.67	2.20	
	$ICA_e = 92.15 - 0.1TSS_e - 0.1TN_e + 0.1BOD_e^2 + 10^{-5}TSS_e^2 + 0.08TN_e^2 - 0.001BOD_e \times TN_e + 0.001TN_e \times TSS_e - 0.001TP_e \times BOD_e$	92,7	0.04	0.17	
LZ	$ICA_i = 58.2 - 0.05TSS_i - 0.7TN_i + 4.1 \times 10^{-5}BOD_i^2 + 3.8 \times 10^{-5}TSS_i^2 + 0.015TN_i^2 - 0.0011BOD_i \times TN_i + 0.0011TN_i \times TSS_i - 0.003TP_i \times BOD_i$	78,2	0.24	3.29	
	$ICA_e = 122.1 - 9TSS_e - 0.3TN_e + 10^{-5}BOD_e^2 + 0.9TSS_e^2 + 0.03TN_e^2 - 10^{-5}BOD_e \times TN_e + 0.002TN_e \times TSS_e - 0.2TP_e \times BOD_e$	90,9	0.05	0.29	
SP	$ICA_i = 66.9 - 0.05TSS_i - 0.8TN_i + 3.7 \times 10^{-5}BOD_i^2 + 4.2 \times 10^{-5}TSS_i^2 + 0.013TN_i^2 - 0.0011BOD_i \times TN_i + 0.0011TN_i \times TSS_i - 0.0011TP_i \times BOD_i$	81,6	0.20	0.68	
	$ICA_e = 93.04 - 0.3TSS_e + 0.3TN_e + 0.1BOD_e^2 + 0.03TSS_e^2 + 0.1TN_e^2 - 0.2BOD_e \times TN_e + 0.2TN_e \times TSS_e + 0.2TP_e \times BOD_e$	97,9	0.01	0.02	
GL*	$ICA_i = 76.01 - 0.06TSS_i - 0.8TN_i + 3.6 \times 10^{-5}BOD_i^2 + 4.2 \times 10^{-5}TSS_i^2 + 0.012TN_i^2 - 0.001BOD_i \times TN_i + 0.001TN_i \times TSS_i - 0.001TP_i \times BOD_i$	81,0	0.84	1.51	
	$ICA_e = 58.82 - 0.1TSS_e + 0.1TN_e + 0.1BOD_e^2 + 0.02TSS_e^2 + 0.22TN_e^2 - 0.1BOD_e \times TN_e + 0.1TN_e \times TSS_e + 0.1TP_e \times BOD_e$	74,3	0.08	0.10	

Una vez analizados los conjuntos de datos del modelo, los resultados confirmaron una elevada precisión, que oscilaba entre el 74,3% y el 97,9%, mientras que el RMSE (error cuadrático medio de las puntuaciones previstas) = 7,06 representaba un valor superior para el modelo ICA del afluente ajustado con el conjunto de datos de prueba.



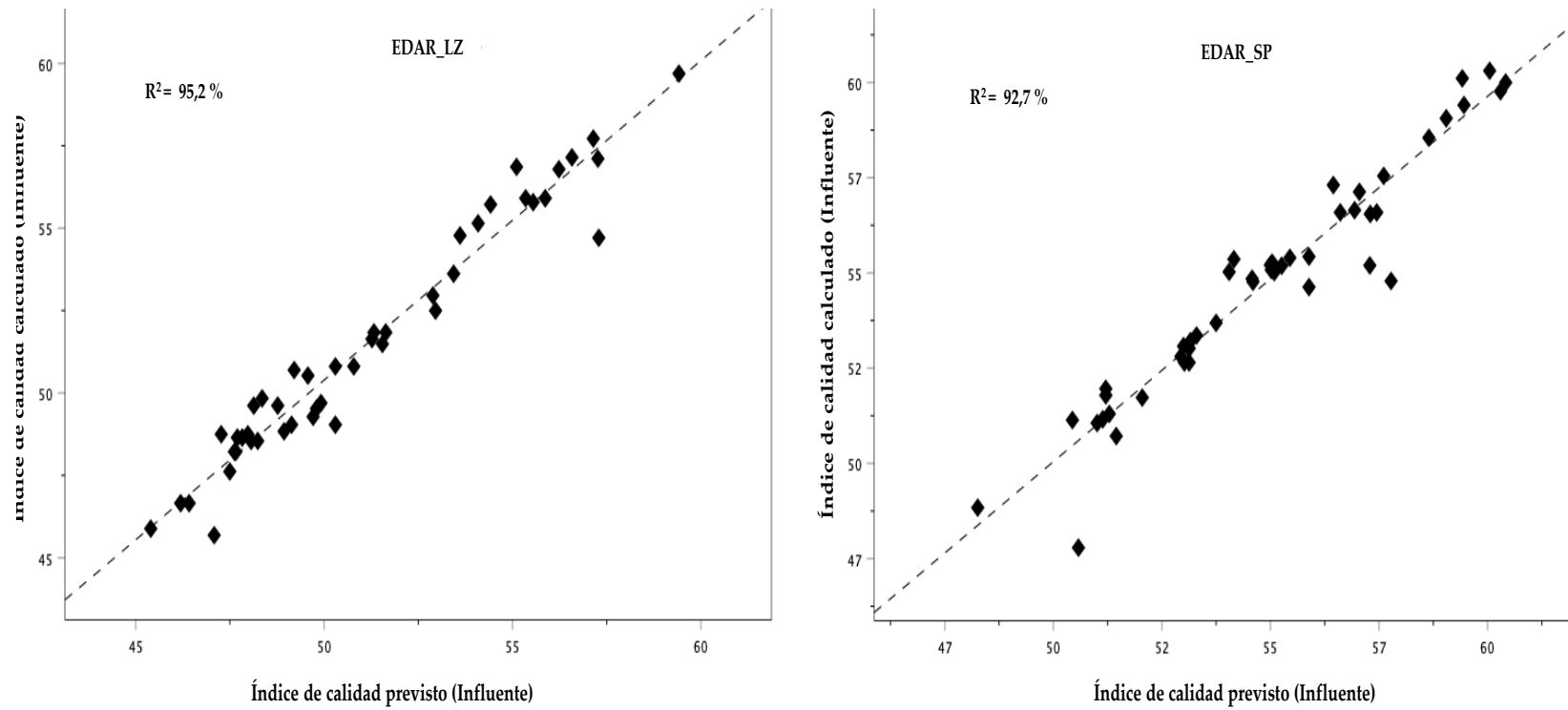
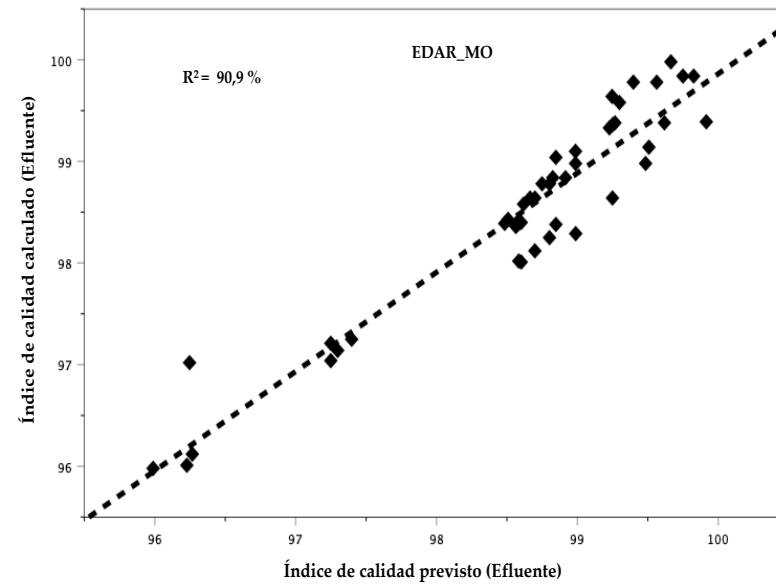
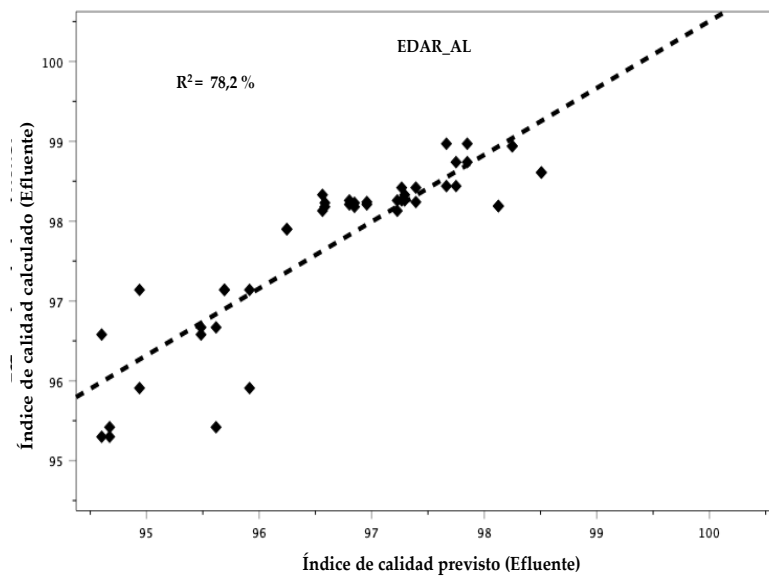


Figura 4 5. Gráficos de dispersión de índices calculados y previstos (i

En un modelo de dispersión con el conjunto de datos de entrenamiento, se observó que el gráfico del coeficiente de determinación mostraba que los puntos de dispersión estaban más agrupados alrededor de la línea de ajuste, lo que sugería que el punto de predicción del modelo ICA del influente estaba más cerca del valor calculado, como se representa tanto en la **Figura 4.5**, como en la **Figura 4.6**. En general, sin embargo, podemos confirmar que existe una alta precisión, lo que sugiere que todos los datos eran adecuados para estos modelos.



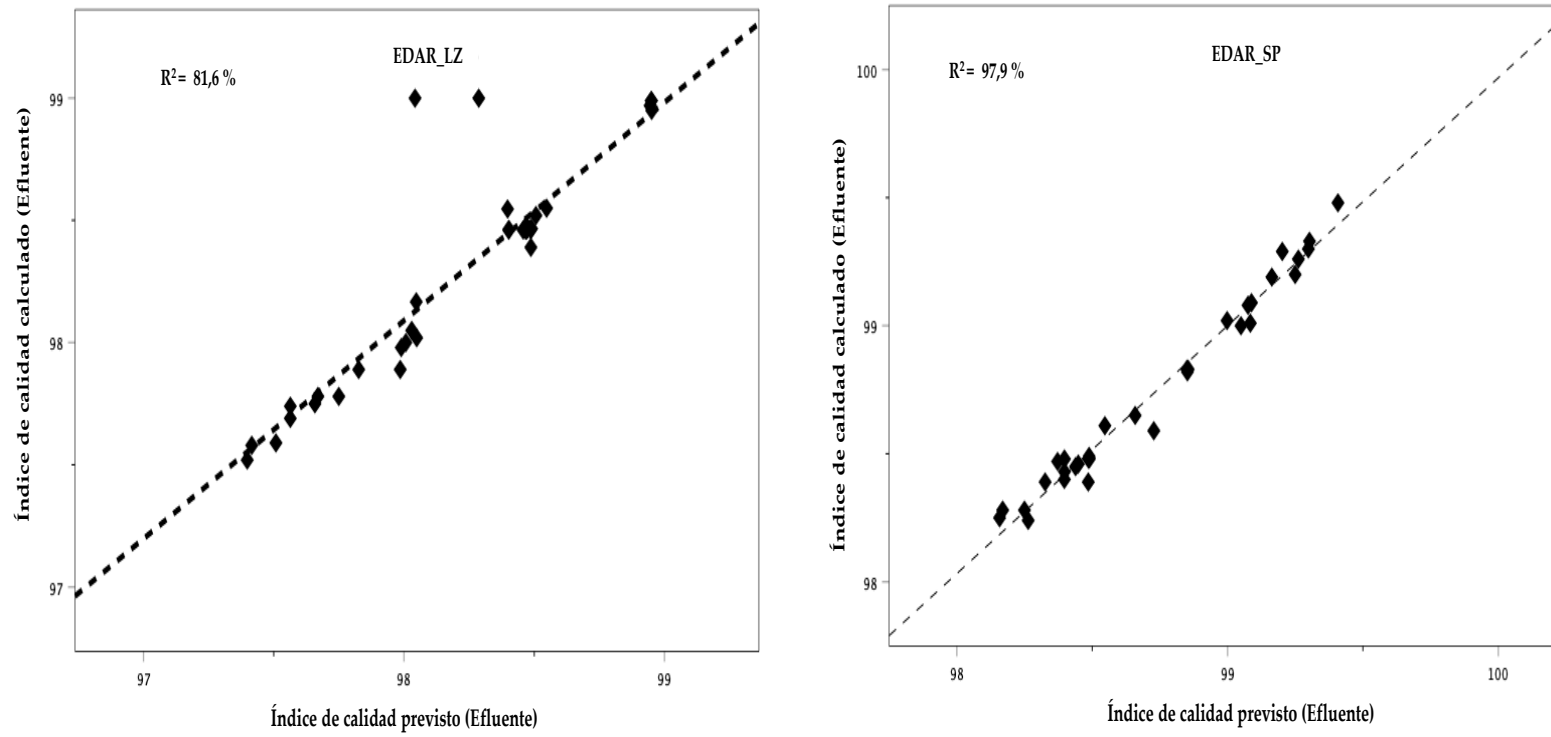


Figura 4.6. Gráficos de dispersión de índices calculados y previstos (e)

Al examinar los gráficos de dispersión, como se muestra en la **Figura 4.7**, de los valores globales calculados y predichos, podemos ver que hay muchos puntos de dispersión bien ajustados y agrupados, lo que indica que todos los datos han sido adecuados para este modelo, que puede servir de referencia para el tratamiento de datos globales, especialmente para grandes cantidades de datos, y proporcionar mejores resultados.

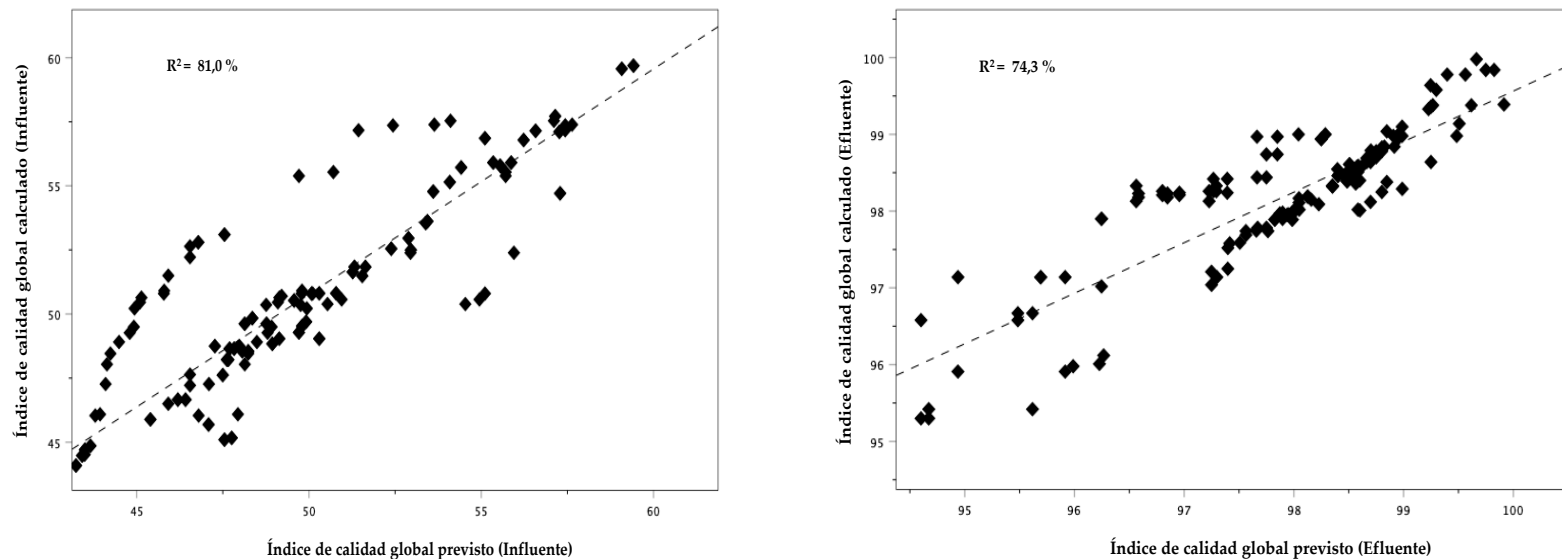


Figura 4.7. Gráficos de dispersión de índices globales calculados y previstos

La **Figura 4.8** muestra que el índice de calidad de agua que entraba en la planta (influyente) se mantenía entre 45 y 60, como cabría esperar de cualquier planta de tratamiento, con una calidad generalmente mala que podría ser peligrosa para el riego de cultivos y otros usos relacionados. En cambio, el índice de calidad de agua tratada (efluente) se situaba regularmente entre 95 y 100, cumpliendo satisfactoriamente las normas para su reutilización o vertido en el arroyo.

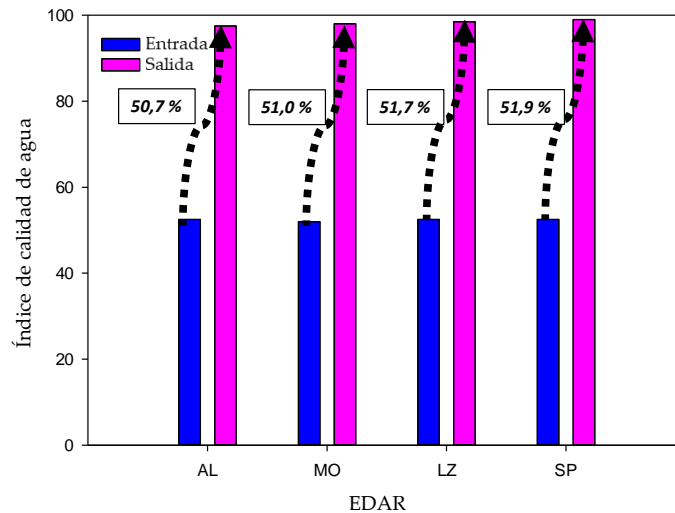


Figura 4 8. Índice de calidad de agua antes y después del tratamiento

Tras los análisis realizados, el proceso de tratamiento dio lugar a una mejora media de la calidad de las aguas residuales del 51,3% en todas las EDAR mencionadas y, de forma sistemática, los resultados confirmaron una sólida mejora, que osciló entre el 50,7% de EDAR_AL y el 50,9% de EDAR_MO y el 51,7% de EDAR_LZ y el 51,9% de EDAR_SP, obteniéndose una excelente calidad de las aguas residuales. La **Figura 4.8** muestra que la variación del índice de calidad de agua (ICA) de los influentes y efluentes no se caracterizó por altibajos significativos. Naturalmente, el valor del ICA del afluente osciló entre 45 y 60, que se clasifica como de mala calidad, frecuentemente amenazada o deteriorada, y sería amenazante o potencialmente perjudicial para un agua receptora.

Tras el tratamiento, el ICA del efluente osciló entre 95 y 100, lo que se clasifica como agua de calidad excelente con escasa amenaza de deterioro podía verterse en aguas receptoras. Así que la calidad de agua mejoró por término medio más de un 51% en los procesos de tratamiento realizados.

4.6. EVALUACIÓN DE DATOS REGISTRADOS (LAB VS SISTEMA)

Los valores de los parámetros generados (Nitrato y Nitrito) por el sistema IoT in situ fueron comparables a los datos de las muestras analizadas en laboratorio que se muestran en la **Figura 4.9**, proporcionando un rendimiento analítico idéntico.

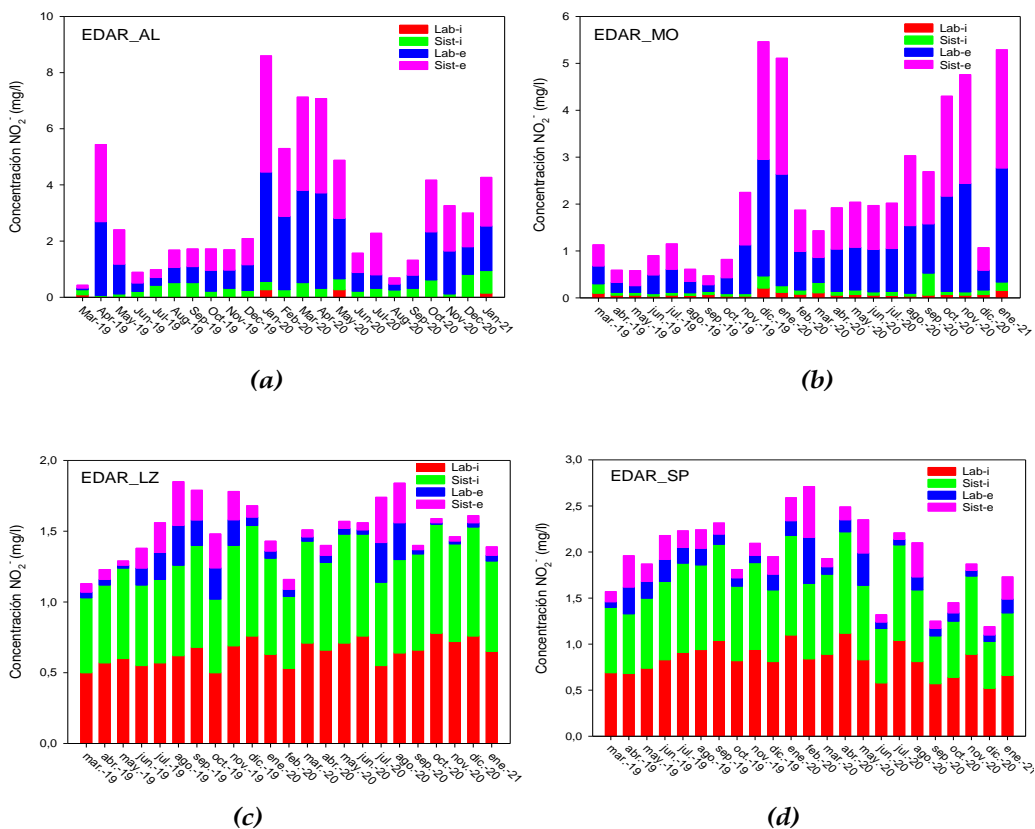


Figura 4.9. Variaciones a largo plazo de nitritos en el influente y el efluente medidos por el sistema IoT y el laboratorio

El nitrito efluente disminuyó ligeramente en las EDAR_LZ y EDAR_SP, pero aumentó en EDAR_AL y EDAR_MO debido probablemente a que el cambio de nitrógeno orgánico a formas amoniacales aún no ha alcanzado su oxidación final (NO_3^-). La representación de cuatro EDAR nitrificantes diferentes determinó una similitud exacta de las concentraciones de nitritos. En ocasiones se observó una ligera sobreestimación de las concentraciones de nitritos en los influentes de las EDAR_LZ y EDAR_SP, debido a su proximidad a terrenos agrícolas cultivables y a una morfología probablemente fluvial, que implica el transporte de nitrógeno en forma de materia orgánica y el resto en forma amoniacal, como se observa en la **Figura 4.9 (c y d)**, En cuanto a la **Figura 4.10**, las concentraciones de nitrato generadas por el sistema del dispositivo muestran unas evoluciones muy similares a las obtenidas en el laboratorio, analizadas tanto en el influente como en el efluente de las 4 EDARs.

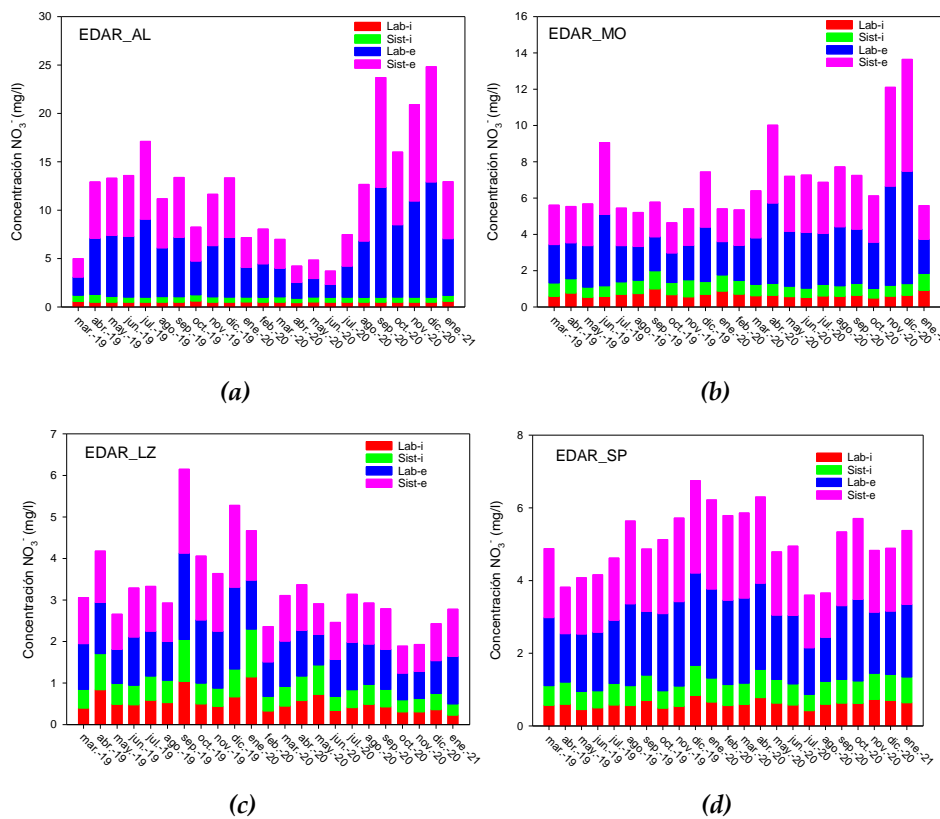


Figura 4 10. Variaciones a largo plazo de nitratos en el influente y el efluente medidos por el sistema IoT y el laboratorio

Tanto en laboratorio como en el sistema IoT, el nitrato muestra la misma tendencia que el nitrito, lo que pone de manifiesto la eficacia de las tecnologías IoT en comparación con la monitorización tradicional en laboratorio de los sistemas de agua, que requiere mucho tiempo y es cara, y la especiación de los analitos puede verse alterada como resultado de reacciones químicas o biológicas dentro de la muestra antes del análisis. En el influente, el nitrato disminuyó, mientras que en el efluente lógicamente aumentó, ya que la mayor parte del nitrógeno se encuentra en su fracción soluble como resultado de los procesos de tratamiento y las conversiones.

Tabla 4 3. Parámetros de validación analítica para el nitrito obtenidos a partir de mediciones del sistema y del laboratorio.

EDAR	Laboratorio				Nitrito			Sistema IoT		
	LOD	LOQ	R ²	RSD	Precisión <i>n</i>	LOD	LOQ	R ²	RSD	Precisión <i>n</i>
AL	0,020	0,050	0,996	4,05	92,8	0,022	0,055	0,995	3,97	92,8
MO	0,027	0,068	0,995	3,78	91,9	0,030	0,075	0,994	4,01	91,9
LZ	0,002	0,005	0,995	5,01	92,4	0,003	0,008	0,995	3,94	92,4
SP	0,006	0,015	0,995	3,28	92,5	0,010	0,025	0,995	3,85	92,5

Las Tablas 4.3 y 4.4 muestran las determinaciones estadísticas obtenidas en el proceso de validación para el nitrito y el nitrato, respectivamente. Se evaluaron parámetros como la sensibilidad, linealidad, repetibilidad y precisión, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ).

Tabla 4 4. Parámetros de validación analítica para el nitrato obtenidos a partir de mediciones del dispositivo y del laboratorio estándar.

EDAR	Laboratorio				Nitrato			Sistema IoT		
	<i>LOD</i>	<i>LOQ</i>	<i>R</i> ²	<i>RSD</i>	<i>Precisión</i> <i>n</i>	<i>LOD</i>	<i>LOQ</i>	<i>R</i> ²	<i>RSD</i>	<i>Precisión</i> <i>n</i>
<i>AL</i>	0,020	0,050	0,996	4,05	92,8	0,022	0,055	0,995	3,97	92,8
<i>MO</i>	0,027	0,068	0,995	3,78	91,9	0,030	0,075	0,994	4,01	91,9
<i>LZ</i>	0,002	0,005	0,995	5,01	92,4	0,003	0,008	0,995	3,94	92,4
<i>SP</i>	0,006	0,015	0,995	3,28	92,5	0,010	0,025	0,995	3,85	92,5

Los resultados revelaron que el método desarrollado tanto en el laboratorio como por el dispositivo IoT muestran los valores de RSD oscilaron entre 2% y 5% de magnitud (< 8%) lo que demuestra que la RSD de este estudio está dentro de los criterios de cumplimiento aceptables. Se obtuvieron amplios rangos lineales dinámicos para nitrito y nitrato, con límites de detección a niveles de ppb. El rendimiento analítico de la cromatografía iónica configurado en el sistema IoT se comparó con el de una cromatografía iónica acreditado por ISO [191]. Estos resultados confirman que el método analítico desarrollado permite detectar y cuantificar mejor tanto el nitrito como el nitrato en matrices de agua.

V – CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

La investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral se centró en el análisis y seguimiento de nitrito y nitrato en aguas residuales dentro de plantas de tratamiento de aguas residuales con el despliegue de un sistema de Internet de las Cosas (IoT) que integra un método analítico de cromatografía iónica novedoso, sensible, rentable y que ahorra tiempo para analizar el contenido de nitrito y nitrato en aguas residuales y requiere un pequeño volumen de muestra, por lo que es adecuado para la determinación simultánea de iones de nitrito y nitrato en aguas residuales. La monitorización en tiempo real ha proporcionado un rendimiento analítico razonable, comparable al de los instrumentos de laboratorio estándar, lo que acelera la recogida de datos sobre la calidad de agua del proceso de tratamiento, ayudando a la toma de decisiones y garantizando el cumplimiento de la normativa.

Los resultados de validación del método, su conformidad con los requisitos normativos y su elevada rentabilidad medioambiental confirman su idoneidad para el análisis y la determinación de nitrito y nitrato en aguas residuales. Este método de diagnóstico basado en la cromatografía iónica presenta una precisión del 98% en la predicción de los parámetros de calidad de las aguas residuales, lo que constituye un resultado excelente, y el escaso uso de disolventes pone de manifiesto su potencial como excelente alternativa para la monitorización in situ con respecto a su finalidad prevista.

Al sistema IoT se le considera pionero en tecnologías de recopilación y requisición de datos de calidad de agua que agregan información espacio-temporal a los datos capturados y almacenados para su posterior visualización y análisis según la frecuencia de trabajo a través de una interfaz de usuario consistente en un servicio web que aprovecha la información almacenada en el sistema para que el usuario reciba valiosa información de calidad de agua en tiempo real para la toma temprana de decisiones.

Este trabajo también aborda la evaluación de la calidad de las aguas residuales mediante técnicas estadísticas, identificando la naturaleza inherente de las características fisicoquímicas de las aguas residuales de cuatro EDARs regionales (SE, España). El análisis multivariante de los datos incluyó la evaluación del rendimiento de las EDARs a escala real, la estimación de los cambios temporales y espaciales en la calidad de agua mediante la introducción del índice de calidad de aguas residuales (ICA), así como la determinación de relaciones importantes entre los parámetros medidos mediante el análisis descriptivo de los datos y el establecimiento de expresiones numéricas para predecir algunos parámetros de calidad significativos.

Durante el desarrollo del ICA, se observó que todos los caudales de efluentes analizados cumplían satisfactoriamente las normas de vertido establecidas, de modo que los índices calculados se situaban entre 95 y 100, lo que indicaba que podían reutilizarse con un alto grado de garantía de calidad. Del análisis de componentes principales (ACP) se extrajeron cinco factores o componentes que representaban entre el 21,39% y el 36,79% de la varianza de los datos. La precisión del modelo global desarrollado osciló entre el 74,3% y el 97,9% , lo que indica que el modelo funciona bien y puede utilizarse para predecir el ICA de otras EDARs en su conjunto. Las diferentes técnicas, metodologías y enfoques, principalmente numéricos, pero también analíticos y experimentales, incorporados en este estudio proporcionan un marco de evaluación completo para el seguimiento del tratamiento de aguas residuales, que también es una contribución al estudio del rendimiento de las EDARs.

Por otro lado, la predicción de la calidad de las aguas residuales, la descripción numérica de la calidad de las aguas con parámetros como SST, NT, PT y DBO mediante expresiones empíricas podría utilizarse como una primera aproximación para la modelización de un proceso de tratamiento de aguas residuales en cualquier EDAR, lo que sin duda contribuirá a minimizar el impacto negativo generado por la reutilización de estos recursos hídricos en zonas agrícolas con escasez de agua. Análogamente, estas herramientas metodológicas pueden contribuir a restablecer, en la medida de lo posible, la cantidad y la calidad de las aguas subterráneas de los acuíferos costeros sobreexplotados y degradados.

VI – LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

VI. LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Esta investigación proporciona información sobre la calidad de agua y el rendimiento de las EDARs, así como información sobre un sistema IoT para el seguimiento a largo plazo de nitratos y nitritos en aguas residuales. Además de proporcionar una base científica para un sistema robusto para el control del rendimiento de cualquier planta de tratamiento de aguas residuales, la metodología descrita en este documento puede proporcionar un método más preciso de predicción de la calidad de agua ambiental mediante el uso de estadísticas multivariantes. Los métodos descritos en este documento pueden ayudar a gestionar eficazmente los periodos de tiempo de control de la calidad de agua reduciendo el número de parámetros de calidad que deben medirse rutinariamente y controlando el muestreo y las mediciones en tiempo real para permitir al usuario tomar decisiones tempranas.

Este estudio será de interés para la comunidad investigadora en el ámbito de la monitorización inteligente de las aguas, pero también será de gran interés para profundizar en la investigación del problema de la contaminación por nutrientes en su origen, probablemente atribuido a la excesiva aplicación de fertilizantes en terrenos agrícolas y explotaciones ganaderas que afecta a todo el litoral mediterráneo. Aunque el origen de un agua residual es un aspecto determinante de gran parte de sus características fisicoquímicas y biológicas y de sus posibles efectos sobre el medio receptor.

Entre las futuras líneas de trabajo, será interesante profundizar en el diseño óptimo del sistema inteligente de monitorización de la calidad de agua para ingenieros que desarrollen aplicaciones para entornos inteligentes, con la aplicación de una óptima tecnología de sensores vinculada a servidores IoT seguros y fiables para mitigar posibles brechas de seguridad

VII - REFERENCIAS



VII. REFERENCIAS

1. UNESCO. 2012. Managing water under uncertainty and risk: The United Nations world water development report 4, Luxembourg: UNESC.
2. Forslund, A.; Malm Renöfält, B.; Barchiesi, S.; Cross, K.; Davidson, S.; Ferrel, T.; Korsgaard, L.; Krchnak, K.; McClain, M.; Meijer, K.; Smith, M. 2009. Securing water for ecosystems and human well-being: the importance of environmental flows. Swedish Water House Report 24.
3. Alengebawy, A.; Abdelkhalek, S.T.; Qureshi, S.R.; Wang, M.Q. 2021. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics*. 25, 9, 42.
4. United Nations World Water Assessment Program (
5. WWAP). 2021. The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water. UNESCO, Paris (France). Available at: unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375724.
6. EU Action Plan: 'Towards Zero Pollution for Air, Water & Soil. 2021. Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions empty. Pathway to a healthy planet for all. <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:52021DC0400&from=EN>.
7. Tzanakakis, V.A.; Paranychianakis, N.V.; Angelakis, A.N. 2020. Water Supply and Water Scarcity. *Water*, 12, 2347. <https://doi.org/10.3390/w12092347>.
8. UNESCO. 2020. What is a biosphere reserve? <https://en.unesco.org/biosphere> (Accessed 24 April 2020).
9. International Water Management Institute (IWMI). 2006. Insights from the Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture. International Water Management Institute, Colombo, Sri Lanka.
10. Kundzewicz, Z.W.; Mata, L.J.; Arnell, N.W.; Doll, P.; Kabat, P.; Jiménez, B.; Miller, K.A.; Oki, T.; Sen, Z.; Shiklomanov, I.A. 2007. Freshwater resources and their management. *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation & Vulnerability*. In: Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change, Parry, M.L.; Canziani, O.F.; Palutikof, J.P.; van der Linden, P.J.; Hanson, C.E. Eds., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 173-210.

11. United Nations Development Program (UNDP). 2006. Human Development Report 2006 – Beyond Scarcity: Power, Poverty and the Global Water Crisis. New York: United Nations Development Program.

12. UN- Water. 2021. Summary Progress Update 2021 – SDG 6 – water and sanitation for all. Version: July 2021. Geneva, Switzerland. www.unwater.org/app/uploads/2021/12/SDG-6-Summary-Progress-Update-2021_Version-July-2021a.pdf.

13. IPCC, 2018. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 601- 616.

14. IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391 pp.

15. Neukom, R., Steiger, N., Gómez-Navarro, J.J. et al. 2019. No evidence for globally coherent warm and cold periods over the preindustrial Common Era. *Nature* 571, 550–554.

16. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Avery, M. Tignor, and H.L. Miller (Eds.). 2007. Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, and New York, NY, USA.

17. Friedlingstein, P., R.A. Houghton, G. Marland, J. Hackler, T.A. Boden, T.J. Conway, J.G. Canadell, M.R. Raupach, P. Ciais, and C. Le Quere. 2010: "Update on CO₂ emissions." *Nature Geoscience*. Vol 3, 811-810.
18. Siddiqua, A.; Hahladakis, J. N.; Al-Attiya, W. A. K. A. 2022. An overview of the environmental pollution and health effects associated with waste landfilling and open dumping. *Environ Sci Pollut Res Int*, 29 (39), 58514–58536. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21578-z>
19. Al-Taani, A.; Nazzal, Y.; Howari, F.; Iqbal, J.; Bou-Orm, N.; Xavier, C.M.; Bărbulescu, A.; Sharma, M.; Dumitriu, C.S. 2021. Contamination assessment of heavy metals in soil, Liwa area, UAE. *Toxics*. 9, 53.
20. Mihăilescu, M.; Negrea, A.; Ciopec, M.; Negrea, P.; Duteanu, N.; Grozav, I.; Svera, P.; Vancea, C.; Bărbulescu, A.; Dumitriu, C.S. 2021. Full factorial design for gold recovery from industrial solutions. *Toxics*. 9, 111.
21. Nazzal, Y.H.; Bărbulescu, A.; Howari, F.; Al-Taani, A.A.; Iqbal, J.; Xavier, C.M.; Sharma, M. Dumitriu, C.S, . 2021. Assessment of metals concentrations in soils of Abu Dhabi Emirate using pollution indices and multivariate statistics. *Toxics*. 9, 95.
22. Pisciotta, J.M.; Rath, D.F.; Stanek, P.A.; Flanery, D.M.; Harwood, V.J. 2002. Marine bacteria cause false-positive results in the colilert-18 rapid identification test for escherichia coli in florida waters. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 539–544.
23. Seo, M.; Lee, H.; Kim, Y. 2019. Relationship between coliform bacteria and water quality factors at weir stations in the Nakdong River, South Korea. *Water*. 11, 1171.
24. Aonofriesei, F.; Bărbulescu, A.; Dumitriu, C.-S. 2021. Statistical analysis of morphological parameters of microbial aggregates in the activated sludge from a wastewater treatment plant for improving its performances. *Rom. J. Phys.* 66, 809.
25. Vadde, K.K.; Jianjun, W.; Long, C.; Tianma, Y.; Alan, J.; Raju, S. 2017. Assessment of water quality and identification of pollution risk locations in Tiaoxi River (Taihu watershed), China. *Water*. 10, 183.

26. Xu, H.; Paerl, H.W.; Qin, B.; Zhu, G.; Gao, G. 2010. Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China. *Limnol. Oceanogr.* 55, 420–432.
27. Gupta, S.; Gupta, S.K. 2021. A critical review on water quality index tool: Genesis, evolution and future directions. *Ecol. Inform.* 63, 101299.
28. Bărbulescu, A. 2020. Assessing groundwater vulnerability: DRASTIC and DRASTIC-like methods: A review. *Water.* 12, 1356.
29. Bărbulescu, A.; Dumitriu, C.S. 2021. Assessing the water quality by statistical methods. *Water.* 13, 1026.
30. Avella, A.C.; Görner, T.; Yvon, J.; Chappe, P.; Guinot-Thomas, P.; De Donato, P. 2011. A combined approach for a better understanding of wastewater treatment plants operation: Statistical analysis of monitoring database and sludge and sludge physico-chemical characterization. *Water Res.* 45, 981–992.
31. Lefkir, A.; Maachou, R.; Bermad, A.; Khouider, A. 2016. Factorization of physico chemical parameters of activated sludge process using the Componente Principal analysis. *Desalination Water Treat.* 57, 20292–20297.
32. EU Water Framework Directive (DMA). 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. OJEC. L327, 1-69. <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060&from=en> .
33. European Community. Directive 2006/118/EEC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. *Off. J. Eur. Commun.* 2006, 372, 19–31.
34. European Environment Agency. 2015. SOER- 2015. The European environment- state and outlook 2015. <https://www.eea.europa.eu/soer>
35. European Environment Agency. 2018. Pressures and Impact Available <https://www.eea.europa.eu/themes/water/european-waters/water-quality-and-water-assessment/water-assessments/pressures-and-impacts-of-water-bodies>.
36. Navarro, S.; Vela, N.; Navarro, G. 2007. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils *Spanish Journal of Agricultural Research.* 5, 357-375.

37. Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J.C.; García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 123, 247-260.
38. United Nations. 2014. International decade for action 2005-2015, <http://www.un.org/waterforlifedecade/quality.shtml>.
39. Parida, V.K.; Saidulu, D.; Majumder, A.; Srivastava, A.; Gupta, B.; Gupta, A.K. 2021. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>.
40. Nguyen, T.T.; Rembert, K.; Conboy, J.C.. 2009. Label-Free Detection of Drug- Membrane Association using Ultraviolet-Visible Sum-Frequency Generation, *J. Am. Chem. Soc.* 4, 131, 1401–1403.
41. Cooper, K. 1991. Effects of pesticides on wildlife, En: Handbook of pesticide toxicology. Vol. I. General principles. Hayes Jr W. J. y Laws Jr E. R. Eds., Academic Press, Inc., New York, 463-496.
42. Bear, J.; Cheng, A. 2010. Modeling groundwater flow and contaminant transport. Springer. New York, USA.
43. Albanis, T.A.; Hela, D.G.; Sakellarides, T.M.; Konstantinou, I.K. 1998. Monitoring of pesticides residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disk and gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 823, 59-71.
44. Huntscha, S.; Singer, H.; Canonica, S.; Schwarzenbach, R.P.; Fennert, K. 2008. Input dynamics and fate in surface water of the herbicide metolachlor and of its highly mobile transformation product metolachlor. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5507-5513.
45. Tuncel, S.G.; Oztas, N.B.; Erduran, M.S. 2008. Air and groundwater pollution in an agricultural region of the Turkish Mediterranean coast. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 58, 1240-1249.
46. Denver, J.M.; Tesoriero, A.J.; Barbaro, J.R. 2009. Trends and transformation of nutrients and pesticides in a coastal plain aquifer system, United States. *J. Environ. Qual.* 39, 154-167.

47. Baris, R.D.; Cohen, S.Z.; Barnes, N.L.; Lam, J.; Ma, Q. 2010. Quantitative analysis of over 20 years of golf course monitoring studies. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29, 1224-1236.
48. Fava, L.; Orrù, M.A.; Scardala, S.; Alonzo, E.; Fardella, M.; Strumia, C.; Martinelli, A.; Finocchiaro, S.; Previtera, M.; Franchi, A.; Cala, P.; Dovis, M.; Bártoli, D.; Sartori, G.; Brogna, L.; Funari, E. 2010. Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. *Ann. Ist. Super. Sanita*, 46, 309-316.
49. Frische, K.; Schwarzbauer, J.; Ricking, M. 2010. Structural diversity of organochlorine compounds in groundwater affected by an industrial point source. *Chemosphere*, 81, 500-508.
50. Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141-4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
51. Rout, P.R.; Zhang, T.C.; Bhunia, P.; Surampalli, R.Y. 2021. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 753, 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
52. Soto-Verjel, J.; Maturana, A.Y.; Villamizar, S.E. 2022. Advanced catalytic oxidation coupled to biological systems to treat pesticide contaminated water: A review on technological trends and future challenges. *Water Sci. Technol.* 85, 1263-1294. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.642>
53. Ribeiro, A.R.; Nunes, O.C.; Pereira, M.F.R.; Silva, A.M.T. 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 75, 33-51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
54. Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Res.* 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

55. Vasilachi, I.C.; Asiminicesei, D.M.; Fertu, D.I.; Gavrilesco, M. 2021. Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal. *Water*. 13, 181.
56. Tom, A.P., Jayakumar, J.S., Biju, M., Somarajan, J., Ibrahim, M.A. 2021. Aquaculture wastewater treatment technologies and their sustainability: a review, *Energy Nexus* 4. 100022.
57. Lata, S. 2021. Sustainable and eco-friendly approach for controlling industrial wastewater quality imparting succour in water-energy nexus system, *Energy Nexus* 3, 100020.
58. Delanka-Pedige, H.M.; Munasinghe-Arachchige, S.P.; Abeysiriwardana-Arachchige, I.S.; Nirmalakhandan, N. Wastewater infrastructure for sustainable cities: Assessment based on UN sustainable development goals (SDGs). *Int. J. Sustain.* 2021, 28, 203–209.
59. Aldaya, M.M., Custodio, E., Llamas, R., Fernández, M.F., García, J., Ródenas, M.A. An academic analysis with recommendations for water management and planning at the basin scale: A review of water planning in the Segura River Basin. *Sci. Total Environ.* 2019, 662, 755–768.
60. Velasco-Muñoz, J.F.; Aznar-Sánchez, J.A.; Batlles-de-laFuente, A.; Fidelibus, M.D. Rainwater Harvesting for Agricultural Irrigation: An Analysis of Global Research. *Water* 2019, 11, 1320.
61. Morote, Á.-F.; Olcina, J.; Hernández, M. The Use of Non-Conventional Water Resources as a Means of Adaptation to Drought and Climate Change in Semi-Arid Regions: South-Eastern Spain. *Water* 2019, 11, 93.
62. Iglesias-Esteban, R. 2016. La reutilización de efluentes depurados en España: Retrospectiva, desarrollo del marco normativo, estudio de las tecnologías de regeneración frente a los biorreactores de membrana y sus costes en función del uso. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
63. Melgarejo-Moreno, J. Efectos ambientales y económicos de la reutilización de agua en España. *CLM Econ.* 2009, 15, 245–270.
64. Englande AJ Jr., Krenkel P, Shamas J. 2015. Wastewater Treatment & Water Reclamation. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 2; B978-0-12-409548-9.09508-7].

65. Eom H, Park C. 2021. Investigation of characteristics of effluent DON derived from conventional activated sludge (CAS) and predenitrification biological removal (BNR): In terms of proteins and humic substances. *Environ Res.*196:110912.
66. Thakur, I. S., & Medhi, K. (2019). Nitrification and denitrification processes for mitigation of nitrous oxide from wastewater treatment plants for biovalorization: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 282, 502-513.
67. Molina-Giménez, A.; Melgarejo-Moreno, J. Water policy in Spain: Seeking a balance between transfers, desalination and wastewater reuse. *Int. J. Water Resour. Dev.* 2015, 32, 781–798.
68. Jodar-Abellan, A., Fernández-Aracil, P., Melgarejo-Moreno, J. 2019. Assessing Water Shortage through a Balance Model among Transfers, Groundwater, Desalination, Wastewater Reuse, and Water Demands (SE Spain). *Water*, 11, 1009.
69. Bolognesi, T. 2018. *Modernization and Urban Water Governance: Organizational Change and Sustainability in Europe*; Palgrave Macmillan: London, UK, p. 446. ISBN 978-1-137-59254-5.
70. Ferguson, B.C.; Frantzeskaki, N.; Brown, R.R. 2013. A strategic program for transitioning to a Water Sensitive City. *Landsc. Urban Plan.* 117, 32–45.
71. Hoekstra, A.Y., Buurman, J., van Ginkel, K.C.H. 2018. Urban water security: A review. *Environ. Res. Lett.* 13, 053002.
72. Marques, R.C., da Cruz, N.F., Pires, J. 2015. Measuring the sustainability of urban water services. *Environ. Sci. Policy*, 54, 142–151.
73. Noiva, K.; Fernández, J.E.; Wescoat, J.L. 2016. Cluster analysis of urban water supply and demand: Toward large-scale comparative sustainability planning. *Sustain. Cities Soc.* 27, 484–496.
74. Khan, M.M., Siddiqi, S.A., Farooque, A.A., Iqbal, Q., Shahid, S.A., Akram, M.T., Rahman, S., Al-Busaidi, W., Khan, I. 2022. Towards Sustainable Application of Wastewater in Agriculture: A Review on Reusability and Risk Assessment. *Agronomy*. 12, 1397. <https://doi.org/10.3390/agronomy12061397>

75. Kalavrouziotis, I.K.; Arambatzis, C.; Kalfountzos, D.; Varnavas, S.P. Wastewater Reuse Planning in Agriculture: The Case of Aitolokarnania, Western Greece. *Water* 2011, 3, 988–1004.
76. Prats-Rico, D. 2016. Reuse of Purified Regenerated Water Worldwide: Analyzes and Projections. *Water Landsc* 8, 10–21.
77. Directive 2008/105/EEC. 2008. Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy, Amending and Subsequently Repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and Amending Directive 2000/60/EEC, European Parliament and the Council of the European Union.
78. Zhang, J.; Shao, Y.; Wang, H.; Liu, G.; Qi, L.; Xu, X.; Liu, S. 2021. Current operation state of wastewater treatment plants in urban China. *Environ. Res.* 195, 110843.
79. Bagherzadeh, F.; Mehrani, M.-J.; Basirifard, M.; Roostaei, J. 2021. Comparative study on total nitrogen prediction in wastewater treatment plant and effect of various feature selection methods on machine learning algorithms performance. *J. Water Process Eng.* 41, 102033.
80. Sutadian, A.D., Muttill, N., Yilmaz, A.G., Perera, B.J.C. 2016. Development of river water quality indices – a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188 (1), 58.
81. Horton, R.K. 1965. An index number system for rating water quality. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 37(3), 300–306.
82. Brown, R.M., McClelland, N.I., Deininger, R.A., & Tozer, R.G. 1970. A Water Quality Index: Do We Dare? *Water Sewage Works*, 117(10), 339–343.
83. Abbasi, T., Abbasi, S.A. 2012. *Water Quality Indices*. Elsevier, p 362. Amsterdam, The Netherlands. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-54304-2.00001-4>
84. Lumb, A., Sharma, T.C., Bibeault, J.-F. 2011. A Review of Genesis and Evolution of Water Quality Index (WQI) and Some Future Directions. *Water Quality, Exposure and Health*, 3(1), 11–24.
85. Ibrahim, M. 2018. Evaluation of groundwater quality suitability for drinking purpose using water quality index approach in Yarmouk basin , Jordan. *Jordanian Journal of Engineering and Chemical Industries*, 1 (2), 84–92.

86. Bordalo, A.A.; Teixeira, R.; Wiebe, W.J. 2006. A water quality index applied to an international shared river basin: the case of the Douro River. *Environ. Manag.* 38 (6), 910- 920.
87. Vijayan, G.; Saravanane, R.; Sundararajan, T. 2016. Wastewater Quality Index–A Tool for Categorization of the Wastewater and Its Influence on the Performance of Sequencing Batch Reactor. *Int. J. Environ. Eng. Manag.* 7, 69–88.
88. Bharti, N.; Katyal, D. 2011. Water quality indices used for surface water vulnerability assessment. *Int. J. Environ. Sci.* 2 (1), 154.
89. Ebrahimi, M.; Gerber, E. L.; Rockaway, T. D. 2017. Temporal performance assessment of wastewater treatment plants by using multivariate statistical analysis. *J Environ Manage*, 193, 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.027>.
90. Asadi, S.; Vuppala, P.; Reddy, M.A. 2007. Remote sensing and GIS techniques for evaluation of groundwater quality in municipal corporation of Hyderabad (Zone-V), India. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 4 (1), 45-52.
91. CCME. 2001. Canadian water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water Quality Index. Canadian environmental quality guideline, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
92. Lumb, A.; Halliwell, D.; Sharma, T. 2006. Application of CCME Water Quality Index to monitor water quality: a case study of the Mackenzie River basin, Canada. *Environ. Monit. Assess.* 113 (1-3), 411-429.
93. Wu, E.M.Y., Kuo, S.L., 2012. Applying a multivariate statistical analysis model to evaluate the water quality of a watershed. *Water Environ. Res.* 84 (12), 2075–2085.
94. Abdi, H.; Williams, L. J. 2010. Componente Principal Analysis. *WIREs Comp. Stat.* 2, 433–459.
95. Bro, R.; Smilde, A.K. 2014. Componente Principal analysis. *Anal. Methods* 6, 2812–2831.
96. Mackiewicz, A.; Ratajczak, W. 1993. Componente Principals analysis (ACP). *Comput. Geosci.* 19, 303-342.

97. Khambete, A.; Christian, R. 2014. Statistical analysis to identify the main parameters to effecting ICA of sewage treatment plant and predicting DBO. *Int. J. Res. Eng. Technol. (IJRET)* 3 (01), 186-195.
98. Lebart, L.; Morineau, A.; Fénelon, J.-P. 1979. *Traitement des données statistiques (méthodes et programmes)*.
99. Alberto, W.D.; del Pilar, D. a. M. a.; Valeria, A. M. a.; Fabiana, P.S.; Cecilia, H.A.; de los Angeles, B. M. a. 2001. Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: suquia river basin (Cordoba-Argentina). *Water Res.* 35 (12), 2881-2894.
100. Mouhtady, O.; Obeid, E.; Abu-Samha, M.; Younes, K.; Murshid, N. 2022. Evaluation of the Adsorption Efficiency of Graphene Oxide Hydrogels in Wastewater Dye Removal: Application of Componente Principal Analysis. *Gels.* 8, 447.
101. Cui, F.; Kim, M.; Park, C.; Kim, D.; Mo, K.; Kim, M. 2021. Application of Componente Principal analysis (ACP) to the assessment of parameter correlations in the partial-nitrification process using aerobic granular sludge. *J. Environ. Manag.* 288, 112408.
102. Lee, D.S., Vanrolleghem, P.A. 2004. Adaptive consensus Componente Principal analysis for on-line batch process monitoring. *Environ. Monit. Assess.* 92 (1-3), 119-135.
103. Lee, D.S.; Lee, M.W.; Woo, S.H.; Kim, Y.-J.; Park, J.M. 2006. Multivariate online monitoring of a full-scale biological anaerobic filter process using kernel-based algorithms. *Industrial Eng. Chem. Res.* 45 (12), 4335-4344.
104. Jolliffe, I.T.; Cadima, J. 2016. Componente Principal analysis: a review and recent developments. *Philos. Trans. R. Soc. A* 374, 20150202.
105. Kaiser, H.F. 1958. The varimax criteria for analytical rotation in factor analysis. *Psychometrika* 1958, 23, 187-200. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02289233>
106. Cloutier, V.; Lefebvre, R.; Therrien, R.; Savard, M.M. 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J. Hydrol.* 353, 294-313. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>.

107. Ouyang, Y. 2005. Evaluation of river water quality monitoring stations by Componente Principal analysis. *Water Res.* 39 (12), 2621-2635.
108. James, G.; Witten, D.; Hastie, T.; Tibshirani, R. 2013. *An Introduction to Statistical Learning*. PDF. 1st ed. Springer Texts in Statistics. New York, NY: Springer.
109. Gang, A., Raja, H., Bajwa, W.U. 2019. Fast and communication-efficient distributed ACP, in Proc. 2019 IEEE International Conf. Acoustics, Speech and Signal Process. (ICASSP), pp. 7450–7454.
110. Johnstone, I.M., Titterton, D.M. 2009. Statistical challenges of high-dimensional data. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 367, 4237–4253.
111. Qasaimeh, A., Al-Ghazawi, Z. 2020. Regression modeling for rapid prediction of wastewater DBO. *Desalin. Water Treat.* 201, 165–172.
112. Gallagher, N.B.; Wise, B.M.; Butler, S.W.; White, D.D.; Barna, G.G. 1997. Development and Benchmarking of Multivariate Statistical Process Control Tools for a Semiconductor Etch Process: Improving Robustness through Model Updating. *IFAC Symp. Ser.* 30, 79–84.
113. Bayo, J., Lopez-Castellanos, J. 2016. Principal factor and hierarchical cluster analyses for the performance assessment of an urban wastewater treatment plant in the Southeast of Spain. *Chemosphere.* 155, 152–162.
114. Costa, J., Alves, M., Ferreira, E. 2009. Componente Principal analysis and quantitative image analysis to predict effects of toxics in anaerobic granular sludge. *Bioresour. Technol.* 100, 1180–1185.
115. Durmusoglu, E., Yilmaz, C. 2006. Evaluation and temporal variation of raw and pretreated leachate quality from an active solid waste landfill. *Water. Air. Soil Pollut.* 171, 359–382.
116. Goode, C., LeRoy, J., Allen, D. 2007. Multivariate statistical analysis of a high rate biofilm process treating kraft mill bleach plant effluent. *Water Sci. Technol.* 55, 47–55.
117. Platikanov, S., Rodriguez-Mozaz, S., Huerta, B., Barcelo, D., Cros, J., Batle, M., Poch, G., Tauler, R. 2014. Chemometrics quality assessment of wastewater treatment plant effluents using physicochemical parameters and UV absorption measurements. *J. Environ. Manag.* 140, 33–44.

118. Sun, Y., Chen, Z., Wu, G., Wu, Q., Zhang, F., Niu, Z., Hu, H.-Y. 2016. Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: Implications for resources utilization and management. *J. Clean. Prod.* 131, 1–9.
119. Wallace, J., Champagne, P., Hall, G. 2016. Multivariate statistical analysis of water chemistry conditions in three wastewater stabilization ponds with algae blooms and pH fluctuations. *Water Res.* 96, 155–165.
120. Murray, E.; Roche, P.; Briet, M.; Moore, B.; Morrin, A.; Diamond, D.; Paull, B. 2020. Fully automated, low- cost ion chromatography system for in-situ analysis of nitrite and nitrate in natural waters. *Talanta*, 216. 120955.
121. Li, Y., Dvořák, M., Nesterenko, P.N., Stanley, R., Nuchtavorn, N., Krčmová, L.K., Aufartová, J., Macka, M. 2015. Miniaturised medium pressure capillary liquid chromatography system flexible open platform design using off-the-shelf microfluidic components, *Anal. Chim. Acta* 896, 166–176.
122. Mark, D., Haeberle, S., Roth, G., von Stetten, F., Zengerle, R. 2010. Microfluidic lab-on-a- chip platforms: requirements, characteristics and applications, *Chem. Soc. Rev.* 39, 1153–1182.
123. Ahmed, U., Mumtaz, R., Anwar, H., Mumtaz, S., Qamar, A.M. 2020. Water quality monitoring: From conventional to emerging technologies. *Water Sci. Technol. Water Supply.* 20, 28– 45.
124. Adu-Manu, K.S., Tapparello, C., Heinzelman, W., Katsriku, F.A., Abdulai, J.D. 2017. Water quality monitoring using wireless sensor networks: Current trends and future research directions. *ACM Trans. Sens. Netw.* 13, 1– 41.
125. Banna, M.H., Imran, S., Francisque, A., Najjaran, H., Sadiq, R., Rodriguez, M., Hoorfar, M. 2014. Online drinking water quality monitoring: Review on available and emerging technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 1370–1421.
126. Damor, P. ; Sharma, K. 2017. IoT based Water Monitoring System: A Review. *Int. J. Adv. Eng. Res. Dev.* 4, 1– 6.
127. Castellet, L., Molinos-Senante, M. 2016. Efficiency assessment of wastewater treatment plants: A data envelopment analysis approach integrating technical, economic, and environmental issues. *J. Environ. Manage.* 167, 160–166.

128. Sarni, W., White, C., Webb, R., Cross, K., Glotzbach, R. 2019. Digital Water: Industry Leaders Chart the Transformation Journey. International Water Association and Xylem Inc.
129. Justino, C.I.L., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P. 2017. Recent progress in biosensors for environmental monitoring: A review. *Sensors*. 17, 2918.
130. Borgia, E. 2014. The internet of things vision: Key features, applications and open issues. *Comput. Commun.* 54, 1– 31.
131. Dong, J., Wang, G., Yan, H., Xu, J., Zhang, X. 2015. A survey of smart water quality monitoring system. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 4893– 4906.
132. Geetha, S., Gouthami, S. 2016. Internet of things enabled real time water quality monitoring system. *Smart Water*. 2, 1–19.
133. Schwarz, J, Kaden, H, Pausch, G. 2000. Development of miniaturized potentiometric nitrate and ammonium selective electrodes for applications in water monitoring. *Fresenius J Anal Chem.* 367(4), 396- 398.
134. Bourgeois, W., Romain, A.C., Nicolas, J., Stuetz, R.M. 2003. The use of sensor arrays for environmental monitoring: Interests and limitations. *J. Environ. Monit.* 5, 852.
135. Hierlemann, A., Weimar, U., Kraus, G., Schweizer-Berberich, M., Göpel, W. 1995. Polymer-based sensor arrays and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment. *Sens. Actuators B Chem.* 26, 126–134.
136. Martínez, R., Vela, N., El Aatik, A., Murray, E., Roche, P., Navarro, J.M. 2020. On the use of an IoT integrated system for water quality monitoring and management in wastewater treatment plants *Water*. 12, 1096.
137. Elkin, K.R. 2014. Portable, fully autonomous, ion chromatography system for on-site analyses. *J Chromatogr A.* 1352, 38- 45.
138. Xianbao, X., Zhuangzhuang, B., Tan, W. 2022. Portable device for on-site detection of ammonia nitrogen, *Information Processing in Agriculture.* 9, 4, 475-484. <https://doi.org/10.1016/j.inpa.2022.07.003>.
139. Mukta, M., Islam, S., Barman, S.D., Reza, A.W., Hossain Khan, M.S. 2019. IoT based smart water quality monitoring system. *Proceedings of the IEEE 4th*

International Conference on Computer and Communication Systems (ICCCS). 669- 673.

140. Zulkifli, C.Z., Garfan, S., Talal, M., Alamoodi, A.H., Alamleh, A., Ahmaro, I.Y.Y., Sulaiman, S., Ibrahim, A.B., Zaidan, B.B., Ismail, A.R.b., Albahri, O.S., Albahri, A.S., Soon, C.F., Harun, N.H., Chiang, H.H. 2022. IoT-Based Water Monitoring Systems: A Systematic Review. *Water*. 14, 3621

141. U.S. EPA, Method 300.0. 1998. Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography, Cincinnati: Environmental Protection Agency, 1993.

142. Jackson, P.E. 2006. *Encyclopaedia of Analytical Chemistry: Ion Chromatography in Environmental Analysis*, Chichester: Wiley & Sons. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:55486109>

143. Schierenbeck, T.M., Smith, M.C. 2017. Path to impact for autonomous field deployable chemical sensors: a Case study of in situ nitrite sensors, *Environ. Sci. Technol.* 51, 4755–4771.

144. Alahi, M.E.E., Mukhopadhyay, S.C. 2018. Detection methods of nitrate in water: a review. *Sensor Actuat. A-Phys.* 280, 210– 221.

145. Nightingale, A.M, Hassan, S., Warren, B.M., Makris, K., Evans, G.W.H., Papadopoulou, E., Coleman, S., Niu, X. 2019. A droplet microfluidic-based sensor for simultaneous in situ monitoring of nitrate and nitrite in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 53, 9677– 9685.

146. Kumar, S., Tiwari, P., Zymbler, M. 2019. Internet of Things is a revolutionary approach for future technology enhancement: a review. *J Big Data.*, 6, 111.

147. Salman, H., Rahman, M.S., Tarek, M.A.; Wang, J. 2019. The Design and Implementation of GPS Controlled Environment Monitoring Robotic System based on IoT and ARM. 4th International Conference on Control and Robotics Engineering (ICCRE), 93- 98.

148. Zhen, L., Houfang, L., Dongqing, W., Miao, Z., Yi, Y., Tian-ling, R. 2023. Recent advances in microfluidic sensors for nutrients detection in water, *TrAC, Trends Anal Chem*, 158, 116790. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116790>.

149. Thouron, D., Vuillemin, R., Philippon, X., Lourenco, A., Provost, C., Cruzado, A., Garcon, V. 2003. An autonomous nutrient analyser for oceanic long-term in situ biogeochemical monitoring. *Anal. Chem.* 75, 2601– 2609.
150. Duffy, G., Regan, F. 2017. Recent developments in sensing methods for eutrophying nutrients with a focus on automation for environmental applications. *Analyst.* 142, 4355.
151. Moorcroft, M.J., Davis, J., Compton, R.G. 2011. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta.* 54, 785– 803.
152. Badea, M., Amine, A., Palleschi, G., Moscone, D., Volpe, G., Curulli, A. 2001. New electrochemical sensors for detection of nitrites and nitrates. *J. Electroanal. Chem.* 509, 66– 72.
153. Davis, J., Moorcroft, M.J., Wilkins, S.J., Compton, R.G., Cardosi, M.F. 2000. Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode. *Analyst.* 125, 737– 742.
154. Zhao, S., Tong, J., Li, Y., Sun, J., Bian, C., Xia, S. 2019. Palladium-gold modified ultramicro interdigital array electrode chip for nitrate detection in neutral water. *Micromachines.* 10, 223.
155. Johnson, K.S., Needoba, J.A., Riser, S.C., Showers, W.J. 2007. Chemical sensor networks for the aquatic environment. *Chem. Rev.* 107, 623– 640.
156. Bluett, S., O'Callaghan, P., Paull, B., Murray, E. 2023. Robust off-grid analyser for autonomous remote in-situ monitoring of nitrate and nitrite in water. *Talanta Open*, 7, p. 100173
157. Bourdeau, K. S., Fulton, C. S., Fraker, R. N. 2015. China Announces New Comprehensive Water Pollution Control Plan. *Beveridge & Diamond, Washington D.C.*
158. Caparrós-Martínez, J.L., Rueda-Lópe, N., Milán-García, J., Valenciano, J.P. 2020. Public policies for sustainability and water security: The case of Almeria (Spain). *Glob. Ecol. Conserv.* 23, e01037.
159. Melgarejo-Moreno, J., López-Ortiz, M.I. 2016. Depuración y reutilización de aguas en España (Wastewater Treatment and Water Reuse in Spain). *Agua y Territ.* 8, 22–35.

160. Council of the European Union Council Directive 91/271/EEC concerning urban waste-water treatment. OJ. L. 1991. 135, 40–52.
161. EU Commission. 1991. Directive 91/676/EEC. Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Official Journal of European Community L375: 1–8.
162. Amec Foster Wheeler Environment et al. 2016. EU-level instruments on water reuse, Final report to support the Commission’s Impact Assessment, Appendix D5.
163. BIO Deloitte, ICF GHK and Cranfield University. 2015. Optimising water reuse in the EU, Final report – Part I.
164. BOE. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas; N° 294; Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado: Madrid, Spain, 2007. Available online: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2007/BOE-A-2007-21092-consolidado.pdf>.
165. Peña- Guzmán, C.A., Melgarejo, J., Prats, D., Torres, A., Martínez, S. 2017. Urban Water Cycle Simulation/ Management Models: A Review. *Water*. 9, 285.
166. Melgarejo, J., Prats, D., Molina, A., Trapote, A. 2016. A case study of urban wastewater reclamation in Spain: Comparison of water quality produced by using alternative processes and related costs. *J. Water Reuse Desalin*. 6, 72– 81.
167. Moya-Llamas, M.J., Trapote, A., Prats, D. 2018. Removal of micropollutants from urban wastewater using a UASB reactor coupled to a MBR at different organic loading rates. *Urban Water J*. 15, 437– 444.
168. Prats-Rico, D., Melgarejo- Moreno, J. 2006. Desalación y reutilización de aguas. Situación en la provincia de Alicante. Ed: Confederación empresarial de la provincia de Alicante (COEPA). Available online: <https://iuaca.ua.es/en/documentos/documents/ebooks/ebook-desalacion-y-reutilizacion-de-aguas- en-la-provincia-de-alicante.pdf>
169. ESAMUR- Entidad Regional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de Murcia. Mapa de EDAR. <https://www.esamur.com/mapa-de-edar>. Last accessed 6 September 2023.

170. Carrión, J.S., 2002. A taphonomic study of modern pollen assemblages from dung and surface sediments in arid environments of Spain. *Review of Palaeobotany and Palynology* 120, 217– 232.
171. Beaton, A.D., Cardwell, C.L., Thomas, R.S., Sieben, V.J., Legiret, F. E., Waugh, E.M., Statham, P.J., Mowlem, M.C., Morgan H. 2012. Lab-on-Chip measurement of nitrate and nitrite for in situ analysis of natural waters, *Environ. Sci. Technol.* 46, 9548–9556.
172. Murray, E., Roche, P., Harrington, K., McCaul, M., Moore, B., Morrin, A., Diamond, D., Paull, B. 2019. Low cost 235 nm ultra-violet light-emitting diode-based absorbance detector for application in a portable ion chromatography system for nitrite and nitrate monitoring. *J. Chromatogr. A.* 1603, 8– 14.
173. Dionex Thermo Scientific. 1991. Determination of Nitrite and Nitrate in Drinking Water Using Ion Chromatography With Direct UV Detection, (Accessed 6 September 2023). <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/4189-AU132Apr91 LPN034527.pdf>.
174. Murray, E., Li, Y., Currivan, S.A., Moore, B., Morrin, A., Diamond, D., Macka, M., PaulL, B. 2018. Miniaturized capillary ion chromatograph with UV light - emitting diode based indirect absorbance detection for anion analysis in potable and environ- mental waters, *J. Separ. Sci.* 16, 3224–3231.
175. C. Fitzhenry, L. Jowett, P. Roche, K. Harrington, B. Moore, B. Paull, E. Murray. 2021. Portable analyser using two-dimensional ion chromatography with ultra-violet light-emitting diode-based absorbance detection for nitrate monitoring within both saline and freshwaters. *J. Chromatogr. A*, 1652 , Article 462368, 10.1016/j.chroma.2021.462368
176. Liu P., Wang J., Sangaiah A.K., Xie Y., Yin X. Analysis and Prediction of Water Quality Using LSTM Deep Neural Networks in IoT Environment. *Sustainability*. 2019;11:2058. doi: 10.3390/su11072058.
177. Mois G., Folea S., Sanislav T. 2017. Analysis of Three IoT-Based Wireless Sensors for Environmental Monitoring. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 66, 2056–2064. doi: 10.1109/TIM.2017.2677619. [
178. Pacheco J., Hariri S. Anomaly behavior analysis for IoT sensors. 2017. *Trans. Emerg. Telecommun. Technol.* 29, e3188. doi: 10.1002/ett.3188.

179. Pappu S., Vudatha P., Sankaranarayanan S. Intelligent IoT Based Water Quality Monitoring System. [(accessed on 4 January 2023)]; *Int. J. Appl. Eng.* 2017 12:5447–5454. Available online: https://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n16_04.pdf
180. Vijayakumar N., Ramya R. The real time monitoring of water quality in IoT environment; *Proceedings of the 2015 IEEE International Conference on Innovations in Information, Embedded and Communication Systems (ICIIECS)*; Coimbatore, India. 19–20 March 2015; pp. 1–5.
181. APHA (American Public Health Association). Standard methods for examination of water and wastewater. In *Anales de Hidrología Médica*, 23th ed.; Universidad Complutense de Madrid: Washington, DC, USA, 2012.
182. Yaroshenko I., Kirsanov D., Marjanovic M., Lieberzeit P.A., Korostynska O., Mason A., Frau I., Legin A. Real-Time Water Quality Monitoring with Chemical Sensors. 2020. *Sensors*. 20, 3432. doi: 10.3390/s20123432.
183. Patchava V., Kandala H.B., Babu P.R. A Smart Home Automation technique with Raspberry Pi using IoT; *Proceedings of the 2015 International Conference on Smart Sensors and Systems (IC-SSS)*; Bangalore, India. 21– 23 December 2015.
184. Nagels, J., Davies-Colley, R., Smith, D. 2001. A water quality index for contact recreation in New Zealand. *Water Sci. Technol.* 43 (5), 285- 292.
185. Wanda, E.M., Mamba, B.B., Msagati, T.A. 2016. Determination of the water quality index ratings of water in the Mpumalanga and North West provinces, South Africa. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 92, 70- 78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2015.09.009>.
186. Uddin, M.G., Nash, S., Olbert, A.I. 2021. A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality. *Ecol. Indic.* 122, 107218.
187. Holland, S.M. 2008. *Componente Principals Analysis (ACP)*.
188. Kaiser, H. F. 1960. The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20, 141–151. <http://dx.doi.org/10.1177/001316446002000116>.
189. Verma, R., Suthar, S. 2018. Performance assessment of horizontal and vertical surface flow constructed wetland system in wastewater treatment using

multivariate Componente Principal analysis. *Ecological Engineering*, 116, 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.02.022>.

190. Kolluri, S.S., Esfahani, I.J., Garikiparthy, P.S.N., Yoo, C., 2015. Evaluation of multivariate statistical analyses for monitoring and prediction of processes in an seawater reverse osmosis desalination plant. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (8), 1486-1497.

191. ISO. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International organization for standardization 2005.

VIII - ANEXOS

VIII. ANEXOS

Tabla S 1. Estadísticas descriptivas de los parámetros AL- influente (i) y - efluente (e).

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>DS*</i>	<i>ES**</i>	<i>Varianza</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>Rango</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>
<i>pHi</i>	-	7.5	7.5	0.1	0.0	0.3	-0.3	-1.1	0.4	7.3	7.7
<i>CEi</i>	<i>mS/cm</i>	2.7	2.7	0.2	0.0	0.5	0.8	0.8	1.0	2.3	3.3
<i>SSTi</i>	<i>mg/L</i>	319.7	302.9	85.4	17.8	170.7	2.2	7.2	426.5	201.5	628.0
<i>DQOi</i>	<i>mg/L</i>	910.4	881.4	239.3	49.9	478.6	-0.3	0.8	1049.3	291.3	1340.6
<i>NTi</i>	<i>mg/L</i>	72.4	71.9	8.6	1.8	17.3	0.1	1.5	42.7	50.9	93.6
<i>TPi</i>	<i>mg/L</i>	9.3	8.6	1.8	0.4	3.6	1.4	1.8	7.3	6.8	14.0
<i>DBOi</i>	<i>mg/L</i>	579.8	547.7	154.1	32.1	308.3	-0.6	2.2	727.1	133.9	861.0
<i>CODi</i>	<i>mg/L</i>	35.7	33.9	25.0	5.2	50.1	0.8	0.3	91.5	8.7	100.2
<i>pHe</i>	-	7.8	7.8	0.2	0.0	0.4	0.0	-1.2	0.6	7.5	8.1
<i>CEe</i>	<i>mS/cm</i>	2.5	2.5	0.5	0.1	1.0	3.7	15.7	2.7	2.1	4.7
<i>SSTe</i>	<i>mg/L</i>	5.5	5.4	1.4	0.3	2.8	0.6	1.1	6.0	2.7	8.7
<i>DQOe</i>	<i>mg/L</i>	25.6	25.6	3.4	0.7	6.8	0.1	-0.4	13.7	19.2	32.9
<i>NTe</i>	<i>mg/L</i>	11.5	11.8	3.3	0.7	6.6	-0.4	2.6	16.9	2.4	19.3
<i>TPe</i>	<i>mg/L</i>	2.4	2.2	1.5	0.3	3.0	0.9	-0.1	4.8	0.7	5.5
<i>DBOe</i>	<i>mg/L</i>	9.2	9.0	2.6	0.5	5.2	0.7	-0.1	8.9	5.8	14.7
<i>CODe</i>	<i>mg/L</i>	13.2	10.6	6.0	1.2	12.0	1.7	2.7	22.5	7.3	29.8

*SD: Desviación estándar

**SE: Error estándar

Tabla S 2. Estadísticas descriptivas de los parámetros MO- influente (i) y - efluente (e).

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>SD*</i>	<i>SE**</i>	<i>Varianza</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>Rango</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>
<i>pHi</i>	-	6.9	6.9	0.2	0.0	0.4	-0.3	-0.7	0.6	6.6	7.2
<i>CEi</i>	<i>mS/cm</i>	5.2	5.3	0.5	0.1	1.0	-0.1	-0.2	2.1	4.2	6.3
<i>SSTi</i>	<i>mg/L</i>	475.9	467.4	97.5	20.3	194.9	0.1	-1.0	329.6	327.4	657.0
<i>DQOi</i>	<i>mg/L</i>	1204.1	1199.9	205.2	42.8	410.3	0.0	-1.3	646.5	866.9	1513.4
<i>NTi</i>	<i>mg/L</i>	61.8	63.7	8.1	1.7	16.1	0.2	-0.8	29.4	49.7	79.1
<i>TPi</i>	<i>mg/L</i>	7.9	7.7	1.0	0.2	2.0	0.5	-0.4	3.5	6.4	9.9
<i>DBOi</i>	<i>mg/L</i>	792.8	857.7	148.2	30.9	296.4	-0.4	-1.3	476.5	518.7	995.2
<i>CODi</i>	<i>mg/L</i>	70.6	66.0	54.6	11.4	109.2	1.5	2.4	214.5	19.9	234.4
<i>pHe</i>	-	8.0	8.0	0.2	0.0	0.4	-0.1	0.3	0.8	7.6	8.4
<i>CEe</i>	<i>mS/cm</i>	4.3	4.4	0.5	0.1	1.1	-0.1	-1.4	1.6	3.4	5.0
<i>SSTe</i>	<i>mg/L</i>	3.9	4.0	1.0	0.2	1.9	0.4	0.5	3.9	2.3	6.2
<i>DQOe</i>	<i>mg/L</i>	37.2	33.9	7.0	1.5	14.0	0.6	-1.2	20.6	29.2	49.7
<i>NTe</i>	<i>mg/L</i>	8.7	8.7	2.2	0.5	4.5	-0.1	-0.8	7.4	5.1	12.5
<i>TPe</i>	<i>mg/L</i>	1.5	1.4	0.3	0.1	0.7	1.0	0.2	1.2	1.2	2.4
<i>DBOe</i>	<i>mg/L</i>	4.2	3.7	2.0	0.4	3.9	2.7	9.2	9.1	2.6	11.6
<i>CODe</i>	<i>mg/L</i>	19.3	19.2	3.5	0.7	7.0	0.0	-1.1	11.3	13.7	24.9

Tabla S 3. Estadísticas descriptivas de los parámetros LZ- influente (i) y - efluente (e).

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>SD*</i>	<i>SE**</i>	<i>Varianza</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>Rango</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>
<i>pHi</i>	-	7.7	7.7	0.2	0.0	0.3	-0.9	0.9	0.7	7.3	7.9
<i>CEi</i>	<i>mS/cm</i>	6.3	6.2	0.8	0.2	1.7	0.0	0.0	3.3	4.5	7.8
<i>SSTi</i>	<i>mg/L</i>	322.4	303.5	114.8	23.9	229.6	1.0	0.5	430.7	180.1	610.8
<i>DQOi</i>	<i>mg/L</i>	275.1	287.9	83.6	17.4	167.2	0.1	0.6	359.5	122.6	482.1
<i>NTi</i>	<i>mg/L</i>	42.6	42.3	10.7	2.2	21.5	0.4	-0.3	41.1	25.6	66.7
<i>TPi</i>	<i>mg/L</i>	6.9	6.1	2.7	0.6	5.4	1.3	2.2	11.1	3.6	14.7
<i>DBOi</i>	<i>mg/L</i>	141.9	152.0	37.6	7.8	75.2	-0.2	-0.8	141.9	74.9	216.8
<i>CODi</i>	<i>mg/L</i>	18.2	18.0	7.7	1.6	15.3	-0.1	-1.0	26.6	5.4	32.0
<i>pHe</i>	-	7.7	7.7	0.2	0.0	0.3	-1.2	1.6	0.7	7.2	7.9
<i>CEe</i>	<i>mS/cm</i>	5.9	5.9	0.8	0.2	1.6	0.5	1.9	3.8	4.3	8.1
<i>SSTe</i>	<i>mg/L</i>	5.2	4.9	1.4	0.3	2.8	1.3	2.9	6.1	3.4	9.5
<i>DQOe</i>	<i>mg/L</i>	18.9	18.8	2.9	0.6	5.7	0.3	0.0	11.9	13.8	25.7
<i>NTe</i>	<i>mg/L</i>	2.2	1.8	1.0	0.2	2.1	1.0	-0.2	3.3	1.1	4.4
<i>TPe</i>	<i>mg/L</i>	0.9	0.8	0.2	0.1	0.5	0.9	-0.4	0.8	0.6	1.4
<i>DBOe</i>	<i>mg/L</i>	5.4	5.8	0.9	0.2	1.9	-0.3	-1.5	2.8	4.0	6.8
<i>CODe</i>	<i>mg/L</i>	11.7	12.2	3.7	0.8	7.4	0.0	-0.8	12.5	5.4	17.9

Tabla S 4. Estadísticas descriptivas de los parámetros SP- influente (i) y - efluente (e).

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>SD*</i>	<i>SE**</i>	<i>Varianza</i>	<i>Skewness</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>Rango</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>
<i>pHi</i>	-	7.8	7.8	0.2	0.0	0.3	-0.5	-0.8	0.6	7.5	8.0
<i>CEi</i>	<i>mS/cm</i>	4.9	4.7	0.5	0.1	1.0	0.8	-0.3	1.9	4.2	6.0
<i>SSTi</i>	<i>mg/L</i>	183.7	186.5	30.2	6.3	60.4	-0.2	-1.4	90.4	138.6	229.0
<i>DQOi</i>	<i>mg/L</i>	263.8	256.9	40.6	8.5	81.1	0.1	-0.2	166.8	174.7	341.4
<i>NTi</i>	<i>mg/L</i>	52.1	52.0	7.9	1.6	15.8	1.6	5.5	38.9	40.2	79.1
<i>TPi</i>	<i>mg/L</i>	5.6	5.5	0.7	0.2	1.4	0.2	-0.5	2.9	4.3	7.1
<i>DBOi</i>	<i>mg/L</i>	145.2	133.9	42.8	8.9	85.6	2.4	7.5	205.9	94.7	300.5
<i>CODi</i>	<i>mg/L</i>	23.5	21.9	3.8	0.8	7.7	1.2	0.1	12.5	18.7	31.1
<i>pHe</i>	-	7.8	7.9	0.2	0.0	0.4	-0.8	-0.6	0.6	7.5	8.1
<i>CEe</i>	<i>mS/cm</i>	4.4	4.3	0.5	0.1	1.0	1.1	0.8	2.0	3.7	5.7
<i>SSTe</i>	<i>mg/L</i>	2.3	2.2	0.5	0.1	1.0	0.1	-1.1	1.7	1.5	3.2
<i>DQOe</i>	<i>mg/L</i>	18.5	18.8	1.8	0.4	3.6	-0.4	-1.2	5.8	15.3	21.0
<i>NTe</i>	<i>mg/L</i>	2.9	3.0	0.6	0.1	1.2	-0.7	-0.3	2.2	1.5	3.8
<i>TPe</i>	<i>mg/L</i>	1.6	1.6	0.4	0.1	0.8	-0.4	-0.3	1.6	0.7	2.2
<i>DBOe</i>	<i>mg/L</i>	5.9	5.8	0.4	0.1	0.7	0.5	2.9	1.8	5.1	6.9
<i>CODe</i>	<i>mg/L</i>	8.8	8.3	2.2	0.5	4.4	0.9	0.8	8.9	5.8	14.7

Tabla S 5. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de AL- EDAR.

ALEDAR	pHi	CEi	SSTi	DQOi	NTi	TPi	DBOi	CODi	pHe	CEe	SSTe	DQOe	NTe	TPe	DBOe	CODe	ICAi	IC Ae
pHi	1.0																	
CEi	0.0	1.0																
SSTi	-0.2	-0.1	1.0															
DQOi	-0.4**	-0.1	0.8*	1.0														
NTi	-0.3**	0.0	0.6*	0.9*	1.0													
TPi	-0.3	-0.2	0.2	0.5*	0.6*	1.0												
DBOi	-0.5*	0.0	0.7*	0.9*	0.9*	0.5*	1.0											
CODi	0.0	0.2	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	1.0										
pHe	0.0	-0.1	0.4**	0.4**	0.4**	0.3**	0.4**	-0.7*	1.0									
CEe	0.2	0.3	-0.4**	-0.6*	-0.6*	-0.2	-0.6*	0.3	-0.5**	1.0								
SSTe	-0.3**	0.2	0.5**	0.5*	0.3	0.3	0.4**	-0.2	0.2	-0.3**	1.0							
DQOe	-0.5**	0.0	0.3	0.5*	0.3	0.1	0.5*	0.1	0.0	-0.4**	0.2	1.0						
NTe	-0.5*	0.0	0.5*	0.7*	0.7*	0.3**	0.7*	0.0	0.0	-0.6*	0.6*	0.5*	1.0					
TPe	0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.3**	0.0	-0.2	0.4**	-0.3	-0.1	-0.1	1.0				
DBOe	-0.3	0.0	-0.2	-0.2	-0.4	-0.2	-0.1	0.1	-0.1	-0.2	0.2	0.5*	0.1	-0.2	1.0			
CODe	-0.1	-0.1	-0.3	-0.2	-0.3**	0.3	-0.2	0.4**	-0.5*	0.5*	-0.1	0.1	-0.1	0.2	0.2	1.0		
ICAi	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3**	0.2	0.2	0.3	0.1	-0.2	0.2	-0.1	0.3	0.0	0.0	-0.1	1.0	
IC Ae	0.1	-0.1	0.5*	0.5*	0.4**	0.3	0.5*	-0.1	0.3	-0.6*	0.3	0.3	0.5*	0.0	0.1	-0.2	0.2	1.0

* La correlación es significativa al nivel 0.01. ** La correlación es significativa al nivel 0.05.

Tabla S 6. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de MO- EDAR

MOEDAR	pHi	CEi	SSTi	DQOi	NTi	TPi	DBOi	CODi	pHe	CEe	SSTe	DQOe	NTe	TPe	DBOe	CODe	ICAi	ICAe
pHi	1.0																	
CEi	0.1	1.0																
SSTi	-0.5*	-0.2	1.0															
DQOi	-0.5*	-0.3	0.9*	1.0														
NTi	-0.2	-0.3	0.8*	0.7*	1.0													
TPi	-0.2	-0.6*	0.7*	0.6*	0.7*	1.0												
DBOi	-0.5*	-0.3	0.8*	1.0*	0.7*	0.5*	1.0											
CODi	-0.3	0.4**	0.4**	0.5*	0.3	0.1	0.5*	1.0										
pHe	0.3	-0.2	0.1	0.3**	0.1	0.1	0.4**	0.4	1.0									
CEe	0.4**	0.9*	-0.3	-0.4**	-0.4**	-0.6*	-0.4**	0.2	0.0	1.0								
SSTe	-0.1	0.0	-0.2	-0.4**	-0.3	0.1	-0.4**	-0.5*	-0.5*	0.0	1.0							
DQOe	0.1	0.4**	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.4**	0.2	1.0						
NTe	0.1	0.1	0.1	-0.1	0.2	0.1	-0.2	-0.4	-0.6	0.1	0.4	0.4	1.0					
TPe	0.3**	-0.4*	-0.1	-0.2	-0.1	0.2	-0.2	-0.4**	0.1	-0.2	0.4**	0.1	0.1	1.0				
DBOe	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	-0.2	0.5*	0.1	-0.2	1.0			
CODe	0.5*	0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.2	-0.3	0.1	0.3	0.3	0.1	0.0	0.0	0.1	-0.2	1.0		
ICAi	0.0	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	0.1	-0.1	0.0	0.0	-0.2	0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.1	0.3	1.0	
ICAe	0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.2	0.2	-0.2	0.0	-0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.3	0.1	0.2	1.0

* La correlación es significativa al nivel 0.01. ** La correlación es significativa al nivel 0.05.

Tabla S 7. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de LZ- EDAR

LZEDAR	pHi	CEi	SSTi	DQOi	NTi	TPi	DBOi	CODi	pHe	CEe	SSTe	DQOe	NTe	TPe	DBOe	CODe	ICAi	IC Ae
pHi	1.0																	
CEi	0.5*	1.0																
SSTi	0.1	0.1	1.0															
DQOi	-0.3	-0.3	0.2	1.0														
NTi	-0.2	-0.5*	0.1	0.8*	1.0													
TPi	-0.6*	-0.6*	0.2	0.9*	0.7*	1.0												
DBOi	-0.3	-0.4**	0.2	0.8*	0.7*	0.8*	1.0											
CODi	-0.3	-0.3	0.5*	0.3	0.4**	0.3*	0.0	1.0										
pHe	0.9*	0.3	0.0	-0.3	-0.1	-0.6*	-0.2	-0.3	1.0									
CEe	0.4**	0.8*	0.2	-0.4**	-0.5*	-0.5*	-0.2	-0.5	0.3	1.0								
SSTe	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3**	-0.2	-0.1	-0.3	0.0	-0.3	0.1	1.0							
DQOe	-0.4*	-0.5*	0.2	0.5*	0.6*	0.6*	0.3**	0.7*	-0.5*	-0.5*	0.4**	1.0						
NTe	-0.5*	-0.5**	-0.2	0.1	0.2	0.4*	0.0	0.4**	-0.6*	-0.5*	0.5*	0.7*	1.0					
TPe	-0.5*	-0.6*	0.1	0.6*	0.7*	0.7*	0.4**	0.5*	-0.5*	-0.6*	0.3	0.8*	0.5*	1.0				
DBOe	0.1	-0.3	0.0	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.6	0.5*	0.2	0.3	1.0			
CODe	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3**	0.0	0.2	0.1	0.4	-0.1	-0.6*	-0.1	-0.3	-0.1	-0.5	1.0		
ICAi	-0.1	-0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.0	-0.2	0.0	0.3	0.2	0.4	0.2	0.0	1.0	
IC Ae	-0.2*	-0.4	0.1	0.2**	0.3	0.3*	0.4	-0.2	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	-0.2	0.1	1.0

* La correlación es significativa al nivel 0.01. ** La correlación es significativa al nivel 0.05.

Tabla S 8. Matriz de correlaciones de Pearson de diferentes variables de SP- EDAR

SPEDAR	pHi	CEi	SSTi	DQOi	NTi	TPi	DBOi	CODi	pHe	CEe	SSTe	DQOe	NTe	TPe	DBOe	CODe	ICAi	IC Ae
pHi	1.0																	
CEi	0.2	1.0																
SSTi	0.3	0.5*	1.0															
DQOi	0.0	0.1	0.6*	1.0														
NTi	0.2	0.1	0.4**	0.5*	1.0													
TPi	-0.2	0.0	0.2	0.6*	0.7*	1.0												
DBOi	-0.1	-0.1	0.2	0.5*	0.2	0.4**	1.0											
CODi	0.1	-0.4*	-0.3	0.0	-0.4	-0.3*	-0.1	1.0										
pHe	0.8*	-0.1	0.0	-0.1	0.0	-0.3	0.0	0.3**	1.0									
CEe	0.2	0.9*	0.6*	0.1	0.1	0.0	0.0	-0.4**	-0.1	1.0								
SSTe	-0.2	-0.1	0.1	0.3	-0.2	0.0	0.0	0.1	-0.1	-0.1	1.0							
DQOe	-0.5*	-0.1	-0.1	0.2	0.0	0.3	0.2	0.1	-0.4*	0.1	0.5*	1.0						
NTe	-0.5	-0.4*	-0.3	0.0	-0.2	0.1	-0.2	0.4**	-0.3	-0.3	0.5*	0.7*	1.0					
TPe	-0.2	-0.3*	-0.2	0.1	0.0	0.3	0.3	-0.2	0.0	-0.3*	0.2	0.4**	0.2	1.0				
DBOe	0.0	0.3	0.4**	0.3**	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	0.3**	0.1	-0.1	-0.2	-0.3	1.0			
CODe	0.0	0.0	0.1	0.1	-0.2	-0.1	-0.1	0.4**	0.2	-0.1	0.1	0.0	0.2	-0.1	0.0	1.0		
ICAi	0.0	-0.2	-0.2	-0.1	0.0	0.0	0.3**	0.1	0.1	-0.1	-0.3	0.2	0.0	0.2	-0.1	-0.3	1.0	
IC Ae	0.0	-0.1	-0.2	0.0	-0.5*	-0.1	0.2	0.4	0.2	-0.1	0.3**	0.3	0.2	0.3	-0.5*	0.2	-0.2	1.0

* La correlación es significativa al nivel 0.01. ** La correlación es significativa al nivel 0.05.

