

FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA

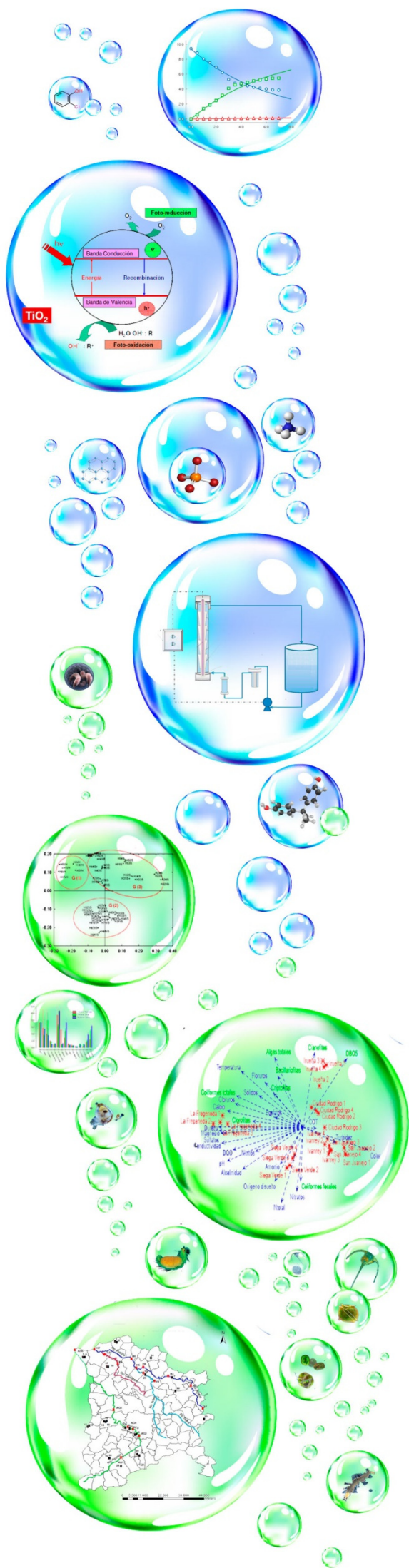
CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE

Estudio de la calidad de las
aguas superficiales de la
provincia de Salamanca y su
depuración por tecnologías
de oxidación avanzada.

TESIS DOCTORAL

Juan Carlos García Prieto

Salamanca, 2018



FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



VNiVERSIDAD
DE SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE

**Estudio de la calidad de las aguas
superficiales de la provincia de
Salamanca y su depuración por
tecnologías de oxidación avanzada.**

Memoria que presenta
Juan Carlos García Prieto
Para optar al grado de Doctor en Química

Salamanca, 2018

FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



VNiVERSiDAD
DSALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE

MANUEL GARCÍA ROIG

Catedrático del Departamento de Química Física
Universidad de Salamanca

FRANCISCO JAVIER BURGUILLO MUÑOZ

Profesor Titular del Departamento de Química Física
Universidad de Salamanca

EMILIO CALLE MARTÍN

Profesor Titular del Departamento de Química Física
Universidad de Salamanca

CERTIFICAN:

Que Juan Carlos García Prieto, Licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca, bajo su dirección, el trabajo que para optar al Grado de Doctor presenta con el título: **Estudio de la calidad de las aguas superficiales de la provincia de Salamanca y su depuración por tecnologías de oxidación avanzada.**

Y para que conste, firman el presente certificado en Salamanca, en julio de 2018

Fdo. Manuel García Roig

Fdo. Javier Burguillo Muñoz

Fdo. Emilio Calle Martín

“En un mundo en el que hemos llegado al zettabyte de información digitalizada, tanto nuestra relación con el procesamiento de datos como la forma de mostrarlos al usuario deben cambiar. Ya no podemos interpretar la información sin la mediación del ordenador; necesitamos el software para procesar pero también para dar forma a un volumen de información que escapa a nuestra capacidad cognitiva”

Adell & Guersenzvaig, 2013

(Libro: «Big Data» y los nuevos métodos de visualización de la información)

“Dios no juega a los dados con el Universo”

Albert Einstein

(Correspondencia de Albert Einstein a Max Born)

“Los científicos pueden describir los problemas que afectarán al medio ambiente basándose en la evidencia disponible. Sin embargo, su solución no es la responsabilidad de los científicos, sino de la sociedad en su totalidad”

Mario José Molina-Pasquél y Enriquez

(Premio Nobel de Química de 1995)

A mi familia, porque me quieren.

*Y a todas aquellas personas que creen en mí,
en especial en los malos momentos.*

Agradecimientos

Quiero empezar diciendo que no puedo agradecer citando personalmente a todas aquellas personas, compañeros y amigos, que en los últimos veinte años han pasado por mi vida tanto fuera como en la Universidad de Salamanca, en el Departamento de Química Física y el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA). Vosotros que tanto me habéis ayudado, comprendido y apreciado, regalándome en algunos casos vuestra amistad. Seguramente, una persona como yo, cometería el enorme pecado de olvidarme citar a alguno de vosotros, sabed a los que ya no trabajáis conmigo, que me habéis enriquecido personal y profesionalmente, que muchas veces os recuerdo, les cuento a otros nuestras aventuras investigadoras, los ratos de asueto y os llevó en mi corazón. Gracias de todo corazón porque sin vosotros no sería lo que soy y no hubiera sido posible este trabajo.

A mis directores de Tesis Doctoral, Prof. Dr. Manuel García Roig, Prof. Dr. Fco Javier Burguillo Muñoz y el Prof. Dr. Emilio Calle Martín, que más que mis directores, han sido mis amigos que con gran paciencia, me han prestado su inestimable ayuda, simplificándome y facilitando la investigación llevada a cabo.

A aquellos profesores que marcaron de una u otra manera mi vida, en especial al Dr. Julio Casado Linarejos, in memoriam, que fue la primera persona que confió en mí y me animo a emprender este difícil camino que es la investigación y al Dr. Juan Manuel Cachaza Silverio, con el que comencé la aventura del mundo del agua, la cual siempre me sigue fascinando.

Al profesor Dr. W.G. Bardsley por su disposición a responder a nuestras consultas, así como sus consejos acerca de las técnicas estadísticas utilizadas y como creador del paquete SIMFIT, que ha facilitado enormemente el trabajo realizado en esta tesis doctoral.

Por último, agradecer a las instituciones públicas y empresas privadas que han financiado parte de la investigación desarrollada.

Índice

	Pág.
I. INTRODUCCIÓN	3
I.1 Consideraciones sobre los estudios de la calidad de aguas superficiales	5
I.1.1 La calidad de las aguas superficiales en los ríos de la cuencas mediterráneas	5
I.1.2 Impactos humanos sobre las aguas superficiales	8
I.1.3 Autodepuración de las aguas superficiales	14
I.1.3.1 Procesos Físicos de autodepuración	15
I.1.3.2 Procesos Bioquímicos de autodepuración	19
I.2 Estudios temporales y espaciales sobre la calidad de las aguas superficiales	24
I.2.1 Índices de la calidad de las aguas (ICA)	25
I.2.1.1 Definición de índices de calidad de las aguas	25
I.2.1.2 Construcción de un índice de calidad	27
I.2.1.3 Índices de calidad más utilizados	32
I.2.1.4 Ventajas e inconvenientes de los índices de calidad	37
I.2.2 Modelos predictivos de la calidad del agua	38
I.2.2.1 Definición de un modelo predictivo de la calidad del agua	38
I.2.2.2 Calibración y validación de un modelo	41
I.2.2.3 Alcance y limitaciones de los modelos	42
I.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)	44
I.3.1 Fundamentos de la Fotocatálisis	45
I.3.2 Fotocatálisis Heterogénea	48
I.3.2.1 Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea con TiO ₂	50
I.3.2.2 Parámetros que influyen en la Fotocatálisis Heterogénea	53
I.3.2.3 Aplicaciones a aguas contaminadas	58
I.3.2.4 Desinfección por Fotocatálisis Heterogénea con TiO ₂	60

II. OBJETIVOS	67
III. MATERIALES Y MÉTODOS	73
III.1 Materiales	75
III.1.1 Naturaleza de las aguas estudiadas	75
III.1.2 Reactivos	80
III.1.3 Equipos de Medida	81
III.1.4 Reactor utilizado en Fotocatálisis Heterogénea	83
III.1.5 Software utilizado	87
III.2 Métodos	88
III.2.1 Métodos usados en la evaluación de la calidad de las aguas superficiales.	88
III.2.1.1 Descripción del procedimiento en los estudios de las aguas superficiales estudiadas	88
III.2.1.2 Métodos Estadísticos	91
III.2.1.3 Métodos Índices de Calidad	101
III.2.2 Métodos usados en los estudios de detoxificación y desinfección de aguas por fotocatalisis heterogénea	106
III.2.2.1 Descripción del procedimiento en los estudios de fotocatalisis	106
III.2.2.2 Análisis Cinético de procesos de degradación de contaminantes	110
III.2.2.3 Análisis Cinético de procesos de desinfección	112
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	119
IV.1 Ámbito Espacial y Territorial Abarcado en este Trabajo	121
IV.1.1 Territorio Abarcado	121
IV.1.1.1 Cuenca del río Alagón	121
IV.1.1.2 Cuenca del río Águeda	123
IV.1.1.3 Zonas de Protección de las cuencas fluviales estudiadas	125
IV.1.2 Ámbito Temporal abarcado	129

IV.2 Estudio Estadístico de las variables que caracterizan las aguas en las cuencas fluviales estudiadas	131
IV.2.1 Estadística descriptiva de las variables analizadas	131
IV.2.2 Correlaciones entre variables y su significado	136
IV.2.2.1 Correlaciones entre el fitoplancton y la temperatura	138
IV.2.2.2 Correlaciones entre el fitoplancton con las variables tróficas	140
IV.2.2.3 Correlaciones entre el fitoplancton con las variables sapróbicas	142
IV.2.2.4 Correlaciones entre el fitoplancton con las variables bióticas	144
IV.2.3 Análisis de Conglomerados (AC) en los puntos de muestreo	147
IV.2.3.1 Dendrogramas río Alagón en los distintos periodos de estudio	149
IV.2.3.2 Dendrogramas río Águeda en los distintos periodos de estudio	151
IV.2.3.3 Dendrogramas río Huebra en los distintos periodos de estudio	153
IV.2.4 Análisis de Componentes Principales (PCA) de las variables y puntos de muestreo en los ríos estudiados	155
IV.2.4.1 Resultados PCA río Alagón en los distintos periodos de estudio	156
IV.2.4.2 Resultados PCA río Águeda en los distintos periodos de estudio	164
IV.2.4.3 Resultados PCA río Huebra en los distintos periodos de estudio	171
IV.2.5 Análisis Multivariante simultaneo de variables y puntos de muestreo mediante técnicas BIPLLOT	177
IV.2.5.1 Resultados del análisis multivariante BIPLLOT del río Alagón en los distintos puntos de muestreo y estaciones estudiadas	178
IV.2.5.2 Resultados del análisis multivariante BIPLLOT del río Águeda en los distintos puntos de muestreo y estaciones estudiadas	184
IV.2.5.3 Resultados del análisis multivariante BIPLLOT del río Huebra en los distintos puntos de muestreo y estaciones estudiadas	190
IV.3 Estudios de la calidad del agua en los ríos Alagón, Águeda y Huebra utilizando índices de calidad	196
IV.3.1. Índices de calidad general que incluyen el fitoplancton para la evaluación del estado ecológico de las aguas en los cauces de los ríos estudiados.	198
IV.3.2. Índices de calidad basados en las cianobacterias para la evaluación de la calidad del agua superficial para su uso para consumo humano.	215

IV.4 Modelos de predicción de indicadores ecológicos de calidad de los ríos estudiados mediante Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)	227
IV.4.1. Modelos predictivos por Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) del fitoplancton y las cianobacterias para el río Águeda en el Invierno Seco	229
IV.4.2. Modelos predictivos por Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) del fitoplancton y las cianobacterias para el resto de los ríos estudiados	234
IV.5 Estudios de detoxificación y desinfección de aguas contaminadas por fotocatalisis heterogénea con TiO₂ soportado sobre SiO₂	247
IV.5.1 Eliminación de compuestos orgánicos	249
IV.5.1.1 Estudio del efecto fotocatalítico y fofolítico sobre la velocidad de degradación del 4-clorofenol. Influencia de la superficie de fotocatalizador.	250
IV.5.1.2 Análisis del tiempo de contacto del contaminante con la superficie del fotocatalizador	257
IV.5.1.3 Estudio de la concentración inicial del contaminante 4-clorofenol	260
IV.5.1.4 Estudio de la influencia de la temperatura en la degradación del 4-clorofenol	270
IV.5.1.5 Influencia del estado de la fibra de la fibra fotocatalítica sobre la velocidad de eliminación del contaminante	275
IV.5.1.6 Estudio de estabilidad de la fibra fotocatalítica frente a ácidos, bases y peróxidos.	282
IV.5.1.7 Estudio de degradación de otros contaminantes orgánicos	285
IV.5.1.8 Estudio comparativo de la degradación de los compuestos orgánicos estudiados	292
IV.5.1.9 Estudio de la ecotoxicidad en la degradación de los contaminantes orgánicos	295

IV.5.2 Estudio cinético de la eliminación de Amonio	300
IV.5.2.1 Estudio del comportamiento fotocatalítico de la eliminación de amonio a diferentes pHs e intensidades de la lámpara UVC	302
IV.5.2.2 Estudio de la concentración inicial en la eliminación de amonio a pH = 11,0 e intensidad de la lámpara de 25W de radiación Ultravioleta UVC. Discriminación entre modelos.	312
IV.5.2.3 Confirmación del modelo de dos reacciones paralelas para la degradación del amonio en diferentes condiciones experimentales	321
IV.5.2.4 Estudio de la estabilidad de la fibra tras la eliminación del amonio	325
IV.5.3 Estudio Desinfección de aguas	326
IV.5.3.1 Estudio preliminar de toma de muestra y condiciones operacionales.	327
IV.5.3.2 Modelización de las curvas de inactivación de <i>Clostridium</i> en la EDAR de Salamanca	329
IV.5.3.3 Modelización de las curvas de inactivación de <i>Clostridium</i> en la EDAR de Monleras (Salamanca)	334
V. CONCLUSIONES	341
VI. BIBLIOGRAFÍA	355
VII. APÉNDICES	381

Índice de Figuras

Figura 1.1 Ciclo Integral del Agua	8
Figura 1.2 Zonas de influencia de los vertidos. Variación del oxígeno en la zona de vertido	15
Figura 1.3 Esquema simplificado del ciclo del carbono en el agua de un río	21
Figura 1.4 Esquema simplificado del ciclo del nitrógeno en el cauce de un río	22
Figura 1.5 Esquema simplificado del ciclo del fósforo en el cauce de un río.	23
Figura 1.6 Ejemplos de funciones de equivalencia para el cálculo de los subíndices	29
Figura 1.7 Flujo de trabajo del análisis predictivo	40
Figura 1.8 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores.	46
Figura 1.9 Catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A	48
Figura 1.10 Esquema de los procesos red-ox del TiO ₂	50
Figura 1.11 Relación entre la intensidad de luz y la velocidad de reacción	54
Figura 1.12 Mecanismo de desinfección con UV-C y TiO ₂	61
Figura 1.13 Fotografías del reactor industrial UBE Chemical	62
Figura 1.14 Tasa de Mortalidad de <i>E. coli</i> en reactor UBE Chemical, Siendo N = UFC/100 mL	63
Figura 1.15 Inactivación de <i>E. coli</i> : (a) Por tipo de proceso; (b) Por pH inicial; (c) Por dosis de H ₂ O ₂ .	65
Figura 1.16 Resistencia de diferentes microorganismos a desinfectantes químicos	66
Figura 3.1 Muestras Cuenca del Alagón	76
Figura 3.2 Muestras Cuenca del Águeda	77
Figura 3.3 EDAR de Salamanca, España. Panel eléctrico y equipos instalados	78
Figura 3.4 EDAR de Monleras, (España). Tanque Imhoff, humedal de flujo subsuperficial vertical, humedal de macrófitos en flotación y humedal artificial.	79
Figura 3.5 Esquema de la planta piloto UBE CHEMICAL EUROPA	84
Figura 3.6 Difractograma de rayos X de la fibra fotocatalítica UBE	85
Figura 3.7 Esquema de los cartuchos de fotocatalizador en forma de cono conteniendo la fibra fotocatalítica comercial UBE	86
Figura 3.8 Representación interpretativa de un gráfico Biplot	96

Figura 3.9 Representación de la interpretación de la proyección de una muestra (asterisco) sobre una variable (vector) en un gráfico Biplot	97
Figura 3.10 Procedimiento de determinación de los Fenoles	107
Figura 3.11 Procedimiento de determinación del Bisfenol A	108
Figura 3.12 Procedimiento de determinación del Pireno	108
Figura 3.13 Procedimiento de determinación de Clostridium	109
Figura 3.14 Curvas de supervivencia microbiana posibles	114
Figura 4.1 Zonas de Protección de la zona de estudio de la Cuenca del Alagón	126
Figura 4.2 Zonas de Sensibles y de Captación de la Cuenca del Águeda	127
Figura 4.3 Zonas de Protección de especies y hábitat de la Cuenca del Águeda	128
Figura 4.4 Estudio comparativo de los 3 ríos estudiados en los mismos periodos estacionales.	132
Figura 4.5 Estudio comparativo de los diferentes periodos estacionales en los 3 ríos estudiados	134
Figura 4.6 Concentración de fitoplancton en los tres puntos de muestreo durante el período de sequía (2005-2006) y en los dos puntos de muestreo durante el período húmedo de referencia (2000-2001) en el río Tormes	135
Figura 4.7 Correlaciones del fitoplancton con las variables ambientales analizadas	139
Figura 4.8 Correlaciones del fitoplancton con las variables tróficas (Nitrógeno)	140
Figura 4.9 Correlaciones del fitoplancton con las variables tróficas (Fosfatos)	141
Figura 4.10 Correlaciones del fitoplancton con las variables sapróbicas (Oxígeno disuelto)	142
Figura 4.11 Correlaciones del fitoplancton con las variables sapróbicas (Carbono Orgánico Total)	143
Figura 4.12 Correlaciones del fitoplancton con las variables bióticas (Bacterias Coliformes)	144
Figura 4.13 Dendrogramas del río Alagón	149
Figura 4.14 Dendrogramas del río Águeda	151
Figura 4.15 Dendrogramas del río Huebra	153
Figura 4.16 Representación de las componentes PC1 y PC2 del Río Alagón	157
Figura 4.17 Representación de las componentes PC1 y PC3 del Río Alagón	161
Figura 4.18 Representación de las componentes PC2 y PC3 del Río Alagón	163
Figura 4.19 Representación de las componentes PC1 y PC2 del Río Águeda	165

Figura 4.20 Representación de las componentes PC1 y PC3 del Río Águeda	168
Figura 4.21 Representación de las componentes PC2 y PC3 del Río Águeda	170
Figura 4.22 Representación de las componentes PC1 y PC2 del Río Huebra	172
Figura 4.23 Representación de las componentes PC1 y PC3 del Río Huebra	174
Figura 4.24 Representación de las componentes PC2 y PC3 del Río Huebra	176
Figura 4.25 Gráfico biplot del río Alagón en el periodo estacional verano húmedo	179
Figura 4.26 Gráfico biplot del río Alagón en el periodo estacional verano seco	181
Figura 4.27 Gráfico biplot del río Alagón en el periodo estacional invierno seco	182
Figura 4.28 Gráfico biplot del río Águeda en el periodo estacional verano húmedo	184
Figura 4.29 Gráfico biplot del río Águeda en el periodo estacional verano seco	187
Figura 4.30 Gráfico biplot del río Águeda en el periodo estacional invierno seco	188
Figura 4.31 Gráfico biplot del río Huebra en el periodo estacional verano húmedo	190
Figura 4.32 Gráfico biplot del río Huebra en el periodo estacional verano seco	192
Figura 4.33 Gráfico biplot del río Huebra en el periodo estacional invierno seco	193
Figura 4.34 Procedimiento de clasificación de la calidad de las aguas superficiales según el RD 815/2015	198
Figura 4.35 Espectro de absorción de los principales pigmentos fotosintéticos de los grupos algales.	199
Figura 4.36 Función de equivalencia del subíndice que relaciona al fitoplancton con el estado ecológico de las aguas superficiales	201
Figura 4.37 Subíndice biológico en función del fitoplancton para el río Águeda	205
Figura 4.38 Aplicación de los índices de calidad WQI y IGC y su modificación incluyendo un nuevo subíndice en el estudio de la calidad del agua del río Águeda	207
Figura 4.39 Subíndice biológico en función del fitoplancton para el río Alagón	208
Figura 4.40 Aplicación de los índices de calidad WQI y IGC y su modificación incluyendo un nuevo subíndice en el estudio de la calidad del agua del río Alagón	209
Figura 4.41 Subíndice biológico en función del fitoplancton para el río Huebra	211
Figura 4.42 Aplicación de los índices de calidad WQI y IGC y su modificación incluyendo un nuevo subíndice en el estudio de la calidad del agua del río Huebra	212
Figura 4.43 Función de equivalencia del subíndice que relaciona las cianobacterias con el uso de las aguas superficiales para consumo humano	216
Figura 4.44 Subíndice calidad en función de las cianobacterias para el río Águeda	218

Figura 4.45 Aplicación del índice de calidad UWQI y su modificación incluyendo un nuevo subíndice en el estudio de la calidad del agua del río Águeda	219
Figura 4.46 Subíndice calidad en función de las cianobacterias para el río Alagón	222
Figura 4.47 Aplicación del índice de calidad UWQI y su modificación incluyendo un nuevo subíndice en el estudio de la calidad del agua del río Alagón	223
Figura 4.48 Subíndice calidad en función de las cianobacterias para el río Huebra	224
Figura 4.49 Aplicación del índice de calidad UWQI y su modificación incluyendo un nuevo subíndice en el estudio de la calidad del agua del río Huebra	225
Figura 4.50 Varianza capturada acumulada frente al número de factores para el fitoplancton como para las cianobacterias, río Águeda en el periodo Invierno Seco	229
Figura 4.51 Valores del estadístico VIP para la predicción del fitoplancton y de las cianobacterias para el río Águeda en el periodo estacional Invierno Seco	230
Figura 4.52 Correlaciones de los valores predichos por el modelo con los valores experimentales usando 7 factores PLS para río Águeda en el periodo Invierno Seco	231
Figura 4.53 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Águeda Verano Seco	235
Figura 4.54 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Águeda Verano Húmedo	236
Figura 4.55 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Alagón Invierno Seco	237
Figura 4.56 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Alagón Verano Seco	238
Figura 4.57 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Alagón Verano Húmedo	239
Figura 4.58 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Huebra Invierno Seco	240
Figura 4.59 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Huebra Verano Seco	241
Figura 4.60 Gráficos generados en cada etapa de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias para Río Huebra Verano Húmedo	242
Figura 4.61 Degradación de Fenol y 4-Clorofenol a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando la planta piloto fotocatalítica UBE.	249

Figura 4.62 Esquema de las reacciones paralelas en la descomposición del 4-Clorofenol por oxidación fotocatalítica.	251
Figura 4.63 Influencia de la superficie del fotocatalizador en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C.	253
Figura 4.64 Estudio del efecto fotolítico en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C.	254
Figura 4.65 Variación de la constante de velocidad en función de la superficie del fotocatalizador en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C	256
Figura 4.66 Estudio de la influencia del caudal en la degradación del 4-Clorofenol a concentración inicial de 0,8 mM y $T = 25 \pm 1$ °C.	258
Figura 4.67 Variación de la constante velocidad operacional en función del caudal y tiempo de contacto. Degradación 4-Clorofenol a $C = 0,8$ mM y $T = 25 \pm 1$ °C	259
Figura 4.68 Cálculo de las velocidades iniciales a distintas concentraciones en la eliminación del 4-clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.	262
Figura 4.69 Ajuste a la ecuación diferencial de Langmuir-Hinshelwood de las velocidades iniciales eliminación de 4-clorofenol, $Q = 2000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.	263
Figura 4.70 Ajuste a la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood a distintas concentraciones en la eliminación de 4-clorofenol a $Q = 1000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C	265
Figura 4.71 Estudio de la variación de la constante de velocidad operacional con la concentración inicial. Degradación 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C	267
Figura 4.72 Variación de la constante de velocidad operacional en función de la concentración inicial. Degradación 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.	269
Figura 4.73 Influencia de la temperatura en la degradación del 4-Clorofenol a concentración 0,8 mM y $T = 25 \pm 1$ °C	272
Figura 4.74 Ajuste de la ecuación de Arrhenius. Variación de la constante de velocidad operacional en función de la temperatura. Degradación del 4-Clorofenol	273
Figura 4.75 Ajuste de la ecuación de Eyring.	273
Figura 4.76 Características estructurales fibra original antes de usarse. Análisis superficial por microscopía electrónica y por microanálisis elemental EDX	275
Figura 4.77 Estado fibra fotocatalítica después 24 horas de utilización en reacción fotocatalítica de 4-clorofenol, 0,8 mM, $Q = 2000$ L/h y temperatura = 20 ± 1 °C.	276
Figura 4.78 Estudio de la influencia del estado del tubo de cuarzo sobre la velocidad de degradación del 4-clorofenol	277

Figura 4.79 Influencia del estado de la fibra sobre la constante de velocidad operacional para la descomposición del 4-clorofenol después de los experimentos.	279
Figura 4.80 Resultados de los ensayos de limpieza de la fibra fotocatalítica después de su utilización en la degradación de 4 clorofenol durante 24 horas	280
Figura 4.81 Porcentaje superficial de Titanio después de los procedimientos de limpieza de la fibra, salvo la fibra sin usar.	281
Figura 4.82 Estabilidad de la fibra fotocatalítica con el pH.	283
Figura 4.83 Estabilidad de la fibra fotocatalítica frente a concentraciones de peróxido de hidrógeno	284
Figura 4.84 Estudio del efecto fotolítico y fotocatalítico en la degradación del fenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C	285
Figura 4.85 Estudio de la estabilidad de la fibra en la degradación del fenol por microscopía electrónica y análisis superficial por EDX	286
Figura 4.86 Estudio del efecto fotocatalítico y fotolítico en la degradación del pireno de concentración inicial $6.010 \cdot 10^{-3}$ mM, a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C	287
Figura 4.87 Estudio del efecto de la concentración inicial en la degradación del pireno a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C	288
Figura 4.88 Estudio de la estabilidad de la fibra después de su uso en la degradación del pireno por microscopía electrónica y análisis por EDX	289
Figura 4.89 Estudio del efecto de la concentración inicial en la degradación fotocatalítica del bisfenol A en condiciones de $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C	290
Figura 4.90 Estudio de la estabilidad de la fibra en la degradación del bisfenol A por microscopía electrónica y análisis por EDX	291
Figura 4.91 Degradación fotocatalítica de los diferentes compuestos estudiados	292
Figura 4.92 Explicación esquemática de la variación de la velocidad de degradación de un contaminante en función de la adsorción superficial del contaminante sobre la fibra	294
Figura 4.93 Descomposición del 4-clorofenol por fotocatalisis	295
Figura 4.94 Ecotoxicidad inicial y final en la degradación del bisfenol A	298
Figura 4.95 Eliminación del amonio a dos intensidades de radiación y a diferentes pHs a $Q = 1000$ L/h y temperatura 20 ± 1 °C	303
Figura 4.96 Variación del oxígeno disuelto durante el tiempo de reacción en la degradación del amonio.	304

Figura 4.97 Variación de la conductividad con el tiempo en la eliminación del amonio a dos intensidades de radiación y a diferentes pHs	305
Figura 4.98 Eliminación del amonio a diferentes pHs e intensidades de la lámpara	305
Figura 4.99 Eliminación del amonio por diferentes tratamientos de fotólisis, fotocatalisis y stripping en función del tiempo a pH = 11, lámpara de 25 W UV-C y $T^a = 20 \pm 1$ °C	307
Figura 4.100 Mecanismo propuesto para la eliminación del amonio en base a investigaciones precedentes	308
Figura 4.101 Ajuste de la degradación del amonio según curva cinética de progreso monoexponencial a línea base a $Q = 1000$ L/h y temperatura 20 ± 1 °C	309
Figura 4.102 Determinación de las velocidades iniciales a distintas concentraciones iniciales en la degradación del amonio a pH = 11,0, $I = 25$ W, $Q = 1000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C	313
Figura 4.103 Ajuste a la ecuación diferencial de Langmuir-Hinshelwood de los datos velocidad inicial versus concentración inicial para la eliminación de amonio a pH = 11,0, $I = 25$ W, $Q = 1000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C	314
Figura 4.104 Ajuste a la ecuación integrada de velocidad de Langmuir-Hinshelwood a distintas concentraciones iniciales de los datos de eliminación de amonio a pH = 11,0, $I = 25$ W, $Q = 1000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.	316
Figura 4.105 Ajuste a la ecuación monoexponencial tendente a cero a distintas concentraciones para la eliminación de amonio a pH = 11,0, $I = 25$ W, $Q = 1000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C	319
Figura 4.106 Ajuste a la ecuación monoexponencial tendente a cero a distintas concentraciones para la eliminación de amonio a pH = 11,0, $I = 25$ W, $Q = 1000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.	320
Figura 4.107 Esquema simplificado del mecanismo de reacción para dos reacciones paralelas.	321
Figura 4.108 Ajustes de las 3 ecuaciones diferenciales simultáneamente según el mecanismo propuesto de 2 ecuaciones paralelas de degradación del amonio a dos intensidades de radiación y diferentes pHs, $Q = 1000$ L/h y temperatura 20 ± 1 °C.	323
Figura 4.109 Estudio de la estabilidad de la fibra en la eliminación del amonio por microscopía electrónica y análisis por EDX.	325

Figura 4.110 Especies vegetativas y esporas de Clostridium en las EDARs de Salamanca y Monleras	327
Figura 4.111 Curvas de inhibición microbiana de Clostridios sulfito-reductores de la EDAR de Salamanca	328
Figura 4.112 Curvas de inhibición microbiana de Clostridios sulfito-reductores de la EDAR de Monleras	329
Figura 4.113 Ajustes a modelos matemáticos de la inactivación de Clostridios sulfito-reductores en la EDAR de Salamanca.	330
Figura 4.114 Ajustes modelos matemáticos para la inactivación de Clostridios sulfito-reductores en la EDAR de Monleras.	335

Abreviaturas

- ADN - Ácido Desoxirribonucleico
- AEMET – Agencia Estatal de Meteorología de España
- AENOR – Asociación Española de Normalización y Certificación
- ARN - Ácido Ribonucleico
- ATP - Trifosfato de Adenosina
- CE – Comunidad Europea
- CHD – Confederación Hidrográfica del Duero
- CIDTA – Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua
- COT – Carbono Orgánico Total
- DAD - Detector Diodo Array
- DBO – Demanda Biológica de Oxígeno
- DMA – Directiva Marco del Agua
- DQO – Demanda Química de Oxígeno
- ECM – Error Cuadrático Medio
- EDAR – Estación Depuradora de Aguas Residuales
- EDCs - Disruptores Endocrinos
- EDX - Espectrometría de Dispersión de rayos X
- ENH – Electrodo Normal de Hidrógeno
- ETAP – Estación de Tratamiento de Aguas Potables
- GPS - Global Positioning System – Sistema de Posicionamiento Global
- HPLC - Cromatografía Líquida Alta Eficacia
- ICA – Índice de Calidad del Agua
- IGC – Índice General de la Calidad
- L-H – Langmuir-Hinshelwood
- LIC – Lugares de Interés Comunitario
- NCA - Normas de Calidad Ambiental
- NFS - Fundación de Saneamiento Nacional de los Estados Unidos
- OECD – Organización Económica para la Cooperación y el Desarrollo
- OMS – Organización Mundial de la Salud
- PCA – Análisis de Componentes Principales
- PCBs - Compuestos Orgánicos Clorados

PHAs - Compuestos Aromáticos Policíclicos
PLS - Partial Least Squares – Mínimos Cuadrados Parciales
PO – Fósforo Orgánico
POA - Procesos de Oxidación Avanzada
PVC - Policloruro de Vinilo
SAIH - Sistema Automático de Información Hidrológica
SVD – Singular Value Descomposición
UVC – Ultravioleta C
UWQI – Universal Water Quality Index
VIP - Variable Influence on Projection
WQI – Water Quality Index – Índice de Calidad del Agua NFS
ZEPA – Zona de Especial Protección de Aves

I. Introducción

Los ríos y en general las aguas superficiales juegan un papel fundamental en la asimilación, transporte y transformación de las cargas contaminantes de tipo antropogénico. Estos cuerpos de agua se ven afectados directamente por diferentes presiones, como son la contaminación por aguas residuales urbanas, industriales, escorrentías, así como por otros efectos naturales como la precipitación y los procesos climáticos a los que son sometidos durante su curso habitual (Walling and Webb, 1986; Meybeck, 2005; Duh *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2009)

El buen estado de las masas de aguas superficiales tiene una especial significancia para la Unión Europea. Así, la directiva marco del agua (Directiva 2000/60/CE) establece un escenario comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas superficiales, con el fin de prevenir y reducir su contaminación, fomentar su uso sostenible, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y las sequías; en ese sentido los estados miembros deben de proveer las medidas necesarias para un buen estado químico y ecológico de sus aguas superficiales. Por otro lado, en la directiva 91/271/CEE (traspuesta a la legislación española en el RD 11/1995), se establecen los requerimientos mínimos para la recogida, tratamiento y vertido de aguas residuales a los cauces receptores. Esta directiva divide los municipios que tienen que tratar sus aguas residuales en función de la población, recomendando que los municipios con menos de 2.000 habitantes equivalentes deben de disponer de un tratamiento adecuado capaz de garantizar los objetivos de calidad del medio receptor.

En España, en los grandes municipios (más de 20.000 habitantes equivalentes) se han construido grandes depuradoras para el tratamiento de sus aguas residuales, pero en la provincia de Salamanca, la mayoría de los municipios de menos de 2.000 habitantes no tienen depuración de sus aguas residuales y debido a su orografía es difícil la construcción de depuradoras que agrupen el vertido de varios municipios pequeños. En estos municipios, los costes por habitante son elevados, hay grandes limitaciones de financiación por la escasez de ingresos municipales y, en muchos casos, los municipios vierten además en zonas protegidas, lo que implica especiales requerimientos en cuanto a la eliminación de los contaminantes y nutrientes presentes.

En general, tanto las grandes plantas depuradoras convencionales como las de bajo coste, no han resultado efectivas para la eliminación de contaminantes emergentes que son altamente tóxicos y no biodegradables, como son los pesticidas, herbicidas, Compuestos Policíclicos Aromáticos (PHAs) o Disruptores Endocrinos (EDCs) (Malato *et al.*, 2009; Thiruvenkatachari *et al.*, 2008), que en muchos casos son vertidos procedentes de industrias instaladas en los polígonos industriales, también en los pequeños municipios. En este sentido, se ha observado un elevado potencial de depuración usando procesos de oxidación avanzada, que resultan eficaces para la eliminación de estos contaminantes emergentes procedentes de las aguas industriales de empresas de tenerías, agroalimentarias, talleres de pintura, etc. (Gogate and Pandit, 2004; Rosnfeldt *et al.*, 2006; Stasinakis, 2008).

Por todas estas razones, tiene un gran interés práctico el estudiar en profundidad la situación actual de las cuencas fluviales de la provincia de Salamanca: cuencas del río Alagón y Águeda, que comprende esta última los ríos Águeda y Huebra. Para lo cual es necesario analizar muestras de agua en distintos puntos del cauce de los ríos principales y de sus afluentes. Se han de medir diferentes variables indicadoras de la calidad de las aguas y el impacto de las aguas residuales de los municipios sin depuradoras en las aguas fluviales. Así mismo, se deben estudiar diferentes alternativas de depuración de bajo coste y los novedosos procesos de oxidación avanzada con reactores fotocatalíticos de TiO_2/UV (Ishikawa, 2005). La fotocatalisis puede resultar un método eficaz para la desinfección del agua y la eliminación de sustancias prioritarias como plaguicidas, PHAs, EDCs, etc. y nutrientes presentes en las aguas residuales industriales. El poder abordar todos estos aspectos de una manera sistemática constituye la justificación y novedad de la presente Tesis Doctoral. Para ello se utilizarán principalmente técnicas de estadística multivariante y modelos de índice de calidad del agua, que han de permitir la identificación de las variables que influyen mayoritariamente en los sistemas hídricos y materializar unas valiosas metodologías para la interpretación de los cauces fluviales (Vega *et al.*, 1998; Wunderlin *et al.*, 2001; Simeonov *et al.*, 2003; Ouyang, 2005; Shrestha & Kazama, 2007)

I.1 Consideraciones sobre los estudios de la calidad de aguas superficiales

I.1.1 La Calidad del Agua Superficial en los ríos de cuencas mediterráneas

En España, el agua es un recurso de propiedad común, está considerado libre, no tiene propietario y cualquiera puede usarlo de manera gratuita o bien pagando un precio muy bajo por el mismo, independientemente de que exista una disposición a pagar por él. Las razones históricas, socioculturales e institucionales, por las que se considera que el agua no tiene precio, hacen que el agua no sea un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal (Álvarez Rico *et al.* 2002). Así, durante siglos el uso del agua ha estado orientado a satisfacer la demanda de la población en cantidades suficientes, pero en los últimos 50 años, el aumento de la contaminación relacionada con un mayor desarrollo de la sociedad, en especial de las actividades agrícolas, unidas a algunas consecuencias de origen natural (sequías, inundaciones, etc.), han sobreexplotado los recursos hídricos, obligando a cambiar la idea sobre la gestión y el uso de ésta, favoreciendo las políticas de protección medioambientales (Marchetto *et al.*, 2008).

En este sentido, el cambio climático está afectando a los ecosistemas a escala planetaria (Briner *et al.*, 2013) y es especialmente importante en algunas regiones del mundo. Así varios modelos predictivos han demostrado que la región climática mediterránea es particularmente sensible al calentamiento global debido al progresivo establecimiento de un clima más seco y cálido (Sánchez *et al.*, 2004; Ceballos-Barbancho 2008). Los efectos de la sequía en la hidrología de las cuencas del área mediterránea (Mimikou *et al.*, 2000; Cidu *et al.*, 2007; Giorgi y Lionello, 2008; Barceló *et al.*, 2010; García-Prieto *et al.*, 2012), está siendo estudiada, ya que se espera que los efectos -en términos de frecuencia e intensidad- de la sequía hidrológica sean más severos debido al cambio climático. Este cambio climático afecta principalmente a los ríos no regulados que son temporales o intermitentes. Los ríos temporales son ecológicamente únicos, sustentan importantes procesos y funciones ecosistémicos y son muy relevantes en la

conservación y protección de la biodiversidad. Al mismo tiempo, reciben una gran cantidad de impactos humanos, incluidos la alteración del régimen de caudales, modificaciones de los cauces y canales, exceso de nutrientes y especies invasoras (Han *et al.*, 2009). Las predicciones del cambio climático han señalado que la región mediterránea sufrirá fuertes déficits en los caudales de sus ríos, por lo que aumentará la vulnerabilidad de los ríos temporales y de aquellos que ahora son perennes, que se convertirán en temporales. (Skoulikidis *et al.*, 2017; Karaouzas *et al.*, 2018). Estas condiciones no naturales de bajo flujo e inestabilidad hidrológica en los ríos mediterráneos pueden estar asociadas a mayores concentraciones de nitrógeno, fósforo y materia orgánica (Almeida *et al.*, 2014) y microcontaminantes orgánicos (Sabater *et al.*, 2016), los cuales pueden alcanzar concentraciones potencialmente peligrosas al ingresar a cursos de agua con una capacidad de dilución reducida.

Así, dentro de la problemática asociada a estos cambios naturales, la eutrofización es considerada, junto con los contaminantes persistentes, uno de los dos problemas ambientales más importantes en los ecosistemas de agua dulce de Europa (Skei *et al.*, 2000). La eutrofización es un fenómeno por el cual hay un enriquecimiento en el cauce de compuestos de nitrógeno y fósforo, causando un desequilibrio del medio acuático, que se manifiesta por una gran producción algal seguida frecuentemente de caídas del oxígeno disuelto perjudiciales para la fauna y flora del medio. La evaluación del estado trófico de un medio acuático expresa entonces la relación entre la disponibilidad de nutrientes y el crecimiento del fitoplancton dentro del sistema, por lo que el proceso de eutrofización depende principalmente del marco geográfico del medio y de las cargas de nutrientes que recibe, y se ve afectado no sólo por el aporte de nutrientes como el nitrógeno y el fósforo, sino también por factores como la temperatura, el pH, la turbidez, etc. (Carlson y Simpson, 1996). En España se encontraban en estado eutrófico, ya en los años 1990, el 80% de los lagos, el 70% de los reservorios y el 60% de los ríos (Cobelas & Olmo, 1992). Además, estudios realizados prevén un aumento de la eutrofización a escala global durante las dos próximas décadas, estabilizándose en las regiones de la OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development), Rusia y Ucrania, y aumentando de forma destacable en países como China, Rusia, India, Indonesia, Sudáfrica o Brasil (OECD, 2012).

El otro gran problema es el aumento de los contaminantes emergentes dentro de los cauces de ríos mediterráneos. Dentro de estos contaminantes podemos considerar los productos farmacéuticos, productos de cuidado personal e higiene, compuestos disruptores endocrinos, retardantes de llama, pesticidas y edulcorantes artificiales y sus metabolitos que, como es bien sabido, tienen todos ellos un impacto negativo sobre la salud humana y sobre los ecosistemas acuáticos (Richardson y Kimura, 2016). Los contaminantes emergentes son difícilmente degradados en el medio acuoso y pueden causar daños en concentraciones muy bajas, de pocos ng/L a cientos de µg/L, en especial en aquellos cauces con muy bajo caudal (Tran *et al.*, 2013). Además, su bioacumulación ambiental provoca en el hombre un anormal control hormonal que causa alteraciones reproductivas, disminución de la fecundidad, aumento de la incidencia de cáncer de mama y de testosterona y resistencia persistente a los antibióticos (Tijani *et al.*, 2013). Particular preocupación son los residuos de los antibióticos que pueden inducir el desarrollo de genes resistentes a los antibióticos que pueden favorecer a las superbacterias (Ahmed *et al.*, 2015). Hay que destacar también, las limitaciones que tienen las Estaciones Potabilizadoras (ETAP) en la eliminación de los contaminantes emergentes en el tratamiento de las aguas superficiales para su consumo humano (Patiño *et al.*, 2014).

Los contaminantes emergentes se encuentran en las aguas residuales, tanto urbanas como industriales, y los sistemas de tratamiento convencionales, incluso técnicas como filtración por carbón activado y/o la ósmosis inversa que se han utilizado para la eliminación de estos contaminantes, no han conseguido su erradicación definitiva (Casas y Bester, 2015; Yang *et al.*, 2016). Como alternativa, se han introducido Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como técnicas adecuadas para la eliminación de contaminantes orgánicos, y en la actualidad se encuentran entre las tecnologías más prácticas para mejorar la biodegradación y desintoxicación de la descarga de efluentes en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) (Salimi *et al.*, 2017).

La depuración y la gestión adecuada de los ríos, manteniendo en los ríos regulados el nivel y el flujo con un caudal adecuado, puede mejorar la calidad del agua, sobre todo cuando se dan especies fitoplanctónicas, como las cianobacterias, las cuales pueden dañar a la población humana. (Webster, 2000).

I.1.2 Impactos humanos sobre las aguas superficiales

Las actividades humanas ejercen una influencia sobre el medio que las rodea. Se considera impacto a la acción o actividad humana que produce una modificación, alteración o perturbación con su posterior efecto, ya sea favorable o desfavorable, en el medio o en alguno de los componentes que lo forman, modificando su calidad o el grado de conservación de los ecosistemas. La Ley de Aguas define la contaminación del agua o contaminación del medio hídrico como la acción de introducir materiales o formas de energía o inducir condiciones sobre el agua, que de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial para su calidad en relación con sus posteriores usos y servicios ambientales o con su función biológica.

El Ciclo Integral del Agua consiste en la utilización de los recursos hídricos proporcionados por la naturaleza para su utilización por los hombres y su devolución al medio natural en las mejores condiciones. En la figura 1.1 se esquematizan los usos e impactos humanos sobre el ciclo del agua destacando, dentro de los impactos humanos que se producen sobre los ríos, los provenientes de las actividades urbanas, industriales, agrícolas y ganaderas.

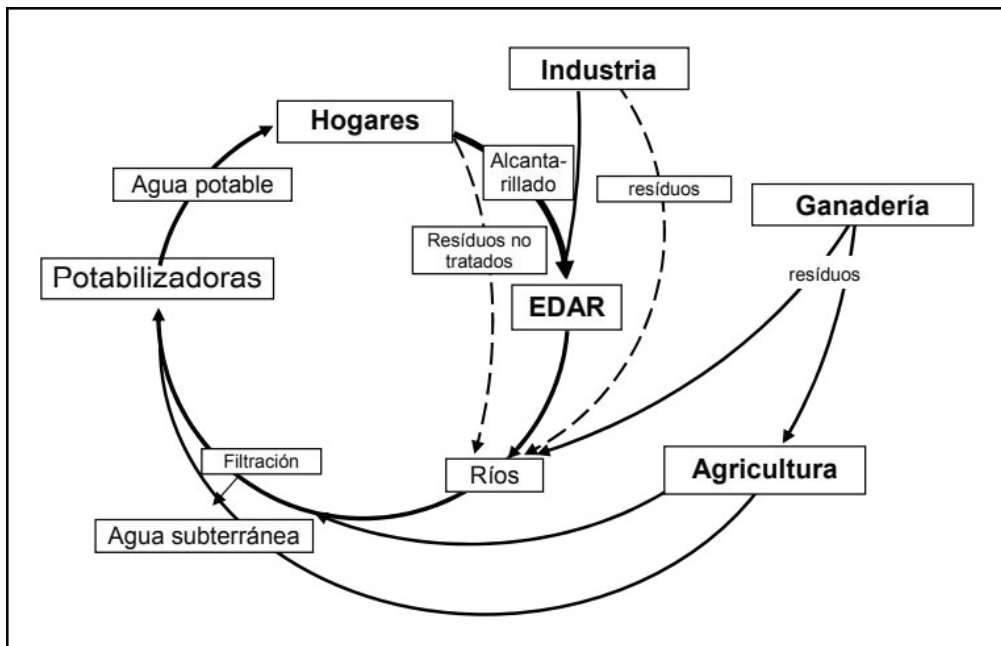


Figura 1.1. Ciclo Integral del Agua.

Uno de los mayores impactos que se producen sobre los cauces son las descargas al medio de las aguas residuales, en especial las aguas residuales urbanas. Estas descargas al medio receptor se denominan vertidos. Vertido, según la Ley de Aguas, se considera toda emisión de contaminantes realizada directa o indirectamente a las aguas continentales. Se denominan aguas residuales urbanas, aquellas que proceden de un uso determinado, ya sea de origen natural o de la red, y comprenden generalmente las aguas utilizadas en las diferentes actividades domésticas y en la eliminación de excrementos, que posteriormente se mezclan en la red de saneamiento, dependiendo si es unitario o separativo, con las aguas procedentes de pequeños negocios, aguas de limpieza urbana, riego de parques y jardines, etc., y en el caso de las redes unitarias con las aguas pluviales.

Los distintos residuos que se encuentran en las aguas residuales urbanas, ejercen acciones nocivas, bien por si mismos o por las interacciones que pueden experimentar entre ellos. Las aguas residuales pueden tener distinta naturaleza, aunque por lo general, las aguas de origen doméstico varían muy poco, en su composición cualitativa y cuantitativa, ya que esta depende del tipo de alimentación y del nivel de vida de la población. Estas aguas están compuestas mayoritariamente por agua potable o agua tratada para el consumo humano y en menor cantidad contienen compuestos, inorgánicos y orgánicos, en estado gaseoso, sólido, en forma coloidal o en disolución, procedentes de todas las actividades enumeradas anteriormente, principalmente detergentes, grasas, restos alimenticios, desechos caseros, residuos fecales y orina, tierra y en menor medida sustancias tóxicas como metales pesados y compuestos orgánicos recalcitrantes procedentes habitualmente de fármacos y productos de limpieza personal e higiene. En cuanto a los gases disueltos que se encuentran en las aguas residuales urbanas podemos encontrar al oxígeno, el anhídrido carbónico, resultante de la descomposición de la materia orgánica, el nitrógeno, procedente de la atmósfera, y el sulfuro de hidrógeno. Por último, se hallan los componentes biológicos, donde destacan las bacterias, organismos macroscópicos, insectos y virus.

Estos compuestos pueden clasificarse según su naturaleza en compuestos conservativos y no conservativos. Los conservativos son aquellos cuya concentración en las aguas depende de la dilución del caudal del vertido en la masa de agua. Estos compuestos son generalmente estables y pueden tener carácter inorgánico (cloruros, sulfatos, etc.), trazas de metales, partículas minerales, etc., no suelen generar reacciones con el medio y con los microorganismos. (Huang *et al.*, 2012). Los compuestos no conservativos son todos aquellos que pueden alterarse en las aguas por una acción física, química o biológica (amonio, fosfatos, materia orgánica, etc.). Una sustancia no conservativa es afectada y degradada con el tiempo por factores ambientales como la luminosidad o la temperatura, así como por el fitoplancton, bacterioplancton y zooplancton (Ki *et al.*, 2009).

Podemos también clasificar los contaminantes del agua residual urbana, en relación a la importancia de su tratamiento y al impacto sobre el cauce receptor en:

- Sólidos en suspensión: Los sólidos no tratados producen en el medio acuático el desarrollo de depósitos de fango y condiciones anaerobias en el medio.
- Sólidos inorgánicos disueltos: Las sales disueltas provienen de la actividad humana, tales como cloruros, sulfatos, cianuros y cationes como el calcio y el sodio. Dependiendo de su concentración pueden causar graves daños en los ecosistemas
- Nutrientes: Los nutrientes provienen en forma de nitrógeno de la descomposición de proteínas, ureas, etc. El fósforo, en forma de ortofosfato, procede de los detergentes. Estos compuestos provocan eutrofización del medio.
- Materia orgánica biodegradable: Compuesta fundamentalmente por las proteínas, carbohidratos y grasas. Si se descargan al medio sin tratar pueden llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.

-
- Materia orgánica no biodegradable: Son compuestos como tensioactivos, fenoles, insecticidas, etc., que no son degradados por los microorganismos en los sistemas de depuración convencionales y se acumulan en el medioambiente.
 - Contaminantes emergentes: Son compuestos orgánicos e inorgánicos determinados en base a su carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o toxicidad. No se degradan y pueden tener graves repercusiones sobre la salud humana.
 - Metales pesados: Los metales pesados son añadidos al agua residual principalmente en pequeñas actividades comerciales y por pequeñas industrias. Son tóxicos en bajas concentraciones y provocan la muerte de la fauna y flora acuáticas.
 - Patógenos: Transmiten enfermedades contagiosas, si no son eliminados del agua residual.

Las alteraciones que puede sufrir un cauce natural por los vertidos de estas aguas residuales van a cambiar las propiedades físicas, químicas y biológicas de las aguas, causando modificaciones en el equilibrio natural de los ecosistemas y pudiendo ser fuente de problemas para la salud humana o para las especies de animales y plantas de interés en la zona.

Las alteraciones más importantes en las propiedades físicas son las siguientes:

- Producción de olores, generalmente desagradables.
- Sabores anómalos.
- Modificación de la temperatura (generalmente incremento).
- Acumulación de materia en suspensión.
- Modificación de la conductividad, turbidez y de la tensión superficial.

Las alteraciones de las propiedades químicas, en general, son consecuencia de modificaciones en los equilibrios químicos en disolución y pueden producir los siguientes efectos:

- Variación del pH de las aguas.
- Modificación de la salinidad.
- Cambios en el potencial de óxido-reducción.
- Variación en la dureza del agua.
- Disminución de la cantidad de oxígeno disuelto.
- Modificación de la solubilidad de sólidos, líquidos o gases.

En cuanto a las alteraciones biológicas más importantes son las siguientes:

- Introducción de bacterias, virus, protozoos y parásitos.
- Existencia de sustancias tóxicas o nocivas que son factores capaces de producir enfermedades e incluso la muerte de la flora y la fauna acuáticas o de los hombres y animales que llegan a ingerirla. (sustancias prioritarias identificadas en la Directiva 2013/39/CE).
- Presencia de agentes consumidores de oxígeno, provocado bien por la presencia de sustancias de tipo orgánico o inorgánico con propiedades reductoras, o bien por el aumento de especies de nitrógeno y fósforo, produciendo “blooms” de algas. Estos agentes pueden alterar seriamente el equilibrio ecológico del cauce.

Además de estas alteraciones en el medio, estos contaminantes pueden tener distinto grado de toxicidad. El grado de toxicidad de un contaminante en particular dependerá de la sensibilidad de las especies presentes en el medio a ese compuesto en particular (Casadio *et al.*, 2010). Otra característica de los contaminantes que pueden verterse a los ríos es su bioacumulatividad, la cual define a un tipo de sustancias que no pueden ser descompuestas y biodegradadas por los organismos presentes en el medio receptor, y por lo tanto se almacenan en éstos, manteniendo sus respectivas propiedades tóxicas. Estas sustancias al no ser eliminadas pasan a formar parte de la cadena alimenticia de las especies involucradas en la zona, bioacumulándose en ellas con el tiempo (Gagnon *et al.*, 2006).

Por lo general toda sustancia sufre degradación en el medio natural, proceso de autodepuración, pero a efectos prácticos la degradabilidad de ciertas sustancias se presenta en escalas temporales tan grandes que en la práctica pueden ser consideradas como conservativas con relación al proceso que se esté analizando. El vertido de estas aguas residuales al medio natural puede empeorar el estado ecológico de las masas de agua receptoras, reduciendo su utilidad para usos posteriores y empeorando el ecosistema y la comunidad biológica allí establecidos. Por lo tanto, el mantenimiento del buen estado ecológico de las masas de agua naturales se focaliza en dos puntos principales: el tratamiento de las aguas residuales previo a su vertido al medio natural, y la recuperación de la calidad de las aguas naturales ya degradadas.

Con el fin de evitar la mayor parte de estos problemas y mantener las condiciones de salubridad en las aguas, evitando epidemias y otro tipo de enfermedades, surge la necesidad del tratamiento de las aguas residuales antes de su vertido a los cauces naturales. El tratamiento de las aguas residuales urbanas se realiza en las plantas de tratamiento denominadas EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales). La depuración se puede realizar bien utilizando tecnología de tipo convencional para grandes poblaciones, o bien utilizando tecnologías alternativas de bajo coste, denominadas tecnologías blandas, en el caso de la depuración de pequeñas poblaciones, que son las habituales en los municipios que tienen depuración en los cauces estudiados en el presente trabajo

La recuperación de la calidad de las aguas naturales degradadas es un aspecto destacado en la legislación europea, y se sitúa como uno de los objetivos principales en la Directiva Europea que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, es decir, la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. El objetivo último de este texto legislativo, conocido como la Directiva Marco del Agua, era alcanzar un «buen estado» ecológico y químico de todas las aguas comunitarias para el año 2015. Se entiende por buen estado ecológico aquel que presentan las masas de agua inalteradas o con alteraciones de escasa importancia. Sin embargo, y a pesar de todos los esfuerzos realizados en esa dirección, previamente a la fecha límite marcada, ya se observó la baja probabilidad de alcanzar dicho propósito en la mayoría de las masas de agua (Phillips, 2014).

I.1.3 Autodepuración de las aguas superficiales

Una vez que la contaminación, en sus diversas formas, ha llegado al sistema fluvial, se comienza a producir un proceso de recuperación del curso de agua denominado autodepuración. La autodepuración de las aguas se puede definir como el conjunto de procesos físicos y bioquímicos que ocurren de forma natural en un cauce y que cumplen la misión de degradar o reducir esa contaminación, que puede estar presente de forma natural o incorporada al cauce por escorrentías o descargas antropogénicas de forma deliberada. Cuando esta capacidad que tiene un río para eliminar la contaminación vertida sobre él, es rebasada, el río comienza a presentar signos de contaminación, como turbidez, malos olores, eutrofización, etc.

La capacidad de autodepuración de un cauce dependerá de diversos factores entre los que se encuentran la naturaleza y tamaño del vertido, y por consiguiente la concentración y naturaleza de los contaminantes, así como la periodicidad en su descarga. Estos contaminantes que ingresan a los ríos son autodepurados de forma natural ya sea por medios físicos o por bioquímicos. Entre los mecanismos físicos utilizados que favorecen esta capacidad de autodepuración, destacan la dilución, hidromorfología, la temperatura, la luz solar y los procesos de flotación y sedimentación.

En cuanto a los procesos bioquímicos, hay que mencionar que los elementos que se encuentran en los vertidos son principalmente carbono, fósforo y nitrógeno. Estos elementos existentes en el cauce receptor, a la vez forman parte del zooplancton (plancton formado mayoritariamente por especies animales microscópicas generalmente protozoos, cladóceros, rotíferos y larvas de gusanos, moluscos y peces, etc.), bacterioplancton (plancton formado por bacterias) y fitoplancton (plancton formado mayoritariamente por especies vegetales fundamentalmente algas y cianobacterias), por lo que las principales transformaciones que sufren se resumen en los ciclos biogénicos del carbono, nitrógeno y fósforo, siendo estos de gran importancia en la autodepuración. Cada uno de estos factores que influyen en los procesos físicos y bioquímicos de autodepuración de los ríos se tratarán a continuación.

I.1.3.1 Procesos Físicos de Autodepuración

Como se ha indicado, existen una serie de factores que influyen en los procesos físicos de autodepuración de los cauces.

a. Efecto de la dilución

El caudal del medio receptor, la velocidad del agua y el estado previo de conservación del cauce juegan un papel importante en la degradación de la contaminación, ya que permitirá la dilución del vertido y facilitará su posterior degradación. Desde el momento en el que el vertido entra en contacto con el agua del medio, se empieza a producir un fenómeno de dilución debido tanto a fenómenos de difusión como a diferentes factores de advección, tales como corrientes ambientales, cantidad de movimiento introducida, diferencia de densidades, temperatura, etc.

En el instante de la mezcla las características del cauce cambian abruptamente como resultado de la combinación de las corrientes. Se pueden establecer cuatro zonas de influencia de un vertido que se han representado en la figura 1.2. (Hernández Muñoz, 1994; Unda, 1998)

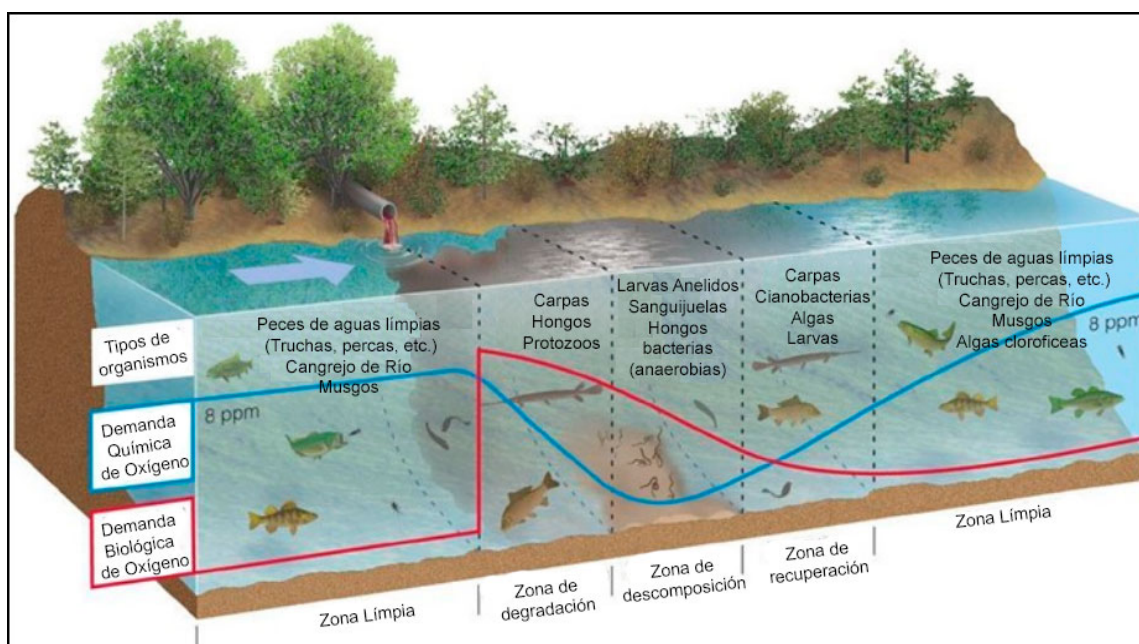


Figura 1.2. Zonas de influencia de los vertidos. Variación del oxígeno en la zona de vertido

El efecto de dilución en cada zona de mezcla tiene las siguientes propiedades en cuanto al oxígeno disuelto y a los organismos presentes en cada zona:

- a) ZONA DE DEGRADACIÓN: Es la zona inmediata a la incorporación de las aguas contaminadas al río. Es el área con mayores concentraciones de contaminantes. Desaparecen peces y algas y en el fango aparecen gusanos tubíficos, hongos y protozoos ciliados. Es posible la existencia de peces que necesitan poco oxígeno y se alimentan de materia orgánica.
- b) ZONA DE DESCOMPOSICIÓN ACTIVA: El oxígeno desciende a los niveles mínimos, pudiendo llegar a cero. No viven peces, y los organismos encargados de la descomposición orgánica trabajan activamente. Se pueden desprender gases (metano, hidrógeno, nitrógeno, ácido sulfhídrico y otros de mal olor). Pueden aparecer espumas en la superficie.
- c) ZONA DE RECUPERACIÓN: Aumento del oxígeno, agua más clara, reaparición de la vida acuática macroscópica, disminución de hongos y aparición de algas. Es posible encontrar nitratos, sulfatos, fosfatos y carbonatos. Aparecen peces resistentes.
- d) ZONA DE AGUA LIMPIA: Condiciones de corriente natural. El oxígeno disuelto está cerca de la saturación. Peces útiles para la pesca. Pueden quedar bacterias patógenas resistentes y compuestos metálicos no alterados por los procesos bioquímicos presentes.

b. Efecto de la flotación y la sedimentación

Entre los mecanismos físicos utilizados para la autodepuración de sustancias sólidas destacamos la flotación y la decantación. Así, los productos flotantes (sólidos flotantes, aceites y grasas, etc.) quedan retenidos por las plantas y en las orillas del río, de esta manera, poco a poco el agua va quedando libre de estos elementos. A su vez los elementos pesados se van quedando depositados en el fondo por decantación, por lo que el agua queda libre de partículas sedimentables. Los remansos de los ríos, lentitud en el discurrir del agua, y el transcurso del cauce favorecen estas dos acciones.

Pero por otro lado, los sólidos gruesos que sedimentan y forman mantos de lodo en los fondos de los cauces, dan lugar a una descomposición anaerobia, produciéndose gases (metano, sulfúrico) que causan burbujeo y olores en las aguas del río. Además, el arrastre originado por una avenida puede levantar el lodo finamente dividido y llevarlo aguas abajo, llegando a matar a los peces al alojarse en sus agallas. Los diferentes tipos de corrientes arrastrarán y mezclarán los productos de descomposición con el agua de las capas superiores, aumentando la turbidez y la contaminación del agua, y disminuyendo el oxígeno, pudiendo acabar con la vida de los peces. Al final lodos suspendidos vuelven a depositarse en el fondo, pudiendo cubrir las zonas de desove de los peces y la eliminación total del bentos, es decir, la comunidad formada por los organismos que habitan el fondo de los ecosistemas (Thomann y Mueller, 1987).

c. Efecto de la morfología del cauce

La hidromorfología del cauce, es decir su forma y dinámica tienen influencia en factores como la concentración de oxígeno disuelto en el agua. El oxígeno disuelto en el agua es uno de los factores más importantes en la autodepuración de un río, por lo que el balance del oxígeno disuelto mide la capacidad de autodepuración del cauce (Rodríguez, 2003). En cuanto a la forma del cauce, cuanto mayor profundidad tiene, menor es su capacidad de autodepuración debido a la escasez del oxígeno disuelto en la vertical, y cuanto mayor superficie presenta, mayor es la autodepuración porque mayor será el contacto del oxígeno con el aire y será mayor la transferencia de masa aire/agua.

Respecto a la dinámica del cauce, una mayor velocidad del agua favorece la autodepuración, ya que se oxigenará más rápido. Así, uno de los procesos físicos de mayor importancia es la reaireación, que se da por los saltos y caídas de agua a lo largo del río, ya que estos oxigenan de gran manera el agua del río, debido a que aumentan la capacidad de intercambio del oxígeno con el aire de la superficie. Así, puede decirse que estas corrientes rápidas reducen el tiempo de recuperación, pero afectarán a extensiones de río más largas, ya que tendrán una mayor capacidad de dispersión de los contaminantes. En cambio, una corriente lenta favorece la sedimentación de los sólidos, y trae como resultado una clarificación y reposo del río que a la vez favorece el

crecimiento de las algas y la consiguiente producción de oxígeno. Así pues, una corriente lenta puede necesitar un tiempo más largo de recuperación, pero confina los efectos indeseables a una longitud más corta de su curso (Thomann y Mueller, 1987).

d. Efecto de la temperatura

Las biocenosis es la comunidad formada por los organismos que habitan el fondo de los ecosistemas, principalmente las bacterias y el fitoplancton, que serán las encargadas de la degradación de la materia orgánica, especies de nitrógeno y fósforo. Las bajas temperaturas reducirán e incluso llegarán a detener la actividad de estos organismos, de modo que en verano la descomposición tiene lugar de modo mucho más rápido que en invierno. Por otro lado, el oxígeno es menos soluble en el agua caliente que en el agua fría, lo cual hace que el oxígeno disuelto tienda a disminuir en verano, siendo ésta la época más crítica.

e. Efecto de la luz solar

La intensidad lumínica o radiación solar desempeña un papel importante en la calidad del agua, dados los efectos bactericidas de esta radiación, a la vez que influye en las tasas de fotosíntesis del fitoplancton, la claridad, el color y otros aspectos estéticos. Este parámetro depende de diferentes variables como la latitud del lugar, la época del año, la hora del día y de algunos factores climatológicos (nubosidad, presencia de partículas atmosféricas en suspensión, etc.), así como de la turbidez del agua debida a vertidos que aumentan la concentración de los sólidos suspendidos en el medio acuático, provocando una disminución significativa de la intensidad lumínica que atraviesa la columna de agua. Así, el factor más importante en la inactivación de los microorganismos introducidos por un vertido es la luz solar, la cual tiene un mayor efecto en un medio receptor poco profundo (Sinton *et al.*, 2001). Por otro lado, la luz solar estimula también el desarrollo de las algas, las cuales producen oxígeno durante el día, proceso de fotosíntesis, ayudando de este modo a la oxidación de la materia inestable. Por la noche las algas quedan inactivas, consumiendo oxígeno mediante el proceso de la respiración, y por consiguiente el contenido de oxígeno del agua puede ser mucho menor por la mañana temprano que al caer la tarde.

I.1.3.2 Procesos Bioquímicos de Autodepuración

Aparte de los procesos físicos, los ríos emplean mecanismos bioquímicos para liberarse de los contaminantes, como son la neutralización de los ácidos y las bases provenientes de los vertidos. Además, existen procesos de gran importancia en los que los organismos existentes en el agua o que se encuentran presentes en los vertidos, como bacterias, algas, hongos, insectos, que utilizan la materia orgánica, nitrógeno y fósforo existentes en las aguas, metabolizándola y transformándola. Los efectos ambientales ocasionados por las sustancias contaminantes dependen de la naturaleza y concentración de éstas, principalmente de cómo sus compuestos bioquímicos alteren el equilibrio del medio, produciéndose fenómenos de eutrofización, afecciones biológicas a especies de flora y fauna o favoreciendo el crecimiento de unas especies sobre otras (Guevara, 1996). Así por ejemplo, una de las características más importantes de las algas es su capacidad depuradora del río, ya que a través del proceso de fotosíntesis incorporan oxígeno al agua, contribuyendo de esta manera a la oxidación de la materia orgánica por un lado y por otro a aumentar el oxígeno disuelto en el agua, el cual será utilizado por las otras comunidades u organismos que componen la flora y fauna del medio acuático donde viven, estableciéndose relaciones entre ellos a través de los ciclos biogénicos que trataremos a continuación.

a. El ciclo del carbono

El ciclo del carbono forma la columna vertebral sobre la que se basan los otros ciclos elementales. La entrada del carbono al medio acuático puede producirse desde diversas fuentes, tanto naturales como debidas a descargas de materia orgánica sobre el cauce receptor. Por un lado, y dada la alta solubilidad del dióxido de carbono (CO_2) en el agua, hace que la capacidad de almacenamiento de carbono en el agua sea muy alta. Por otro, el carbono inorgánico disuelto procede de diferentes fuentes. Éstas incluyen la reaireación de la superficie, la respiración de las algas, la oxidación de la materia orgánica y la remineralización del detritus (Zouiten, 2012).

El dióxido de carbono disuelto se combina con el agua para formar el ácido carbónico que, a su vez, se disocia en iones bicarbonatos, iones carbonatos y iones hidrogeno. El equilibrio de las distintas formas de carbono en el medio tiene gran importancia, ya que dicho equilibrio afecta directamente al pH que, a su vez, puede afectar a los constituyentes químicos y biológicos del ecosistema. El dióxido de carbono está implicado en la mayoría de los procesos más importantes, incluyendo la reaireación de la superficie, la respiración bacteriana, la excreción, la absorción algal por fotosíntesis y las reacciones de pérdida orgánica.

El carbono es el constituyente básico de todos los compuestos orgánicos y está implicado en la fijación de la energía solar por fotosíntesis. El fitoplancton, a través del proceso de la fotosíntesis, toma el CO₂ de la atmósfera o del que se halla disuelto en el agua y lo incorpora a los componentes vivos del ecosistema. Este carbono fijado fotosintéticamente servirá de alimento a los demás componentes de la cadena trófica. Así, la liberación de la materia orgánica por parte del fitoplancton estimula la incorporación de compuestos carbonados y nutrientes en las comunidades bacterianas heterotróficas (Fuhrman, 1991). El bacterioplancton (bacterias generalmente heterótrofas) son las responsables del 95 % de la degradación de la materia orgánica disuelta, oxidándola a CO₂, convirtiendo ésta en nutrientes disponibles a los demás organismos de la cadena trófica. El bacterioplancton se alimenta, aproximadamente de un 50%, de subproductos algales (Coveney, 1982) y a su vez las bacterias heterótrofas son responsables del consumo de un 30% del material excretado por el fitoplancton (Iturriaga y Zsolnay, 1983).

El detritus representa la materia orgánica particulada presente en la columna de agua. Su concentración aumenta debido a la muerte del fitoplancton y del zooplancton, así como a la excreción del zooplancton que depende, a su vez, de la asimilación del fitoplancton (Zouiten, 2012). Una parte del detritus se descompone por las bacterias, convirtiéndose en una fuente de nitrógeno, fósforo y carbono en un proceso conocido como remineralización y otra parte sedimenta formando asimismo una fuente de carbono. En la figura 1.3 se muestra un esquema simplificado del ciclo del carbono detallado en este apartado.

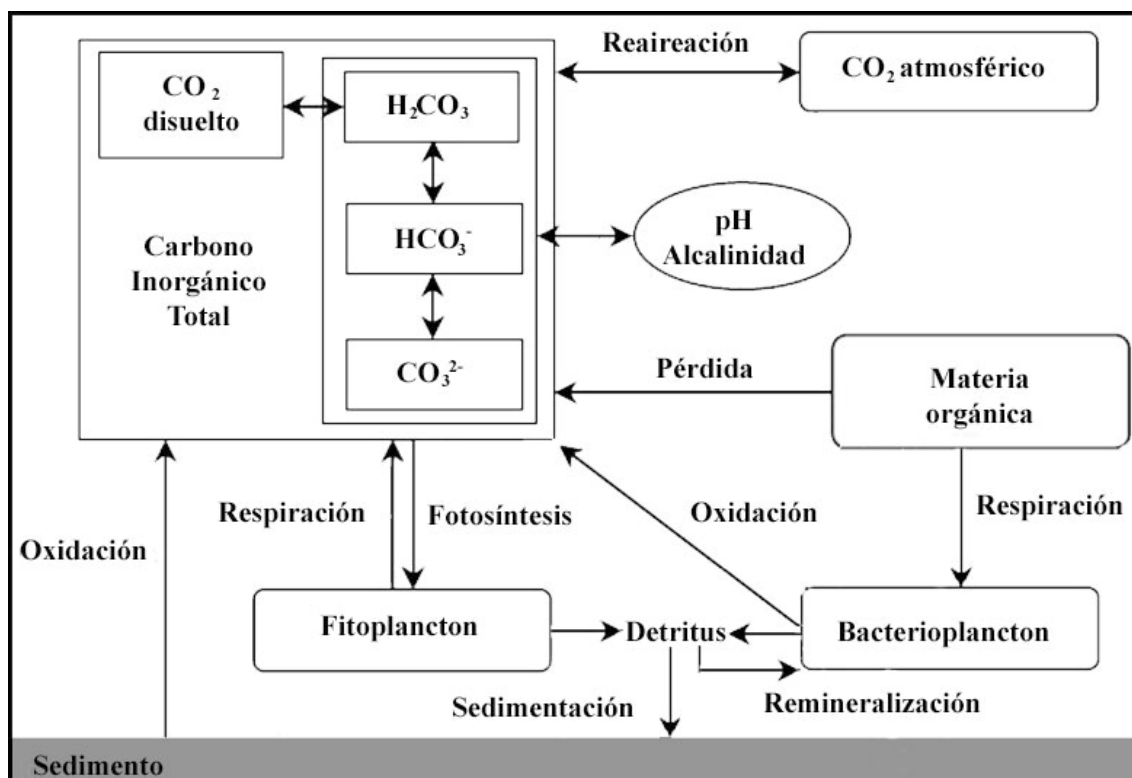


Figura 1.3 Esquema simplificado del ciclo del carbono en el agua de un río. (Adaptado a partir de Zouiten 2012)

b. El ciclo del nitrógeno

El nitrógeno es un elemento esencial para el crecimiento de los microorganismos ya que se integra en las moléculas de proteínas y de ácidos nucleicos. El aporte del nitrógeno al medio acuático puede venir por varias vías, algunas antropogénicas como las escorrentías y las aguas subterráneas con exceso de nitrógeno (lixiviación de los fertilizantes del suelo), o también por las aguas residuales urbanas. Otra vía puede ser la atmosférica, donde el nitrógeno está presente en más de un 78 %. Algunas bacterias como las comunidades de cianobacterias o cianofitas son capaces de fijar este nitrógeno gaseoso e incorporarlo al medio acuático (Faurie *et al.*, 2003).

Las sales de nitrógeno, ya que el nitrógeno se presenta en distintos estados de oxidación (nitrato, nitrito y amonio), son muy solubles en agua y bastante estables, en especial el nitrato en condiciones óxicas y el amonio en condiciones anóxicas. El nitrógeno también se puede encontrar en forma orgánica mineralizándose a amonio. Así,

dependiendo de las condiciones óxicas/anóxicas, las bacterias responsables de la nitrificación/desnitrificación favorecerán la presencia de unas especies sobre otras.

El nitrógeno es principalmente consumido por el fitoplancton, y en menor medida por el bacterioplancton, siendo preferido por el fitoplancton el amonio frente al nitrito y el nitrato, actuando la concentración de oxígeno disuelto como limitante cuando está a concentraciones menores a 2 mg/L. El fitoplancton cuando muere se degrada, convirtiéndose entre otros subproductos en nitrógeno orgánico y en amonio. Este amonio es consumido casi de inmediato por el propio fitoplancton, mientras que el nitrógeno orgánico es consumido por el bacterioplancton. (Wool *et al.*, 2001). Hay que descartar, que el consumo de las especies de nitrógeno se debe no sólo a su consumo como nutriente sino también a su disminución por el proceso de nitrificación. Por último citar que el fitoplancton puede ser consumido por herbivorismo por el zooplancton, que a su vez es fuente de nitrógeno orgánico por excreción y mortalidad (Vanni 2002). Algunos autores como Martin Moneris 1998 consideran los sedimentos como una fuente adicional de amonio y nitrato que llegan de nuevo a la columna de agua por resuspensión. En la figura 1.4 se muestra el esquema del ciclo del nitrógeno.

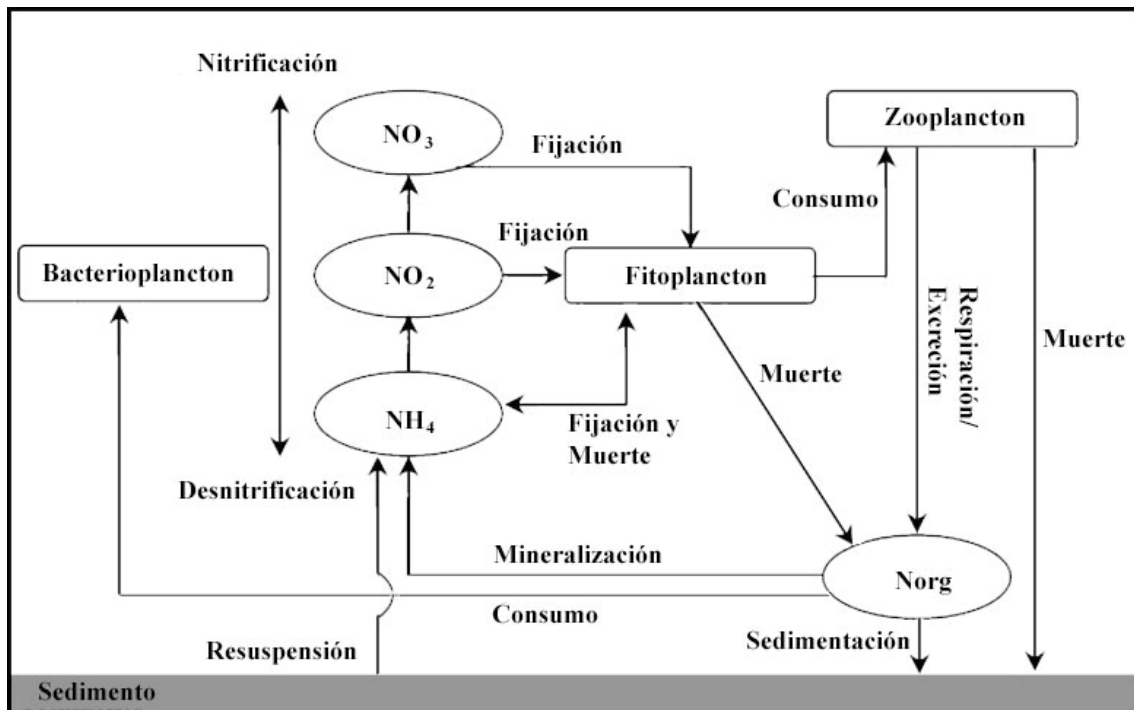


Figura 1.4 Esquema simplificado del ciclo del nitrógeno en el cauce de un río (Adaptado a partir de Zouiten 2012)

c. El ciclo del fósforo.

El fósforo es esencial para la vida dada su influencia en procesos de almacenamiento y transferencia de energía celular (ATP), y a su participación en procesos genéticos (ADN y ARN) (Zouiten, 2012). El aporte del fósforo al medio acuático, está vinculado a los vertidos domésticos, principalmente de los detergentes, los aportes industriales y los agrícolas por los lixiviados de los fertilizantes. El fósforo no tiene reserva atmosférica y su fuente natural es la erosión de rocas y minerales. El fósforo en el agua está en forma exclusivamente de fosfatos, bien en forma de ortofosfatos, fácilmente asimilables por el fitoplancton, o bien en forma de polifosfatos y organofosfatos que no son asimilables directamente. Los principales procesos que se suelen involucrar en el ciclo de fósforo en un medio acuático son la producción y el crecimiento algal a través de la depredación del fitoplancton que había asimilado el fosfato disuelto. Otros procesos de formación de fósforo orgánico son la excreción del zooplancton, la mortalidad del fitoplancton y la descomposición del sedimento. Por otro lado, parte del fósforo orgánico (PO) disuelto se convierte en fósforo inorgánico mediante la mineralización efectuada por una gran diversidad de microorganismos (principalmente bacterias y hongos) los cuales liberan formas solubles de fósforo mediante procesos de hidrólisis enzimática, si bien otra parte del PO sedimenta en el cauce (Lévêque, 1996). La figura 1.5 muestra un esquema simplificado del ciclo de fósforo y los diversos procesos que participan en este ciclo.

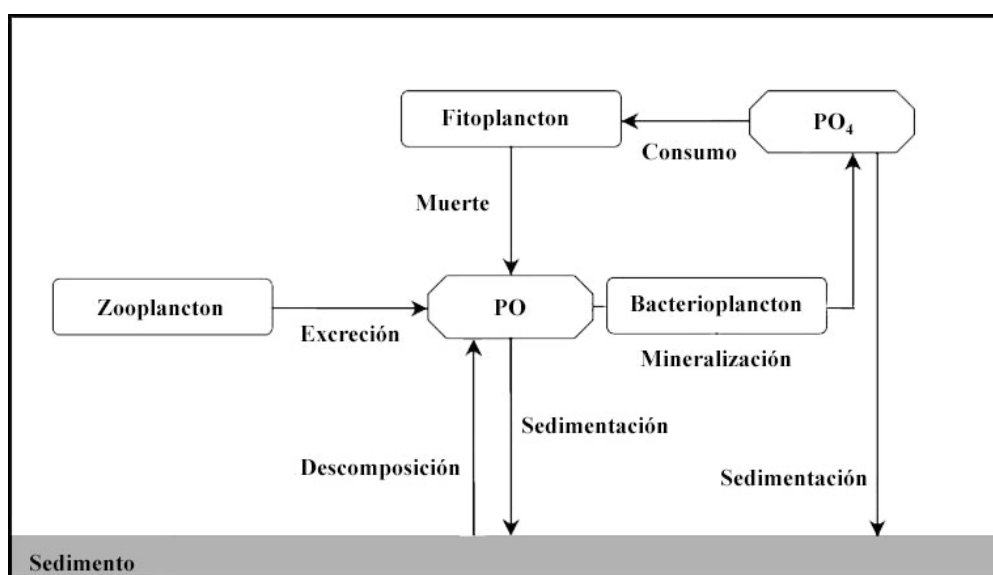


Figura 1.5 Esquema simplificado del ciclo del fósforo en el cauce de un río. (Adaptado a partir de Zouiten 2012)

I.2 Estudios temporales y espaciales sobre la calidad de las aguas superficiales

Actualmente, grandes volúmenes de datos ambientales (*Big Data*) son generados por las estaciones de monitorización ambiental (meteorológicos, climáticos hidrológicos, hidroquímicos), presentando una gran oportunidad para describir las relaciones de las variables en el tiempo y en las localizaciones geográficas, así como para conocer los patrones de comportamiento en la dinámica de los procesos en las aguas superficiales. Pero este gran volumen de datos exige el uso de herramientas informáticas para su almacenamiento, tratamiento y gestión, herramientas que permitan la extracción de la información con el fin de obtener un conocimiento relevante para la toma de decisiones y la generación de alertas tempranas mediante la predicción de posibles comportamientos. Es decir, se hace necesario el contar con modelos para el análisis y extracción de información concreta que ayude, tanto a la toma de decisiones como a la construcción de mecanismos de alerta temprana, modelos que permitan la predicción de eventos a partir del estudio de los datos.

Las investigaciones efectuadas en el pasado sobre la calidad de las aguas, se basaron en el análisis de indicadores de calidad calculados a partir de diferentes variables medidas en los cuerpos de agua. Son los llamados índices de calidad, de ellos nos ocuparemos en el primer apartado de este capítulo. Por otra parte, la exploración o minería de datos (*Data Mining*), dentro del campo de la estadística y las ciencias de la computación, ha permitido avanzar en el manejo de muchas variables a la vez, especialmente de técnicas descriptivas o predictivas de estadística multivariante (Larose y Larose, 2014). En este sentido, una de las herramientas estadísticas más ampliamente utilizada, que goza de una alta confiabilidad y aplicación, ha sido el análisis de regresión multivariante por mínimos cuadrados parciales (Partial Least Squares (PLS)). Esta metodología permite analizar la posible relación entre una variable dependiente o respuesta en función de varias variables independientes o predictoras, además de determinar su grado de confiabilidad. (Montgomery, 2012). De las características de esta técnica de regresión nos ocuparemos en el segundo apartado de este capítulo

I.2.1 Índices de calidad de las aguas (ICA)

Una parte importante de cualquier programa de monitorización ambiental es comunicar los resultados, tanto a los gerentes que toman las decisiones, como al público en general, de acuerdo a lo establecido en la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (DMA 60/2000/CE). Para ello, es necesario reducir la naturaleza multivariante de los análisis de la calidad del agua a un único valor, que permita conocer de manera fácil y rápida cual es el “estado de salud” del sistema hídrico estudiado. Es por tanto muy interesante encontrar un valor o índice de calidad que represente el grado de contaminación del agua y que permita adquirir una idea clara del comportamiento del sistema, ya sea en el ámbito temporal o geográfico. La finalidad que se pretende con un índice de calidad, es calcular un número adimensional, generalmente entre 0 y 100, como combinación de los datos analíticos de una muestra de agua, con el fin de que refleje su calidad en orden a su utilización posterior o usos concretos, y que permita su comparación con los índices que se obtengan, por el mismo algoritmo, de otras muestras tomadas en distintas épocas o lugares.

I.2.1.1 Definición de índices de calidad de las aguas

Un índice de calidad de agua (ICA), consiste básicamente en una expresión más o menos compleja que combina un número determinado de variables que caracterizan la calidad del agua. El índice puede estar representado por un número, un rango, una descripción verbal, un símbolo o un color. Puede definirse como una herramienta que permite reducir la información de un gran número de variables físico-químicas y microbiológicas a un solo índice de una forma simple, rápida, objetiva y reproducible. (Fernández y Solano, 2007).

Los índices de calidad del agua han sido desarrollados para proporcionar una herramienta simple y concisa que sirva de apoyo en la gestión del recurso hídrico. Estrictamente hablando, la calidad del agua no es un concepto absoluto. Por ello, los ICA no proveen información definitiva sobre la calidad del agua para sus distintos usos y ninguno de los ICAs propuestos es de uso universal, por lo cual se deben verificar los

parámetros de cada indicador ya sean químicos, físicos, biológicos o microbiológicos. Los ICAs tampoco pueden evaluar todos los peligros para la salud (Cude, 2001). Además, los índices pueden presentar tres limitaciones: ambigüedad, eclipsado y rigidez. Los problemas de “*ambigüedad*” se presentan cuando las variables por separado muestran una calidad de agua aceptable, pero el índice combinado muestra algo diferente. El “*eclipsado*” se da cuando un índice es incapaz de reflejar una calidad baja indicada por una o más variables, en comparación con la buena calidad reflejada por otros indicadores. La “*rigidez*” ocurre cuando al introducir una nueva variable para el cálculo del índice, se provoca que el valor del índice calculado tome valores inferiores (Swarnee y Tyagi, 2007). Aun así, los índices pueden ser usados para mejorar o aumentar y difundir la información sobre la calidad del agua. De acuerdo con lo indicado en 1978 por Ott, los posibles usos de los índices son:

- Manejo del recurso: pueden proveer información a personas que toman decisiones sobre las prioridades del recurso.
- Clasificación de áreas: para comparar el estado del recurso en diferentes áreas geográficas.
- Aplicación de normatividad: permite determinar si se está sobrepasando la normatividad ambiental y las políticas existentes.
- Análisis de la tendencia: el análisis de los índices en un periodo de tiempo, pueden mostrar si la calidad ambiental está empeorando o mejorando con el transcurso del tiempo.
- Información pública: los índices pueden tener utilidad en acciones de concienciación y educación ambiental.
- Investigación Científica: simplificar una gran cantidad de datos de manera que se pueda analizar fácilmente una visión general de los fenómenos medioambientales

Por esta razón, su uso ha crecido de forma exponencial en las últimas décadas. Los índices de calidad están en continua revisión, en especial los que más se mencionan en la literatura científica, siendo utilizados y adaptados en distintos países del mundo.

I.2.1.2 Construcción de un índice de calidad

El desarrollo de un nuevo índice involucra usualmente 5 etapas (Fernández y Solano, 2007; García, 2012):

- a) Selección de las variables o indicadores de calidad que se desean evaluar y formarán parte del nuevo índice
- b) Elaboración de la expresión matemática para el cálculo del índice.
- c) Transformación de las unidades originales de medición de cada indicador a unas unidades estandarizadas pasando a denominarse “subíndice” (q_i) (subindicador) con valores adimensionales en escala de 0 a 100.
- d) Determinación de un factor de ponderación o peso relativo (w_i), para cada indicador basado en su importancia, en el caso que la expresión matemática lo contemple.
- e) cálculo del ICA, según la fórmula matemática y basada en la información anterior.

A continuación se detalla brevemente las etapas mencionadas.

a. Selección de las variables

Los índices de calidad pueden tener distinto número de variables. El número de variables debe ser el máximo permisible y lo suficientemente representativo del grado de contaminación del sistema hídrico que se desea estudiar y debe proporcionar la máxima cantidad de información posible sobre los cambios en la calidad del agua y sobre el impacto en los distintos usos del agua a lo largo del tiempo y del espacio. La selección de las variables puede depender de criterios ambientales, así por ejemplo pueden tener relación con aspectos de la salud (coliformes totales y fecales), relación con la eutrofización del agua (amonio, nitritos, nitratos y fosfatos), con el nivel de oxígeno disuelto en el agua (oxígeno disuelto, DBO₅, DQO), con características físicas (temperatura, turbidez, sólidos totales) o con las sustancias disueltas del agua (pH, conductividad, cationes y aniones) (Samboni *et al.*, 2007). La selección también puede depender de criterios legislativos o normativos, basados en criterios de expertos, o bien del uso de herramientas estadísticas como la correlación bivariada (Abassi, 2009).

b. Expresión Matemática de cálculo

La estructura del cálculo de la mayoría de los ICA se basa en la normalización de las variables que los conforman de acuerdo a sus concentraciones, para su posterior ponderación en función de su importancia en la calidad del agua. Existen dos enfoques para el cálculo de un ICA: 1) la suma ponderada, en la cual cada valor del subíndice es multiplicado por su peso relativo y los productos obtenidos son sumados para obtener el índice y 2) el producto ponderado en la cual cada valor del subíndice es elevado al valor de su peso correspondiente y luego son multiplicados para obtener el índice. Cuando los pesos son iguales ($w_i=1$), el valor del índice será no ponderado. La tabla 1.1 nos muestra las expresiones de combinación matemática más utilizadas por los ICAs, según el tipo de ponderación de las variables (pesos w_i) y el procedimiento de combinación mediante sumatorios (aritmético) o productos (geométrico).

Tabla 1.1 Funciones promedio comúnmente utilizadas en un ICA (García, 2012)

Método	Fórmula
Promedio No Ponderado	$ICA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i$
Promedio Aritmético	$ICA = \sum_{i=1}^n q_i \cdot w_i$
Promedio Geométrico No Ponderado	$ICA = \left(\prod_{i=1}^n q_i \right)^{1/n}$
Promedio Geométrico Ponderado	$ICA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i}$
Promedio No Ponderado Modificado	$ICA = \frac{1}{100} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i \right)^2$
Promedio Ponderado Modificado	$ICA = \frac{1}{100} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i \cdot w_i \right)^2$

Donde n corresponde al número de variables seleccionadas, q_i es el valor del subíndice de la variable i y w_i el peso relativo de la variable i.

c. Cálculo de los Subíndices

Las expresiones matemáticas de la tabla 1.1 requieren el cálculo de los subíndices (q_i) con el fin de transformar la medición absoluta de cada indicador, que generalmente presentan magnitudes y unidades diversas, a unos valores adimensionales en una escala porcentual. De esta manera, cada variable, en su respectiva unidad original, es normalizada a una misma escala de 0 a 100 antes de ser agregada en un solo valor (ICA). Para el cálculo de un subíndice (q_i) se utilizan funciones de equivalencia en forma de curvas de regresión lineal y no lineal originalmente desarrolladas por los propios autores de los ICAs (Cude, 2001). También se utilizan diagramas o tablas de calibración, desarrollando para cada variable su propio diagrama, en el que se indica la correlación entre la variable y el valor del subíndice (Abassi, 2009). Otras veces se compara el valor de la variable con un estándar o criterio, de tal manera que para una escala entre 0 y 100, una mayor concentración de un contaminante en el río, indicaría mayor contaminación por lo que el valor del subíndice tendería a cero, y al revés, a mayor calidad del agua tendería a 100. En la figura 1.6 se ilustra las funciones de equivalencia para el cálculo del subíndice.

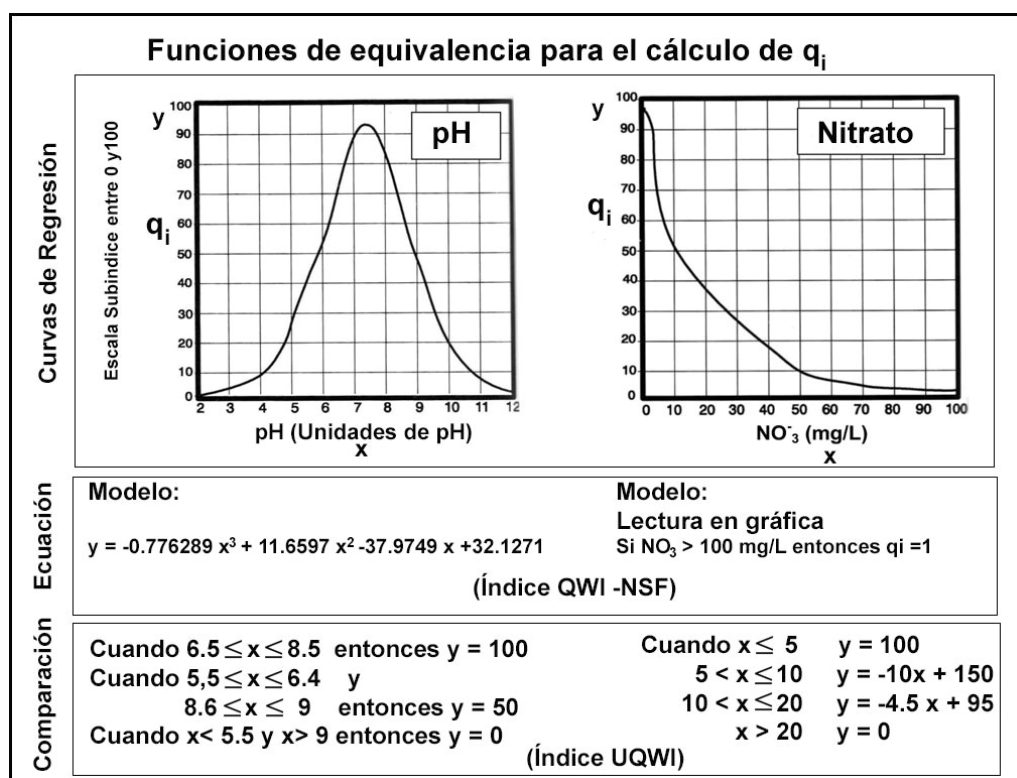


Figura 1.6 Ejemplos de funciones de equivalencia para el cálculo de los subíndices ($y = q_i$)

García (2012) menciona cuatro metodologías generales para estandarizar los indicadores a valores de los subíndices:

- Experiencia propia: basada en el criterio del autor.
- Método Delphi: considera el promedio de la opinión de varios expertos.
- Ecuaciones matemáticas: curvas construidas a partir de una fórmula matemática o viceversa.
- Normatividad: generada a partir de los valores recogidos en diferentes normativas o legislaciones (valores guía o valores límite).

Es importante señalar que las fórmulas de cálculo, funciones de equivalencia, de los subíndices (q_i) propuestas por los distintos autores presentan comportamientos diferentes de los subíndices (q_i) con relación a la concentración del indicador (variable). Estas diferencias se ven reflejadas en la sensibilidad del cálculo del índice al clasificar la calidad del agua de un río, dando como resultado valores que no corresponden a la realidad. De ahí la importancia de llevar a cabo un estudio de las distintas propuestas de funciones de equivalencia sugeridas para el cálculo de estos subíndices, con el fin de seleccionar aquel tipo de función de equivalencia del subíndice que se ajuste de la mejor forma posible al agua en estudio, a las características particulares del entorno socioambiental y al uso particular del agua, además de ajustarse a la normativa o legislación existente relacionada con los indicadores de calidad del agua.

d. Determinación de los factores de ponderación o pesos

La asignación de los factores de ponderación o pesos relativos (w_i), de cada variable, depende de la importancia de los usos pretendidos y de la incidencia de cada variable en el índice. El peso asignado depende de la importancia de la variable en relación al riesgo que implica el aumento o disminución de su concentración en el cuerpo de agua dependiendo del uso establecido. La suma de los pesos de todas las variables ha de ser igual a 1 ó 100, de acuerdo a la escala utilizada (Fernández y Solano 2007; Torres *et al.*, 2009).

e. Calculo del Índice de Calidad (ICA)

El valor del ICA permite clasificar un agua a partir de rangos previamente según el uso que se le vaya a dar al agua. Las categorías o escalas de clasificación, son un punto de igual o mayor interés que el cálculo en sí del índice, pues es aquí donde finalmente el valor obtenido es transformado en una característica que define la calidad final del agua. (Fernández y Solano, 2007).

Existe una escala de clasificación de las aguas según su valor del ICA, la escala indica el nivel de calidad del agua o define los usos para los cuales es apto el recurso en base a la puntuación obtenida en el ICA. Las escalas de los ICA suelen estar normalizados a un margen entre 0 y 100, donde 0 representa la “peor” calidad y 100 la “mejor” calidad de agua.

Aunque varían dependiendo de cada ICA, podemos indicar que generalmente las aguas se distribuyen en cinco categorías dependiendo del valor obtenido:

- Excelente: (95-100): la condición del agua es casi igual a la de su estado natural, sin apenas deterioro de su calidad.
- Buena: (80-94): la condición del agua es cercana a la de su estado natural o al deseado para un uso específico, el deterioro de su calidad es pequeño.
- Regular: (65-79): la condición del agua a veces difiere de su estado natural o deseado, la calidad del agua esta ocasionalmente perjudicada.
- Marginal: (45-64): la condición del recurso en numerosas ocasiones difiere de su estado natural o deseado, la calidad está deteriorada normalmente.
- Pobre: (0-40): la condición del recurso usualmente difiere de su estado natural o deseado, la calidad casi siempre está deteriorada.

A su vez, estas categorías suelen estar asociadas a efectos de representación a un grupo de colores, de acuerdo a la calidad que reflejan. Los colores azules o celestes representan sistemas acuáticos de muy buena calidad y los colores rojos o naranjas indican cuerpos de agua de pésima calidad.

1.2.1.3 Índices de calidad más utilizados

Hace 130 años, varios países europeos empezaron a desarrollar y a aplicar diferentes sistemas para clasificar la calidad de las aguas; sin embargo, ha sido recientemente (Ott, 1978) cuando se han desarrollado los ICA basados en el empleo de valores numéricos para asignar un grado de calidad mediante escalas prácticamente continuas.

El empleo de un índice de calidad del agua fue propuesto por primera vez por Horton en 1965, sin embargo, a partir de los años setenta es cuando los índices de calidad fueron aceptados y utilizados, adquiriendo relevancia para la evaluación de los recursos hídricos. Este fue el caso del índice de calidad de agua desarrollado por la Fundación de Saneamiento Nacional de los Estados Unidos (NSF), el llamado “Water Quality Index (WQI)”, creado en 1970 bajo la metodología Delphi (Brown *et al.*, 1970). Este índice es en la actualidad uno de los más utilizados por agencias e instituciones en los Estados Unidos y también en el mundo.

Recientemente en 2007 en la Unión Europea se ha desarrollado un índice universal de la calidad del agua superficial de los ríos para su tratamiento para el consumo humano (UWQI), basado en 12 parámetros físico-químicos (Boyacioglu, 2007). En la actualidad hay muchos ICAs. Así, en el año 2003 Fernández y sus colaboradores publicaron un estudio comparativo con más de 30 índices. Algunos de estos índices, a pesar de ser desarrollados para las condiciones propias de una región o país, se utilizan a nivel mundial y han sido validados en diferentes estudios.

En la tabla 1.2 se muestran los ICAs más importantes creados en distintas partes del mundo. (Fuente García, 2012).

Tabla 1.2 Índices de calidad del agua propuestos en el mundo según fuente García 2012

Año	Índice	País	VARIABLES	Parámetros	Metodología	Rango
1965	Idaho	Estados Unidos	5	OD, turbiedad, fosfatos totales, coliformes fecales y C.E.	Agregación: Ecuación logarítmica.	Valores de 0 a 3 distribuidos en 3 rangos de clasificación.
1970	WQI NSF	Estados Unidos	9	T°, pH, OD, DBO, SDT, turbiedad, coliformes fecales, nitratos y fosfatos totales.	Subíndice: Curvas de calidad. Agregación: Promedio ponderado (aritmético o geométrico).	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.
1975	IQA CETESB	Brasil	9	T°, pH, OD, DBO, SDT, turbiedad, coliformes fecales, nitrógeno total y fósforo total.	Subíndice: Curvas de calidad. Agregación: Promedio geométrico ponderado	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación
1980	Oregón	Estados Unidos	8	T°, pH, OD, DQO, ST, nitratos y amonios, fósforo total y coliformes fecales.	Subíndice: Curvas y Ecuaciones Agregación: Promedio armónico cuadrado no ponderado	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación
1981	ICG	España	23	Básicos: OD, DQO, DBO, SST, nitratos, pH, CE, coliformes y fosfatos totales. Complementarios: cloruros, sulfatos, detergentes, cianuros, fenoles, Cr(VI), Ca, Mg, Na, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn	Subíndice: Curvas de calidad. Agregación: Promedio aritmético ponderado	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.

Donde:

WQI - NSF: Water Quality Index – National Sanitation Foundation.

IQA – CETESB: Índice de Qualidade da Água – Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de Sao Paulo.

ICG: Índice de Calidad General

Tabla 1.2 (Continuación) Índices de calidad del agua propuestos en el mundo según fuente García 2012

Año	Índice	País	VARIABLES	Parámetros	Metodología	Rango
1982	ISQA	España	5	T°, OD, DQO, SST y C.E. En el año 2003 se sustituyó la variable DQO por COT	Subíndice: Ecuaciones. Agregación: Sumatoria	Valores de 0 a 100 en 5 clasificaciones de acuerdo a 6 usos del agua.
1987	Dinius	Estados Unidos	12	T°, pH, OD, DBO, color, C.E, nitratos, alcalinidad, dureza, cloruros, coliformes totales y fecales.	Subíndice: Ecuación. Agregación: Promedio geométrico ponderado.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 6 rangos de clasificación de acuerdo a 5 usos del agua.
1991	Rojas	Colombia	6	pH, OD, DBO, SDT, turbiedad y coliformes fecales.	Subíndice: Curvas de Calidad. Agregación: Promedio geométrico ponderado.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.
1997	ICA Río Cali	Colombia	3	OD, DBO y coliformes fecales.	Subíndice: Curvas de Calidad. Agregación: Ecuación lineal con parámetros.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.
1997	Montoya	México	18	CE, pH, OD, DBO, ST, SST, nitratos, nitritos, amonios, turbiedad, color, alcalinidad, dureza, cloruros, grasas y aceites, fosfatos, detergentes, coliformes totales y fecales.	Subíndice: Ecuaciones. Agregación: Promedio aritmético ponderado dividido por la sumatoria de los ponderadores.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación de acuerdo a 5 usos del agua

Donde:

ISQA: Índice Simplificado de Calidad del Agua.

Tabla 1.2 (Continuación) Índices de calidad del agua propuestos en el mundo según fuente García 2012

Año	Índice	País	VARIABLES	Parámetros	Metodología	Rango
1998	ICAOBJ	Chile	3	OD, DBO y coliformes fecales.	Subíndice: Categorías de calidad. Agregación: Promedio aritmético ponderado.	Valores de 0 a 4 distribuidos en 4 rangos de clasificación.
1998	León	México	15	T°, pH, OD, DBO, DQO, SST, nitratos, amonios, fosfatos, alcalinidad, dureza, fenoles, cloruros, coliformes totales y fecales.	Subíndice: Ecuaciones Agregación: Promedio geométrico ponderado.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación de acuerdo a 5 usos del agua.
2001	CCME WQI	Canadá		Se consideran las variables que son excedidas de acuerdo a la normativa del país.	Agregación: Fórmula matemática compuesta de 3 factores (F1, F2 y F3).	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.
2002	IAP	Brasil	20	IQA CETESB: T°, pH, OD, DBO, SDT, turbiedad, coliformes fecales, nitrógeno total y fósforo total. ISTO: Cd, Hg, Pb, cromo total, Mn, Zn, Ni, PFTHM, Al, Cu y hierro disuelto.	Agregación: Producto entre IQA e ISTO.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.

Dónde:

ICAOBJ: Índice de Calidad del Agua Objetivo.

CCME – WQI: Canadian Council of Ministers of the Environment – Water Quality Index

IAP: Índice de qualidade da água para Abastecimento Público.

Tabla 1.2 (Continuación) Índices de calidad del agua propuestos en el mundo según fuente García 2012

Año	Índice	País	Variables	Parámetros	Metodología	Rango
2003	ICA Cade-Idepe	Chile	6	Obligatorios: pH, OD, CE, coliformes fecales, DBO5, SS. Relevantes: Todos aquellos que sobrepasen Clase de Excedencia.	Subíndice: Curvas de calidad. Agregación: Promedio aritmético ponderado.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 4 rangos de clasificación.
2004	ICAUCA	Colombia	10	pH, OD, color, turbiedad, DBO, nitrógeno total, fósforo total, ST, SST y coliformes fecales.	Subíndice: Ecuaciones. Agregación: Promedio geométrico ponderado.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.
2007	UWQI	Comunidad Europea	12	Cadmio, cianuro, mercurio, selenio, arsénico, fluoruro, Nitratos, OD, DBO, fósforo total, pH y coliformes totales.	Subíndice: Ecuación. Agregación: Promedio aritmético ponderado.	Valores de 0 a 100 distribuidos en 5 rangos de clasificación.

Dónde:

ICAUCA: Índice de Calidad del Agua adaptado al Río Cauca.

UWQI: Universal Water Quality Index.

1.2.1.4 Ventajas e inconvenientes de los índices de calidad

Diversos autores como Torres *et al.* en 2009 y García en 2012, han destacado las ventajas e inconvenientes que tienen los índices de calidad. Dentro de las ventajas, se mencionan los siguientes:

- Permiten mostrar la variación espacial y temporal de la calidad del agua.
- Son útiles en la evaluación de la calidad del agua para usos generales.
- Facilitan una fácil interpretación de los datos a los usuarios.
- Identifican tendencias de la calidad del agua y áreas problemáticas.
- Permiten priorizar evaluaciones de calidad del agua más detalladas.
- Mejoran la comunicación con el público y aumentan su conciencia sobre las condiciones de calidad del agua.
- Ayudan en la definición de prioridades con fines de gestión.
- Proporcionan un resumen de los datos.
- Son métodos simples, concisos y válidos para expresar la importancia de los datos generados regularmente en el laboratorio.

En cuanto a sus limitaciones se señalan las siguientes:

- No proporcionan información completa sobre la calidad del agua.
- Pueden ser subjetivos y sesgados en su formulación.
- No son de aplicación universal debido a las diferentes condiciones ambientales que presentan las cuencas de una región a otra.
- Se basan en generalizaciones conceptuales que no son de aplicación universal.
- No pueden evaluar todos los riesgos presentes en el agua.
- Algunos científicos y estadísticos tienden a rechazar y criticar su metodología, lo que afecta la credibilidad de los ICA como una herramienta para la gestión.

I.2.2 Modelos predictivos de la calidad del agua

Un modelo, es por definición, una simplificación de una realidad compleja. Un modelo matemático es un conjunto de ecuaciones que describen un proceso y que se utilizan, a su vez, para la predicción del resultado final de un proceso a partir de los nuevos valores de las variables que entran en el modelo. Los usos de los modelos son múltiples, principalmente se utilizan para la descripción, predicción y toma de decisiones sobre el proceso o realidad modelada. En general, los modelos representan el entendimiento cuantitativo que se ha adquirido a través de experiencia, observaciones, datos experimentales en el laboratorio o en el campo, y que se integran a través de un modelo expresado mediante una función matemática. En la actualidad, en el contexto de los “*big data*”, los datos de los sistemas hídricos proceden tanto de medidas *in situ* y de laboratorio como por medidas realizadas por sensores, instrumentos y sistemas conectados en continuo en tiempo real. Aunque la utilización de estas técnicas es reciente, se han elaborado por ejemplo, modelos predictivos por técnicas de regresión múltiple lineal del crecimiento de fitoplancton a partir de medidas de la clorofila-a y parámetros fisicoquímicos (Yan *et al.*, 2004), medidas por teledetección (Green and Gould, 2008; Kudela *et al.*, 2015) y medidas de la velocidad de crecimiento de las algas a diferentes temperaturas (Fanesi *et al.*, 2017)

I.2.2.1 Definición de un modelo predictivo de la calidad del agua

El análisis predictivo agrupa una variedad de métodos matemáticos y de cálculo, como son las técnicas estadísticas de modelización, aprendizaje automático y minería de datos, las cuales analizan los datos actuales e históricos para hacer predicciones acerca del futuro o de acontecimientos no conocidos (Nyce, 2007). Estos modelos pronostican un resultado en algún estado o tiempo futuros en función de los nuevos valores de las variables que entran en el modelo. Mediante un proceso iterativo, se desarrolla el modelo mediante un conjunto de datos de entrenamiento y después se prueba y se valida para determinar su precisión con el fin de realizar predicciones. Puede probar distintos enfoques de aprendizaje automático para localizar el modelo más efectivo. Dentro de estas técnicas se utiliza la regresión múltiple lineal.

La aplicación de un análisis predictivo incluye los siguientes pasos:

1- Obtención de los datos experimentales: bien mediante medidas de campo o a través de sensores, estaciones de monitorización, webs, etc. La elección de las variables, bien sea mediante modelos supervisados bajo metodología Delphi o a partir de las variables que puedan ser fácilmente medidas, es un punto crítico a la hora de la determinación del modelo. El número de las variables debe ser lo suficientemente alto, para que sea representativo de la realidad que se desea modelizar. La inclusión de un número cada vez mayor de variables tiende a mejorar la bondad del ajuste. Sin embargo, lo que se busca es usar el menor número posible de variables siguiendo la regla matemática de parsimonia según la cual un aumento excesivo de las variables puede dar lugar a un hiperajuste. Se debe hacer una reducción del número de las variables por las siguientes razones:

- No todas las variables son igualmente importantes.
- Algunas variables pueden afectar la confiabilidad del modelo.
- Computacionalmente se trabaja mejor con un número reducido de variables, resulta más económico y además, un modelo superior podría no ser estadísticamente significativo. Un modelo resulta más adecuado si logra ajustar bien los datos usando un número menor de variables.

2- Preprocesado de los datos:

- Importar datos de las distintas fuentes a las bases de datos conjunta.
- Limpiar los datos mediante la eliminación de los valores atípicos (outliers). Es necesario identificar los picos de los datos y los datos ausentes, ya que la presencia de estos valores distorsiona el análisis de regresión y se manifiesta, además, en una menor bondad del ajuste.
- Cuando la magnitud de las variables son muy diferentes entre sí se hace necesario estandarizar los datos mediante centrado (restando la media de la variable a cada valor) y escalado (dividiendo el valor centrado por la desviación estándar de la variable). Si no se hiciera esta transformación de los datos, unas variables predominarían sobre otra y el modelo estaría sesgado.

- 3- Desarrollar un modelo predictivo preciso basado en los datos recopilados mediante técnicas estadísticas, herramientas de ajuste por regresión o aprendizaje automático. Conviene realizar varias iteraciones con el conjunto de datos de “entrenamiento” del modelo para probar diversos enfoques y realizar la optimización del modelo eligiendo el número adecuado de variables predictoras. Una vez finalizado la fase de “entrenamiento” y establecido el modelo óptimo, se puede probar el modelo con datos nuevos para ver cómo se comporta a efectos de predicción, es la fase que se denomina “validación del modelo” y se realiza con datos nuevos (series de validación) que no participaron en la construcción del modelo.
- 4- Integrar el modelo en un sistema de predicción de las variables respuesta dentro del entorno del sistema hídrico objeto de este estudio. Una vez desarrollado un modelo que pronostique la variable respuesta con precisión, puede aplicarse al sistema hídrico correspondiente para la toma de decisiones.

De manera esquemática se muestra el proceso en la figura 1.7.

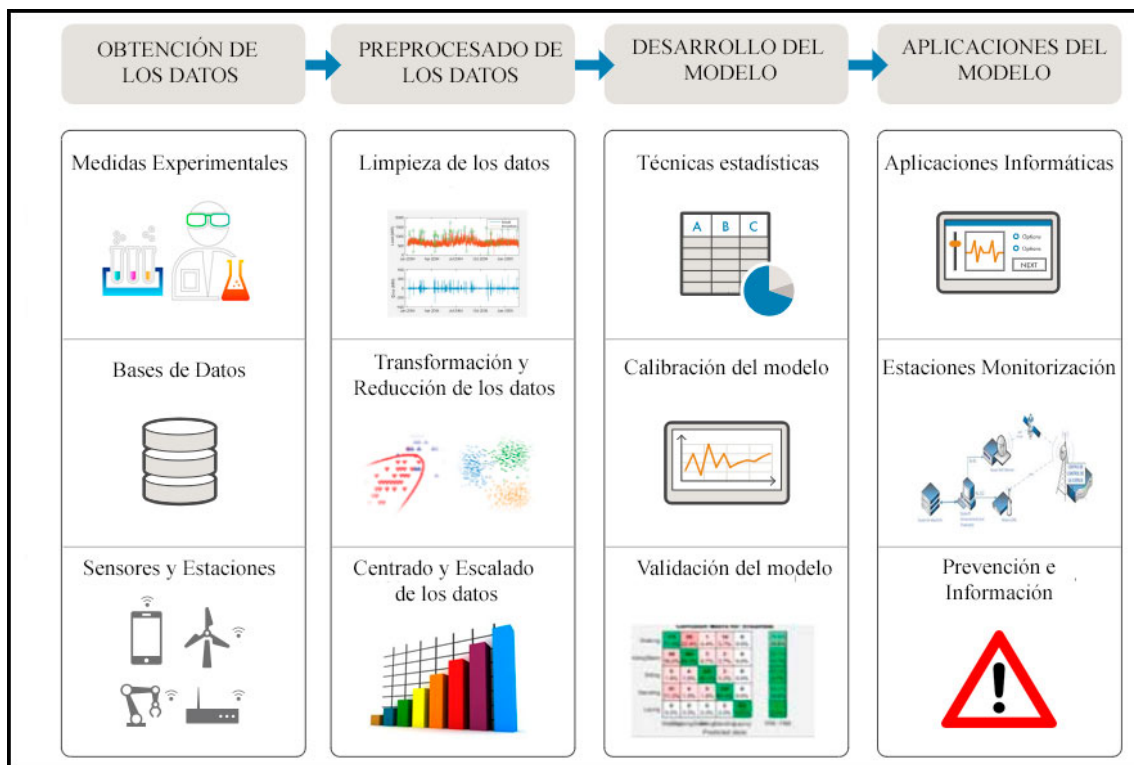


Figura 1.7 Flujo de trabajo del análisis predictivo

Han sido varias las técnicas estadísticas que se han propuesto para construir modelos predictivos como son la “Regresión Múltiple Lineal”, la “Regresión Logística Binaria”, “K Nearest Neighbour”, “Support Vector Machines” y “Random Forest”. Recientemente ha cobrado gran interés recientemente la Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (en inglés Partial Least Squares, PLS) que es la que se utilizará en el presente trabajo. Esta técnica es un método multivariante originalmente propuesto por Herman Wold a finales de los sesenta (Wold, 1966) y que ha sido aplicada en Quimiometría y Monitorización de Procesos, con el fin de realizar una reducción de la dimensión de variables en unos casos y multicalibración en otros. PLS es una técnica útil cuando una matriz de respuestas $Y(n \times 1)$ es observada con una matriz de variables predictoras $X(n \times m)$. A diferencia de otras técnicas de reducción de la dimensión, como el análisis de componentes principales (PCA), la aproximación PLS calcula cada factor latente a partir de X pero basándose en Y . El objetivo es maximizar la covarianza de Y con X , a diferencia de PCA que maximiza la varianza de las variables x solamente. La idea que subyace en PLS es expresar las matrices X e Y en términos de una serie de k factores latentes, obtenidos a partir de las matrices X e Y por técnicas de proyección y regresión. Una vez que se han obtenido las expresiones que aproximan X e Y usando los factores latentes, estos se pueden utilizar para tratar X como una matriz de entrenamiento, de la que poder predecir qué nueva Y resultaría de una nueva X que esté expresada en las mismas variables que la matriz X de entrenamiento. La propia metodología de PLS dispone de parámetros que pueden servir para la selección de variables, como son los coeficientes de regresión (β) y las puntuaciones del estadístico VIP (del inglés: Variable Influence on Projection).

1.2.2.2 Calibración y validación de un modelo

Una vez que se ha creado un modelo es necesario comprobar que el mismo funciona de manera correcta a la hora de predecir respuesta a partir de nuevos valores de las variables predictoras, este es el aspecto más importante de los modelos predictivos. Montgomery (2012) distingue dos etapas en una modelización. Una es la comprobación de la bondad del modelo con unos datos de “entrenamiento” (calibración) y la otra es la validación del modelo con unos datos diferentes a los utilizados en la calibración del

modelo. En la primera etapa, se evalúan aspectos como el análisis de residuales, pruebas estadísticas de falta de ajuste (test de las rachas, criterio de Akaike, etc.), así como la significancia estadística de los coeficientes de regresión y sus límites de confianza. En la segunda etapa, se hace muy importante la validación del modelo creado, ya que es la única forma de saber si el modelo funciona correctamente. Una manera muy extendida para validar el modelo consiste en dividir el conjunto de datos del que se dispone en dos grupos. Por un lado, se dispone de un grupo con el cual se desarrollará el modelo, este conjunto suele abarcar dos terceras partes de la muestra y se denomina “*training set*” (serie de entrenamiento). Por otro lado, la tercera parte restante se utilizará para validar el modelo y se denomina “*test set*” (serie de prueba o validación). Una vez obtenido los valores predichos con la serie de validación, estos se comparan con los valores experimentales con el fin de determinar la bondad de la predicción y la sensibilidad del modelo, es decir comprobar la diferencia entre el valor predicho y el valor experimental (Error de predicción).

1.2.2.3 Alcance y limitaciones de los modelos

Las metodologías tradicionales para determinar parámetros relativos a la calidad del agua han consistido en medidas in-situ en la masa de agua y de la toma de muestras para su consiguiente análisis en el laboratorio. Este tipo de metodologías pueden arrojar medidas bastante precisas, pero en la mayoría de los casos requieren de muchos recursos económicos, de tiempo y de personal especializado. Una de las limitaciones de estas metodologías clásicas es que no pueden proporcionar una visión en tiempo real de la distribución espacial de las variables que se están monitorizando, lo cual es muy importante para la evaluación global y para el control de la calidad del agua. Así, un aspecto importante para la elaboración del modelo, es que los datos de campo correspondan a un rango de trabajo lo más amplio posible para cada una de las variables consideradas. Esta condición permite la aplicación del modelo en otras microcuencas no estudiadas, siempre y cuando se cumpla que los datos que se usen para las variables predictoras estén dentro del rango de trabajo que dio origen al modelo (Montgomery *et al.*, 2012). Pero a pesar de estas limitaciones los modelos predictivos siguen utilizándose cada vez más, gracias a las ventajas que proporcionan. Además, se debe

tener presente que este tipo de herramientas va dirigido a un tipo de usuario que usualmente no tiene la capacidad de analizar y entender la cantidad tan grande de datos que se generan y que son personas que trabajan en programas de gestión y protección ambiental.

Así, el alcance de las predicciones a partir de un modelo pueden usarse, además o en lugar de monitorear datos, en:

- El modelado podría ser factible en algunas situaciones donde el monitoreo de determinadas variables no lo es.
- Los sistemas integrados de modelización podrían proporcionar mejor información que el monitoreo in-situ, bien por cuestiones técnicas o económicas. Por ejemplo, los análisis de regresión que correlacionan la concentración de contaminantes con algún factor más fácilmente medible (por ejemplo, flujo del agua) podrían usarse para reducir los datos de monitoreo con fines de planificación preliminar. Los modelos también se pueden usar para determinar distribuciones de probabilidad preliminares de deterioro o contaminación del cauce que pueden ayudar a dirigir los esfuerzos de monitorización y reducir la cantidad de datos necesarios para tomar decisiones dentro de un nivel dado de confiabilidad.
- El modelado se puede usar para evaluar (predecir) situaciones futuras de calidad del agua como resultado de diferentes estrategias de gestión. Por ejemplo, evaluar la mejora en la calidad del agua después de que una nueva planta de tratamiento de aguas residuales comience a funcionar, o el efecto en la calidad del agua por el aumento del crecimiento industrial y las descargas de efluentes.

I.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Muchos métodos se han desarrollado durante las últimas décadas para degradar compuestos orgánicos e inorgánicos y para la inactivación de microorganismos, reduciendo así los efectos de estos contaminantes sobre el medio ambiente y la salud humana (Petrovic *et al.*, 2003; Pera-Titus *et al.*, 2004; Konstantinou y Albanis, 2004; Chong *et al.*, 2010). Estos compuestos orgánicos persistentes disueltos en agua se clasifican como contaminantes orgánicos biorecalcitrantes y no biodegradables, ya que no pueden eliminarse mediante las tecnologías tradicionales con tratamientos fisicoquímicos y biológicos (Malato *et al.*, 2007; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

Dentro de las tecnologías más comunes encontramos la cavitación (Vichare *et al.*, 2000; Gogate, 2002; Gogate y Pandit, 2002), el uso de peróxido de hidrógeno (Ince, 1999; Drogui *et al.*, 2001), procesos Fenton (Bossman *et al.*, 1998; MacFaul *et al.*, 1998; Pignatello *et al.*, 2006), ozonización (Glaze, 1987; Kasprzyk-Hordern, 2003), plasma (Kim *et al.*, 2008) y fotocatalisis (Fox y Dulay, 1993; Kamat, 1993; Legrini *et al.*, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995, Gaya y Abdullah, 2008). Todas ellas pertenecen a los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) (Gogate y Pandit, 2004; Rosnfeldt y otros, 2006; Stasinakis, 2008) que trabajan sobre el principio de la generación de radicales libres y su posterior ataque químico a los contaminantes. Pueden operar por separado o en combinación, estos últimos conocidos como procesos híbridos de oxidación avanzada (Gogate y Pandit, 2004a).

En especial los procesos fotocatalíticos han promovido un interés creciente en los últimos años debido a sus grandes ventajas: mineralización completa de contaminantes en condiciones operativas estándar de presión y temperatura (Hoffmann *et al.*, 1995; Gogate y Pandit, 2004a), uso de recursos naturales (luz solar), aplicable a bajas concentraciones de contaminantes y sin aditivos requeridos, no generar lodos que requieran tratamiento y/o eliminación. Esta tecnología parece estar un paso adelante en términos de desarrollo en comparación con otros procesos de oxidación avanzada (Gogate y Pandit, 2004b).

I.3.1 Fundamentos de la fotocatalisis

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador (normalmente un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el fotocatalizador excitado y la disolución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos (Domenech *et al.*, 2001). Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

La fotocatalisis, por tanto, consiste en la excitación por fotones de una superficie semiconductor. La incidencia de fotones causa la migración de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción que genera pares hueco/electrón (h^+/e^-). Los huecos de banda de valencia son oxidantes potentes, mientras que los electrones de conducción de valencia son reductores potentes. Los electrones migrados hidrolizan las moléculas de agua formando generalmente radicales hidroxilo (OH^\bullet) que reaccionan con los compuestos presentes en los medios (Hoffmann *et al.*, 1995). Se debe indicar, sin embargo, que no en todos los procesos se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso (Pignatello *et al.*, 1999).

La fotocatalisis puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas (Herrmann, 2005). En fotocatalisis homogénea, los reactivos y los fotocatalizadores están en la misma fase, mientras que la fotocatalisis heterogénea están en distinta fase, siendo generalmente el fotocatalizador un sólido.

Se puede usar una amplia variedad de compuestos semiconductores en fotocatalisis (por ejemplo, Si, WO_3 , ZnS, SnO_2 , Fe_2O_3 , α - Fe_2O_3 , ZnO, CdS, ZnS, $SrTiO_3$, WSe_2 y TiO_2 (rutilo o anatasa), etc.). Los orbitales moleculares de estos semiconductores tienen una estructura de banda. Las bandas de interés en la fotocatalisis son la banda ocupada de valencia y la banda desocupada de conducción, separadas entre sí por un salto de energía denominada “distancia energética entre bandas” (band gap; E_g). (Hoffmann *et al.*, 1995; Bhatkhande *et al.*, 2002).

La Figura 1.8, muestra la distancia energética entre bandas “band gap, E_g ” de algunos semiconductores según el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción, respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Desafortunadamente, los mejores semiconductores, desde el punto de vista del ancho de banda “band gap”, tales como Fe_2O_3 ($E_g = 2.3 \text{ eV}$) y GaAs ($E_g = 1.4 \text{ eV}$) no son estables en ambientes acuosos y muestran tendencia significativa a la corrosión; caso contrario con el TiO_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), que además es estable termodinámicamente y presenta menor costo de producción (Fox y Dulay, 1993; Bak *et al.*, 2002).

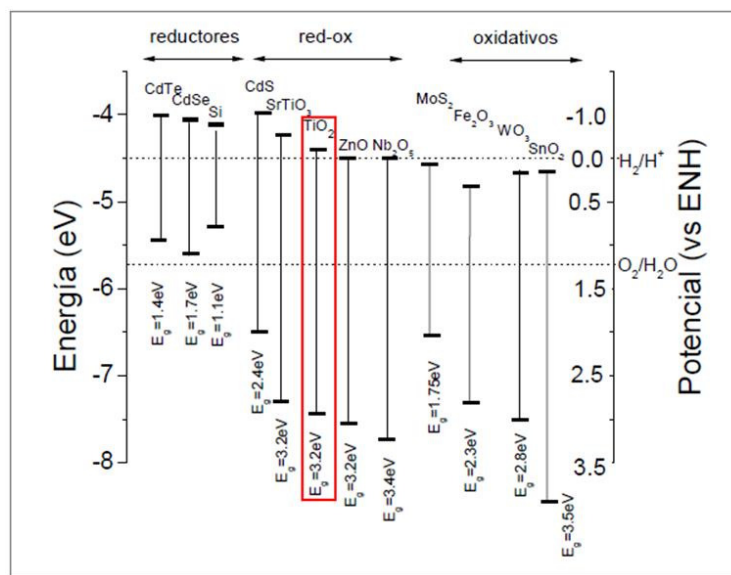


Figura 1.8. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores.

De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua, se pueden dividir en tres grupos:

- *Reductores*: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 . Sin embargo, su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla. Como ejemplos: CdTe , CdSe y Si .
- *Redox*: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua. Como ejemplos: CdS , SrTiO_3 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 .
- *Oxidativos*: Pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo.

Sin embargo, el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua. Como ejemplos: MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂ (Rodríguez *et al.*, 2005).

La aplicación práctica de estos semiconductores de óxidos metálicos de banda ancha como fotocatalizadores requiere la inmovilización del fotocatalizador en una configuración de reactor de lecho fijo que permite el uso continuo (uso comercial) para tratar corrientes efluentes gaseosas o acuosas eliminando la necesidad de filtración posterior al proceso. Los reactores de lecho fijo fotocatalítico muestran ventajas sobre las partículas suspendidas de TiO₂ debido a su mayor uniformidad y al mayor grado de propagación de la luz hacia la fibra, el mayor nivel de absorción de luz refractada por el recubrimiento de TiO₂ y la capacidad de los sustratos químicos de difundirse hacia el recubrimiento de TiO₂. También muestra una gran resistencia y estabilidad frente a efluentes ácidos y alcalinos sin sufrir degradación. Otros problemas asociados con las partículas suspendidas de TiO₂ son: a) garantizar que la luz tenga acceso efectivo al fotocatalizador; b) las suspensiones de fotocatalizador exhiben un fenómeno significativo de dispersión y absorción de luz que dificulta la iluminación externa homogénea de la suspensión. Sin embargo, los fotocatalizadores soportados tienen áreas de superficie reducidas y necesitan tener un camino no obstruido entre el fotocatalizador y la fuente de luz (Peill y Hoffmann, 1996; Braham y Harris, 2009).

Se ha estudiado la incorporación de materiales soporte del TiO₂ tales como alúmina (Anderson y Bard, 1997), zeolita (Takeda *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2007), carbón activado (Torimoto *et al.*, 1997; Lui *et al.*, 2007) y sílice (Anderson y Bard, 1997; Zou *et al.*, 2006) porque aumentan la adsorción de contaminantes y la actividad fotocatalítica (Arai *et al.*, 2006; Kitano *et al.*, 2007).

Los compuestos de alúmina-TiO₂, zeolita-TiO₂ y sílice-TiO₂ se preparan mediante procedimientos cerámicos. En los fotocatalizadores de TiO₂, éste se deposita en capas superficiales por medio de diferentes técnicas como deposición de vapor químico (Fishbach y Lemoine, 1990), colada por deslizamiento (Murfin y Binner, 1998), procesamiento en seco (Iwasaki *et al.*, 2004), métodos de recubrimiento y reacciones termoquímicas (Meille, 2006).

1.3.2 Fotocatálisis Heterogénea

En fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador está soportado o es una superficie semiconductor sólida, que absorbe radiación (UV o visible) para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas que produce la degradación y/o eliminación de los contaminantes.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que a su vez inyectan electrones en el semiconductor.

En este estudio se discute sólo el primer caso, que es el más general y de mayor aplicación en fotocatalisis heterogénea. Cuando iluminamos el semiconductor con luz ($h\nu$) de mayor energía que la distancia energética entre bandas (E_{bg}), un electrón promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia, como se esquematiza en la Figura 1.9:

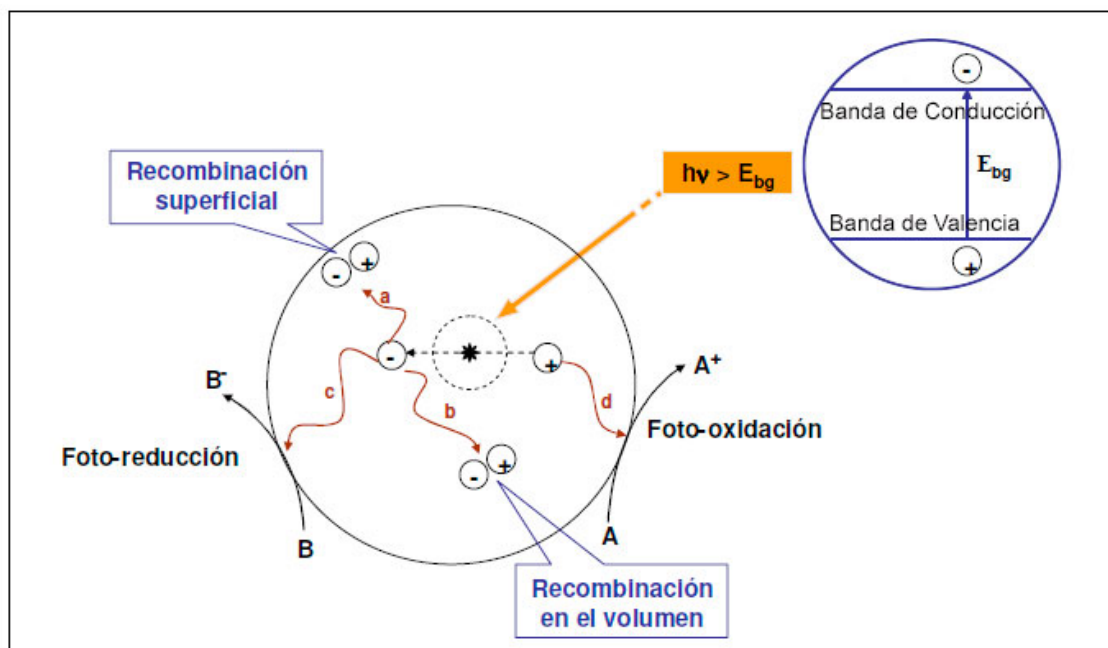


Figura 1.9 Catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (Linsebigler, 1995)

Los pares hueco-electrón creados tienen una vida media de nanosegundos, migrando en ese lapso de tiempo a la superficie y reaccionando con especies adsorbidas (procesos c y d, de la Figura 1.9) (Blesa, 2004). Los pares hueco-electrón que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar en la superficie y en el seno de la partícula (procesos a y b). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

El principio que gobierna la eficiencia de la degradación catalítica oxidativa es la minimización de la recombinación e^-/h^+ y la potenciación, en la interfase sólido/líquido o sólido/gas, de la transferencia electrónica para “capturar” los electrones y/o huecos foto-generados y hacerlos reaccionar con las especies en la fase líquida o gaseosa.

Por lo tanto la catálisis heterogénea clásica, se puede considerar un proceso de adsorción-desorción que puede descomponerse en cinco pasos independientes:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
 - Absorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica.
 - Creación de pares hueco-electrón que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos.
 - Reacciones de transferencia de electrones, neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la interfase.

La única diferencia de la fotocatalisis con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno (Herrmann, 1999).

I.3.2.1 Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 soportada sobre SiO_2 ha sido la tecnología utilizada en este trabajo para la detoxificación y desinfección del agua, ya que, como se ha indicado, presenta ventajas sobre el uso de la fotocatalisis homogénea, tales como el ahorro en tiempo y en costos para la implementación de un tratamiento posterior en la separación del TiO_2 del agua tratada (Malato *et al.*, 2009). Además, el TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica y química, es abundante y económico y capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ($\lambda < 387 \text{ nm}$).

Cuando un semiconductor como el TiO_2 se expone a la radiación UV artificial o solar, absorbe fotones ocasionando que un electrón migre de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 1.10), superando el ancho de banda o *band gap* (E_g) y generando, de esta manera, un par electrón-hueco altamente reactivo que en presencia de agua provoca reacciones tanto de oxidación (fotohuecos) como de reducción (fotoelectrones), llevando a la formación de radicales OH^\bullet y superóxido encargados de la degradación de compuestos orgánicos y de la inactivación de microorganismos

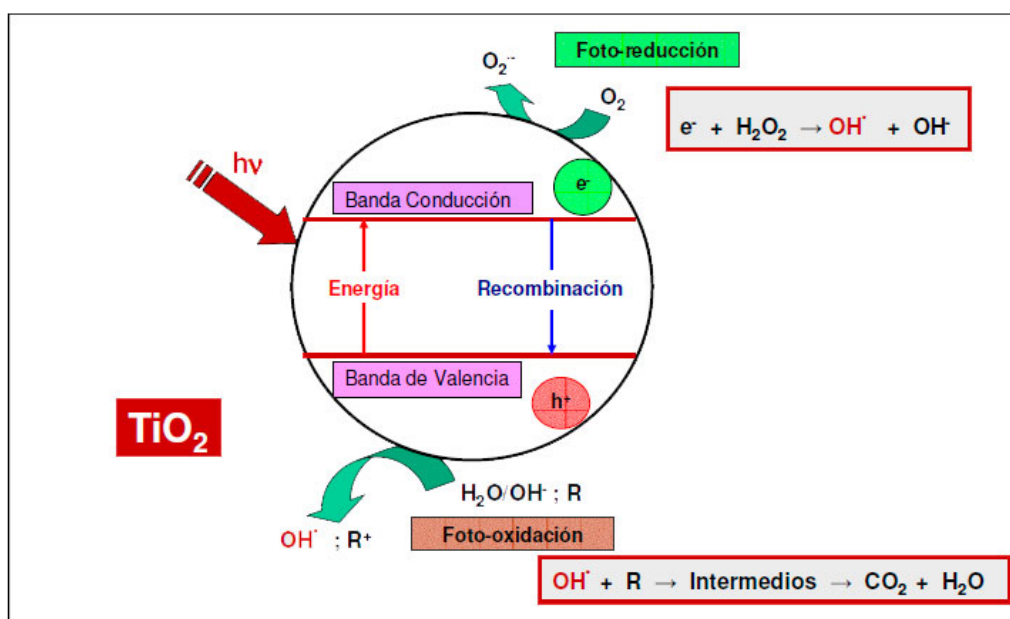


Figura 1.10 Esquema de los procesos red-ox del TiO_2 (Blanco, 2001)

Las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie son las siguientes (Grela *et al.*, 2004):



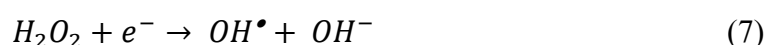
- En la banda de conducción ocurren las reacciones de reducción (2) y (3) en presencia de oxígeno, donde se genera el radical superóxido, también altamente reactivo



- En la banda de valencia se da lugar a las reacciones de oxidación (4) y (5) en presencia de agua, generando en este caso el radical OH•



También se forma el radical OH• con las reacciones entre los productos intermedios (6) y (7), de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los radicales OH• son los encargados de la inactivación de los microorganismos y de la degradación de los compuestos orgánicos, de tal manera que, bajo ciertas condiciones, se puede alcanzar la mineralización completa teniendo como productos agua y dióxido de carbono (CO₂):



Donde R representa un compuesto orgánico a degradar.

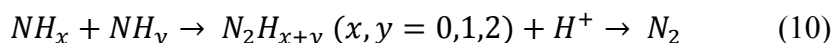
Los radicales hidroxilos son potentes oxidantes no selectivos que pueden oxidar simultáneamente especies inorgánicas y especies orgánicas de las aguas residuales

urbanas (Turchi and Ollis, 1990). Los compuestos inorgánicos son muy comunes en aguas residuales urbanas e industriales, así como compuestos nitrogenados, amonio y nitratos formados a partir de la descomposición de compuestos orgánicos nitrogenados (Low *et al.*, 1991).

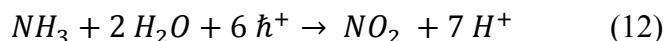
El mecanismo propuesto, basado en el mecanismo electroquímico propuesto por Gerischer y Mauerer en 1970, para la degradación fotocatalítica del amonio implica la oxidación por los radicales libres OH^\bullet hasta la formación de nitrógeno gas:



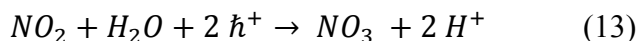
Parte de especies intermedias reaccionan entre sí en presencia de protones para formar igualmente nitrógeno gas:



Por otro lado, parte de las especies de amoniaco se oxidan hasta nitrito, bien por la reacción del oxígeno con dos huecos creados en la superficie del fotocatalizador o bien con las moléculas del disolvente (Murgia *et al.*, 2005):



Los nitritos, a su vez, se oxidan hasta nitratos:



El que se favorezca la formación de un producto u otro dependerá de las características del medio, del pH y la concentración de oxígeno, favoreciéndose a pH muy básicos o/y en ausencia de oxígeno la descomposición del nitrógeno amoniacal hasta nitrógeno gaseoso. (Lee *et al.*, 2002).

I.3.2.2 *Parámetros que influyen en la Fotocatálisis Heterogénea*

Un gran número de parámetros influyen en el proceso de oxidación-reducción por fotocatalisis y en consecuencia resultan determinantes en la eficiencia global del proceso (Chong *et al.*, 2010):

a. Efecto de la adsorción

Dado que la velocidad de recombinación tanto de electrones como de huecos fotogenerados es tan rápida (del orden de nanosegundos), la transferencia interfacial de electrones es cinéticamente competitiva sólo cuando es preabsorbido algún donador o aceptor relevante antes de la fotólisis. En suspensiones acuosas de óxidos metálicos, los grupos hidroxilos o moléculas de agua pueden actuar como trampas superficiales para los huecos fotogenerados, formando radicales hidroxilo enlazados superficialmente que podrán actuar en procesos de transferencia de carga con grupos funcionales específicos y que previamente hayan sido adsorbidos (Fox y Dulay, 1993).

b. pH

El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. Así, esta variable depende del punto isoeléctrico o de la carga superficial del fotocatalizador utilizado. El TiO₂ es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el Degussa P25 (70% anatasa; 30% rutilo) posee un punto isoeléctrico alrededor de pH= 6.5 (Gálvez *et al.*, 2001; Friedman *et al.*, 2010).

c. Longitud de onda de la radiación

La luz UV utilizada en el proceso debe tener suficiente energía para promover la formación par hueco-electrón. Para TiO₂, el umbral de activación se produce a 388 nm con band gap de $E_g=3.2$ eV por lo que se requieren fotones con una longitud de onda menor de 384 nm, pertenecientes a la región UV-A (Herrmann, 2005).

d. Intensidad de la radiación

La velocidad de reacción aumenta con la intensidad de radiación de la lámpara. Asimismo, la intensidad de radiación afecta al orden de reacción (Figura 1.11). El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de los pares hueco-electrón comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación.

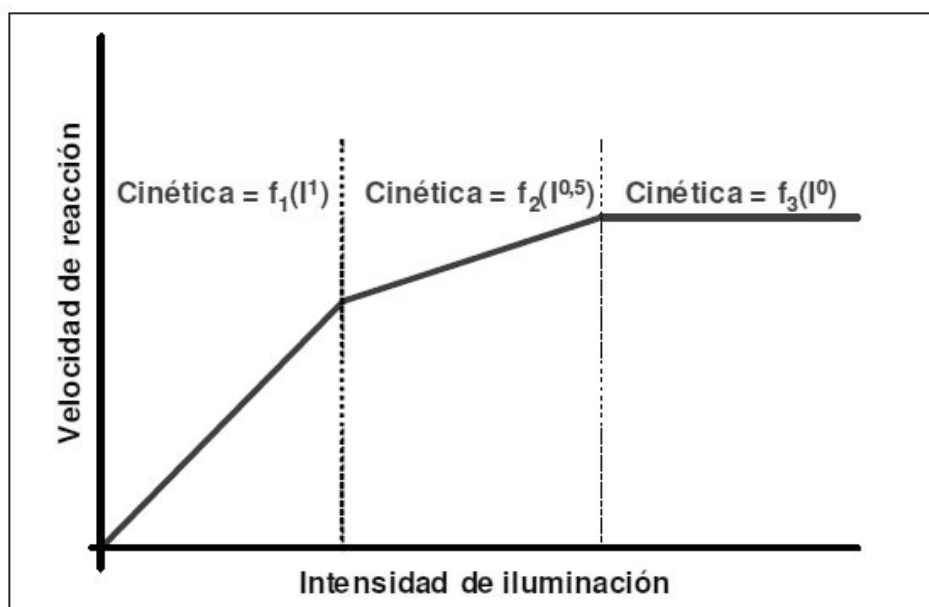


Figura 1.11 Relación entre la intensidad de luz y la velocidad de reacción (Blanco *et al.*, 2001)

a. Catalizador

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador: una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. El TiO₂ anatasa es la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón (Gálvez *et al.*, 2001). Además, las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa del catalizador. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera que sea posible (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar eficientemente la absorción total de los fotones (Herrmann, 2005).

f. Diseño de Reactor

Los parámetros derivados del diseño y del tipo del reactor juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores tales como la geometría, óptica, distribución de la luz, tipo de flujo, etc. influyen en el rendimiento final del proceso. La cantidad de TiO_2 puesto en el reactor es directamente proporcional a la tasa de reacción fotocatalítica. Esto también depende de la geometría del reactor y del estado del catalizador en el sistema (ya sea catalizador fijo o en suspensión). El fotorreactor deberá ser operado con una cantidad de catalizador que asegure la absorción eficiente de fotones y no cree zonas oscuras dentro del reactor.

g. Aditivos

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante sobre la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso (Friedman *et al.*, 2010). La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, compitiendo con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares hueco-electrón. Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el agente oxidante más extensamente estudiado (Gálvez *et al.*, 2001).

h. Concentración inicial del contaminante

La preadsorción en una reacción de catálisis heterogénea se recoge en varios modelos cinéticos. Generalmente, la cinética de degradación de compuestos sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo asume que:

1. En el equilibrio el número de puntos de adsorción es fijo.
2. Sólo una molécula de sustrato puede unirse a cada punto superficial.
3. La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial.

4. No hay interacción entre los grupos adsorbidos adyacentes.
5. La velocidad de adsorción es mayor que la de cualquier posible reacción química subsecuente.
6. No existe un bloqueo irreversible de puntos activos que se unen a los sustratos.

Con estas suposiciones, la cobertura superficial, Θ , puede ser relacionada con la concentración del sustrato C y la constante aparente de adsorción en el equilibrio K , mediante la ecuación (14) (Fox y Dulay, 1993):

$$\Theta = \frac{K C}{1+K C} \quad (14)$$

La velocidad de reacción puede ser descrita por la expresión (15)

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \Theta = \frac{k K C}{1+K C} \quad (15)$$

Donde v representa la velocidad de reacción, C la concentración del compuesto a degradar, t el tiempo, k es la constante de velocidad de la reacción y K es la constante de equilibrio de adsorción del compuesto. Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, catalizador, longitud de onda de la radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K (Gálvez *et al.*, 2001). Por lo tanto, la ecuación (15) puede simplificarse para la degradación de compuestos orgánicos a baja concentración $KC \ll 1$ (Kumar *et al.*, 2008), calculando las constantes cinéticas de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas a través de la ecuación integrada (16):

$$[C] = [C]_0 e^{-k_{op}.t} \quad (16)$$

Donde k_{op} es la constante operacional ($k_{op} = k.K$), C es la concentración a cada tiempo y C_0 es la concentración inicial del contaminante. Los valores de la constante operacional se pueden obtener a partir de la pendiente obtenida al representar $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo t . Así, bajo las mismas condiciones de operación, diferentes concentraciones iniciales de compuestos orgánicos requerirán diferentes tiempos de irradiación para lograr la mineralización completa. Una concentración excesivamente alta de sustancias orgánicas podría saturar la superficie de TiO_2 y bloquear la luz UV que llega a la superficie del catalizador.

i. Temperatura y energía de activación

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente por absorción de un fotón (Gálvez *et al.*, 2001).

Sin embargo, se demostró que un aumento en la temperatura de la reacción fotocatalítica ($> 80^\circ \text{C}$) promueve la recombinación en el par hueco-electrón (Gaya *et al.*, 2008), disminuyendo la eficacia del proceso. Además; temperaturas por debajo de 80°C realmente favorecen la adsorción de contaminantes en la superficie de TiO_2 , según una cinética de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

A causa de la activación mediante fotones no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La energía de activación (E_a) de la reacción se puede calcular mediante la ecuación de Arrhenius (17):

$$k_{op} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

donde R es la constante universal de los gases y A representa el factor de frecuencia.

E_a es pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ($20^\circ \text{C} \leq T \leq 80^\circ \text{C}$), lo que significa que la temperatura es un parámetro secundario. De cualquier manera, si se desea calcular la E_a a partir de las constantes operacionales (k_{op1} y k_{op2}), respecto a distintas temperaturas (T_1° y T_2°), se puede aplicar la siguiente ecuación (18):

$$E_a = \frac{-R \ln \frac{k_{op2}}{k_{op1}}}{\left(\frac{1}{T_2^\circ} - \frac{1}{T_1^\circ}\right)} \quad (18)$$

I.3.2.3 Aplicaciones a aguas contaminadas

Los primeros estudios acerca de la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa por procedimientos de fotocátalisis se deben a Carey y colaboradores, apareciendo las primeras publicaciones en el año 1976 (Carey *et al.*, 1976). A mediados de los 80 empiezan a aparecer publicaciones que plantean la posibilidad de aplicar estos procesos a la eliminación de contaminantes en el agua. En las últimas décadas, el número de publicaciones crece de forma espectacular y en la actualidad se considera que el proceso de fotocátalisis es una tecnología que puede resultar viable y competitiva en aplicaciones específicas y concretas frente a otras tecnologías (de Lasa, 2009).

Dentro del amplio abanico de tecnologías para la depuración de aguas, la fotocátalisis puede ser una técnica útil cuando se cumplen las siguientes condiciones (Blanco, 2001):

- **Concentración orgánica máxima de varios cientos de mg/L.** Los procesos de fotodegradación son eficientes cuando la concentración de los contaminantes es media o baja, hasta unos cientos de mg/L, de compuestos orgánicos. El límite de este rango varía con la naturaleza de los contaminantes. La fotocátalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/L, a no ser que se realice una dilución previa.
- **Contaminantes no biodegradables.** Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos pueden constituir una alternativa muy valiosa.
- **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de compuestos orgánicos complejos.** Una de las principales ventajas de la fotocátalisis es su escasa o nula selectividad. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas.
- **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.** La fotocátalisis es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

El fenol se ha utilizado como contaminante modelo para evaluar el rendimiento de muchos fotorreactores (Tryba *et al.*, 2006; Salaices *et al.*, 2004). Además, el fenol y sus derivados son bien conocidos por su toxicidad aguda y naturaleza bio-recalcitrante. Estos compuestos están presentes en las aguas residuales de muchos procesos industriales y han sido detectadas en los residuos urbanos y agrícolas en todo el mundo (Ahmed *et al.*, 2010). La exposición al fenol está relacionada con enfermedades graves como la leucemia y son tóxicos que provocan el mal funcionamiento de algunos órganos del cuerpo humano.

Esta tecnología se ha demostrado muy útil como técnica de detoxificación y desinfección del agua. Dentro de los millares de artículos existentes de detoxificación de aguas destacaremos como ejemplos la degradación de fenoles y sus derivados, de contaminantes emergentes como compuestos orgánicos clorados (PCBs), de policíclicos aromáticos (Sichel *et al.*, 2011), de productos farmacéuticos (en especial la producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas) que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos (Esplugas *et al.*, 2007), de disruptores endocrinos (Rosenfeldt and Liden, 2004), de plaguicidas y pesticidas (Blanco, 2001), de cianuros (Aguado *et al.*, 2002), eliminación de especies de nitrógeno, en especial del amonio (Shavisi *et al.*, 2014), eliminación de elementos metálicos, por reducción de iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la disolución acuosa (Rahimi *et al.*, 2014), etc.

Sin embargo, las aplicaciones en la desinfección del agua han sido menos estudiadas. El proceso de fotocatalisis mediante TiO_2 ha demostrado efecto antibacteriano en varios grupos de microorganismos, entre los que destacan bacterias de los géneros *Coliformes*, *Lactobacillus*, *Enterococcus*, *Clostridium*, *Legionella*, protozoos del genero *Cryptosporidium*, hongos filamentosos de la especie *Aspergillus Niger*, etc. (Lydakis *et al.*, 2010; Seven *et al.*, 2004; Ryu *et al.*, 2008), y también en algunos estudios se ha informado de la eliminación de virus (Gerrity *et al.*, 2008; Nakano *et al.*, 2012). En todos los casos, la oxidación superficial inducida fotocatalíticamente produce una división entre la pared de la célula y la membrana, dando como resultado su desintegración y, por tanto, la aniquilación de las bacterias existentes en el medio.

1.3.2.4 Desinfección por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂

La inactivación de microorganismos por radiación fue descubierta desde hace más de 100 años, cuando Downes y Blunt (1877) observaron que tubos de ensayo conteniendo caldo con bacterias quedaban esterilizados al exponerlos a la luz del sol. Después en 1903, Bernard y Morgan descubrieron que la longitud de onda a la cual las bacterias son más sensibles está entre 250-260 nm (Lorch, 1987). Esta radiación ultravioleta se utiliza por su alto poder germicida, por lo que actualmente para conseguir radiaciones ultravioletas (UV-C) se utiliza una lámpara de vapor de mercurio por la que se hace pasar la corriente eléctrica, resultando un flujo de electrones a partir del vapor de mercurio ionizado entre los electrodos de la lámpara. Desde la lámpara se transfiere la energía de la radiación electromagnética al material genético del organismo (ADN o ARN), de modo que el microorganismo no puede replicarse y, por tanto, la bacteria muere (Bolton y Linden, 2003).

Los factores que afectan a la acción germicida de la luz UV-C (fotólisis) dependen de la absorción por parte de los microorganismos de la energía electromagnética (longitud de onda e intensidad de la lámpara), que, a su vez, va a depender de las propiedades del propio fluido y de las sustancias presentes en el mismo, tales como sólidos en suspensión que pueden absorber parte de esa radiación electromagnética.

Un aspecto importante en la eficiencia de este proceso es la existencia de mecanismos de reparación de los ácidos nucleicos en los propios microorganismos denominados fotorreactivación o fotorreparación, en los cuales una enzima fotorreactiva, tras absorber radiación, es capaz de reparar el daño causado al microorganismo. Esta capacidad de regeneración se da en bacterias y otros microorganismos, pero no en virus, y su intensidad está relacionada con la extensión del daño UV-C, la exposición a la luz reactivadora, el pH y la temperatura del agua. El fenómeno de fotorreactivación requerirá que la exposición del microorganismo a la luz reactivadora no supere más de dos a tres horas desde su inactivación (Grocock, 1984; Masschelein, 2002), ya que se comprobado que el grado de reactivación es una función inversamente proporcional a la dosis y el tiempo de la radiación utilizada.

La aplicación de procesos fotocatalíticos como tecnologías de desinfección del agua ha adquirido gran importancia en las últimas décadas, siendo el más conocido e investigado en este área la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Actualmente, parece existir un consenso en la comunidad científica acerca de que el mecanismo de desinfección por fotocatalisis se produce en la membrana y la pared celular (Malato *et al.*, 2009). La Figura 1.12 muestra el proceso de generación de radicales hidroxilo con TiO_2 y el mecanismo de desinfección de este tratamiento. Los radicales generados sobre la superficie del semiconductor atacan a los componentes de la pared celular, alterando la funcionalidad de ésta y provocando la muerte celular. La destrucción de la pared celular impide la capacidad de fotorreactivación o fotorreparación bacteriana.

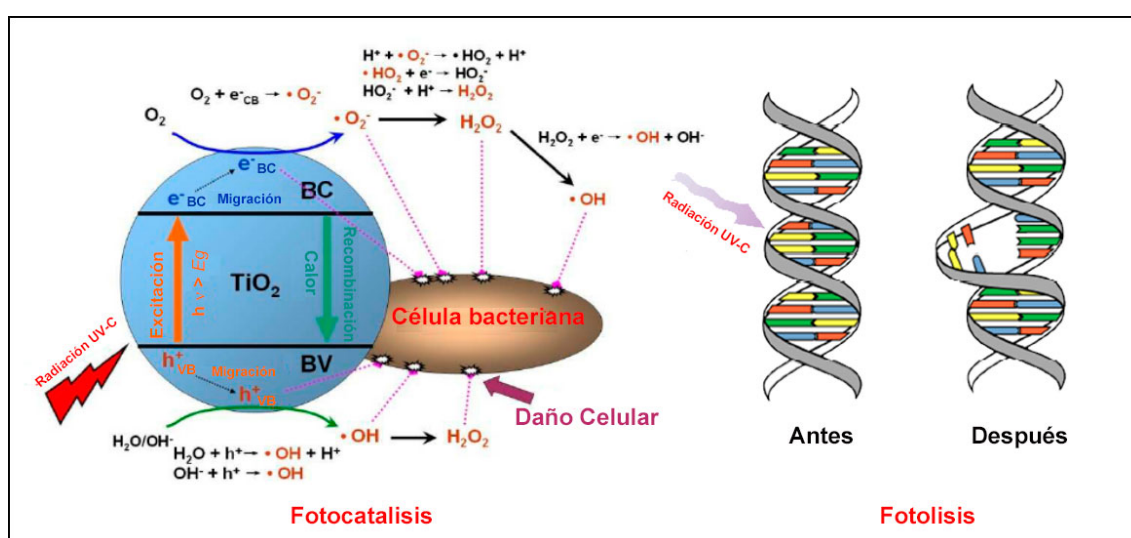


Figura 1.12 Mecanismo de desinfección con UV-C y TiO_2

Los criterios microbiológicos descritos en las legislaciones nacionales y europeas a nivel de aguas de consumo y regeneración de aguas residuales se centran especialmente en microorganismos patógenos e indicadores de contaminación fecal, siendo la *Escherichia coli* la especie más estudiada de todas (Matsunaga, 1985; Ireland, 1993; Zhang, 1994; Maness, 1999; Ibañez, 2003; Sunada, 2003; Rincón y Pulgarín, 2003; Seven, 2004; Kiwi, 2005; Goniati, 2006; Sichel, 20011; Keane, 2014). El autor de esta tesis doctoral ha participado en varios de los estudios previos de desinfección de aguas por fotocatalisis heterogénea con TiO_2 soportado sobre fibra de SiO_2 (fotocatalizador UBE Chemical), estudiando la inactivación de *E. coli*, en aguas sintéticas y en aguas residuales urbanas de la EDAR de Salamanca.

Estudios previos con el fotocatalizador UBE

El fotocatalizador UBE (figura 1.13), cuyo reactor se describe en detalle en el capítulo de Materiales y Métodos, utiliza como fotocatalizador, dióxido de titanio soportado sobre fibra de vidrio, bajo patente comercial de UBE CHEMICAL INDUSTRIES (Japón).



Figura 1.13 Fotografías del reactor industrial UBE Chemical

Los estudios publicados hasta la fecha con el fotocatalizador UBE, utilizado en este trabajo, se describen a continuación. En el año 2005, se llevó a cabo un estudio de la tasa de mortalidad de *E. coli* en aguas sintéticas preparadas a partir de la cepa CECT 516 de *Escherichia coli* (Migula, 1895; Castellani and Chalmers, 1919 AL), de la Colección Española de Cultivos Tipo de la Universidad de Valencia. Se llevaron a cabo estudios en un reactor fotocatalítico (UBE Chemical) con fotocatalizador de TiO_2 inmovilizado sobre fibra de SiO_2 . Se estudió la fotólisis (Sin Catalizador y Con Lámpara, SC/CL) y la fotocatalisis (Con Catalizador y Con Lámpara, CC/CL) frente al crecimiento vegetativo sin lámpara y sin fotocatalizador (SC/SL), encontrándose los resultados que aparecen en la Figura 1.14 y en la Tabla 1.3 (Cachaza *et al.*, 2005)

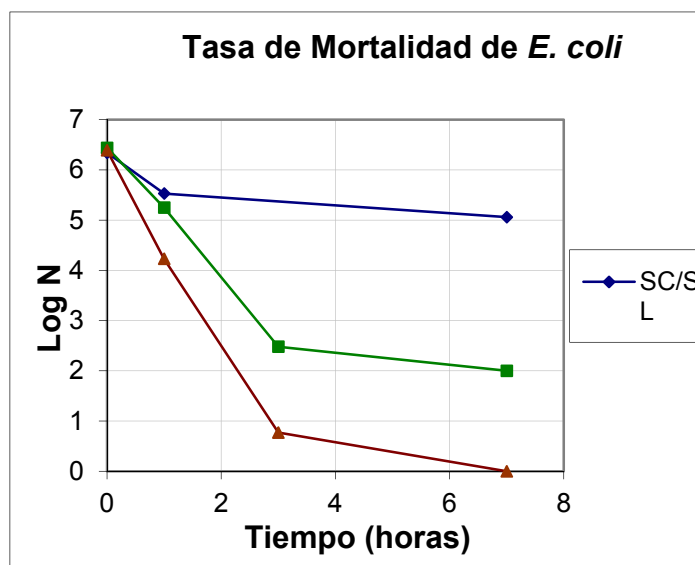


Figura 1.14 Tasa de Mortalidad de *E. coli* en reactor UBE Chemical, Siendo N = UFC/100 mL

Tabla 1.3: Valores de las constantes k y tiempos t_{α} para un porcentaje de reacción del 99,99 %, siendo k , la constante de velocidad de inactivación y t_{α} el tiempo de vida media:

	k (h^{-1})	t_{α} (h)
Experimento SC/CL	1,9	4,9
Experimento SC/CL	3,1	3,0
Experimento CC/CL	4,3	2,12

A la vista de estos resultados, se concluyó que la eficacia en la acción bactericida de la radiación ultravioleta se ve incrementada en un 30 % por la presencia del fotocatalizador y en las condiciones de los ensayos realizados. En cuanto a la eficiencia del reactor fotocatalítico (tiempo necesario para degradar el 99,99 % de los microorganismos inicialmente presentes en la muestra), resultó ser del orden de 2 horas (Cachaza *et al.*, 2005).

En el año 2008, se utilizó el fotocatalizador UBE para desinfectar el agua de la torre de refrigeración de la clínica de La Luz de Madrid (España) (De Felipe-García, 2008), teniendo, entre otras ventajas, el prescindir del uso de biocidas y de otros productos químicos, consiguiéndose que los niveles de microorganismos aerobios totales cayeran drásticamente, hasta resultar prácticamente inexistentes.

En el año 2009, se estudiaron en el fotocatalizador UBE las eliminaciones de virus, bacterias y microorganismos patógenos presentes en agua (Marina-Sánchez, 2009). Navalon *et al.*, 2009 publicaron el uso del fotocatalizador en la eliminación de protozoos *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* de aguas, utilizando un fotocatalizador soportado UBE (TiO₂/SiO₂) y radiación con lámpara en la región UVC ($\lambda = 254$ nm) y encontrando una mayor eficiencia de desinfección por fotocátalisis heterogénea (UVC/TiO₂/SiO₂) que la obtenida por simple radiación UV-C, con la misma lámpara, concluyendo que la acción de ese sistema heterogéneo con radiación UV-C es aún más eficiente con la presencia de muy pequeñas dosis de hipoclorito, recomendando ampliamente su uso en la desinfección de agua para actividades públicas recreacionales que presentan un alto riesgo de contaminación biológica.

En el año 2015, se publicaron las eficiencias comparativas de inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales de la EDAR de Salamanca, (España) por fotólisis (UV) y por fotocátalisis (UV/TiO₂/SiO₂) (Pantoja-Espinosa, 2015). En este estudio, se determinó una eficiencia comparativa de inactivación de *E. coli* en efluentes de salida de depuración con tratamiento biológico 24,32 % mayor por fotólisis que por fotocátalisis. Para el caso de los Coliformes totales, se obtuvo una eficiencia comparativa 24,29 % mayor por fotólisis que por fotocátalisis, no obstante se constató que ambos procesos resultan ser muy efectivos en la inactivación de esas bacterias en tiempos cortos.

En el año 2017, se estudió la inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales de la EDAR de Salamanca, (España) por fotólisis (UV) y por fotocátalisis (UV/TiO₂/SiO₂) utilizando como aditivo H₂O₂ (Nuñez-Nuñez, 2018). En estos estudios, se observó que la adición de peróxido de hidrógeno tiene, por sí misma, un cierto efecto de inactivación sobre el número de microorganismos en la muestra, pero este efecto es insuficiente para alcanzar niveles significativos de inactivación de los microorganismos. La fotólisis UV-C generalmente presentó constantes de velocidad más altas que las de la fotocátalisis heterogénea UV-C, con y sin la adición de H₂O₂, produciendo tiempos de semividas más cortas, excepto cuando el experimento se lleva a cabo en condiciones de pH = 6.

Estos resultados pueden observarse en la figura 1.15:

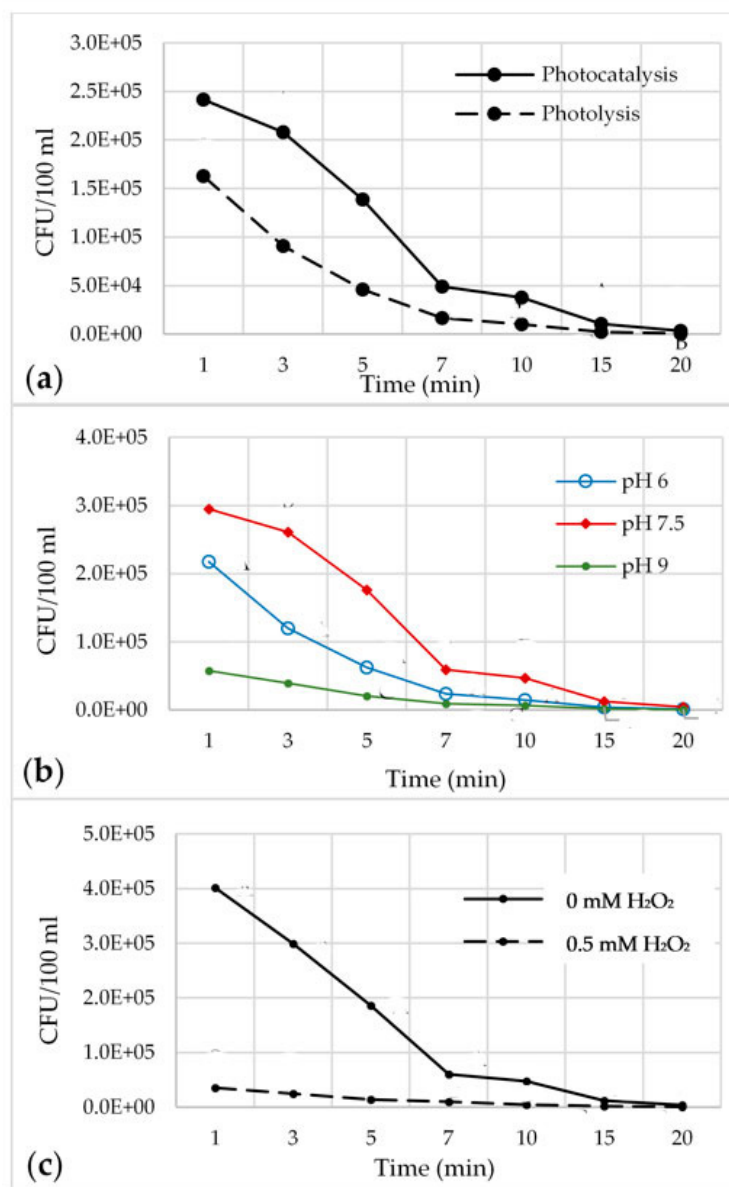


Figura 1.15 Inactivación de *E. coli*: (a) Por tipo de proceso; (b) Por pH inicial; (c) Por dosis de H_2O_2 . (Nuñez-Nuñez, 2018).

Conviene destacar que los indicadores de la contaminación fecal, como la *E. coli*, son normalmente demasiado sensibles a los tratamientos desinfectantes. Por ello, la evaluación de una técnica de desinfección con un indicador como *E. coli* dará resultados inciertos sobre la eliminación de otros microorganismos más resistentes como esporas de bacterias y hongos u ooquistes parasitarios.

Por tanto, las nuevas técnicas de desinfección deberían probar también su eficacia frente a estos patógenos más resistentes. A modo de ejemplo en la figura 1.16 se muestra la relación de microorganismos encontrados en aguas residuales y su resistencia a desinfectantes como el ozono y el cloro.

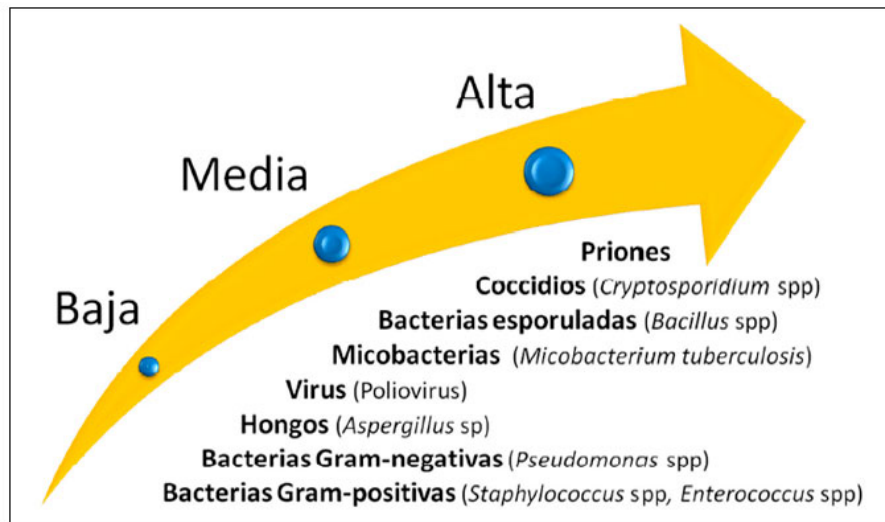


Figura 1.16. Resistencia de diferentes microorganismos a desinfectantes químicos (Rutala y Weber, 2004).

En la presente tesis doctoral, se han utilizado como indicadores de la eficiencia del proceso de desinfección las bacterias esporuladas del género *Clostridium*. Estas bacterias son bacilos gram positivos, anaerobios y sulfito-reductores que producen esporas resistentes a las condiciones ambientales desfavorables que pueden producirse en medios acuáticos, incluidas la irradiación con luz UV, las temperaturas extremas y el pH, así como a los procesos de desinfección, como la cloración (Dunlop *et al.*, 2008). Al igual que *E. coli*, los microorganismos del género *Clostridium* no proliferan en la mayoría de los medios acuáticos, por lo que es un indicador de contaminación fecal muy específico. Dada la extraordinaria resistencia de las esporas de *Clostridium* a los procesos de desinfección y a otras condiciones ambientales desfavorables, se ha propuesto el recuento de *Clostridium* sulfito-reductores, desde el punto de vista normativo, como un indicador de la presencia de protozoos y virus entéricos en aguas de consumo tratadas.

II. Objetivos

Como se ha citado en la introducción, dos son los principales problemas que afectan a los ríos de la cuenca mediterránea, en especial en periodos de sequía y a los ríos no regulados y/o intermitentes, que son el fuerte deterioro del estado ecológico de los cauces, principalmente por la eutrofización de sus aguas, y el aumento de los contaminantes emergentes debido a la disminución del efecto de dilución.

La hipótesis de la presente investigación radica en la falta de estudios sistemáticos de las distintas variables que caracterizan la calidad de las aguas superficiales en las cuencas fluviales de pequeños ríos dentro de la provincia de Salamanca, así como en la escasez de análisis estadísticos multivariantes y de modelos predictivos matemáticos para dichos ríos que permitan caracterizar y predecir sus estados ecológicos.

Por otro lado, la investigación de los procesos de oxidación avanzada (POAs) para la disminución de los contaminantes emergentes en los cauces receptores, en especial en pequeños vertidos, se ha mostrado como una tecnología eficaz en los últimos años para la depuración de las aguas.

Los objetivos del presente trabajo se describen a continuación en forma de preguntas de investigación y el correspondiente objetivo a alcanzar asociado a dicha pregunta.

Pregunta-1: ¿Qué variables fisicoquímicas, ecológicas, ambientales y geomorfológicas son las más importantes para describir la variabilidad de la calidad del agua de las cuencas fluviales de Salamanca?

Objetivo.1: Caracterizar la calidad de las aguas superficiales tanto desde un punto de vista fisicoquímica como ecológica mediante la realización de un estudio estadístico de los datos obtenidos en diferentes puntos de muestreo y periodos estacionales de los ríos estudiados. Con esto se pretende hacer un avance en la integración de los factores, variables y condiciones, que más influyen en la calidad de las aguas fluviales. Así como estudiar las relaciones de las distintas variables entre sí, conocer la evolución del grado de contaminación a lo largo de los tramos de río estudiado y la influencia de los distintos periodos estacionales sobre el estado fisicoquímico y ecológico de los cauces estudiados.

Pregunta-2: ¿Cómo se comportan los ecosistemas de las diferentes cuencas fluviales, sobre todo en periodos de especial problemática como son los periodos con sequías?

Objetivo-2: Llevar a cabo el estudio del comportamiento del estado ecológico de las aguas superficiales en distintas épocas estacionales y en especial bajo el estrés de la sequía. No existen índices de calidad de las aguas superficiales que incorporen tanto el estado fisicoquímico como el estado ecológico de un cauce. Los índices biológicos existentes, son complicados de realizar porque requieren largos y exhaustivos estudios de campo. Se compararán distintos índices de calidad propuestos hasta la fecha y se propondrá un nuevo índice, de acuerdo a la normativa vigente, de fácil aplicación y rápido que incluya tanto el estado fisicoquímico como el ecológico de las aguas y que se adapte a las cuencas de la provincia de Salamanca.

Pregunta-3: ¿Es posible predecir episodios de eutrofización de las aguas, en especial por cianofitas o cianobacterias, que pueden causar graves problemas a los ecosistemas y a la salud humana, a partir de variables fisicoquímicas que se puedan determinar de manera continua, rápida y fácil?

Objetivo-3: No hay que olvidar que son los cauces naturales la materia prima de donde se obtiene el agua para sus diferentes usos, no solamente industriales, energéticos y/o agrícolas, sino también como agua de consumo humano. La calidad del agua para el consumo humano obtenida de los cauces estudiados en periodos de sequía se ve fuertemente influenciada por la presencia de cianobacterias, cuya descomposición en las ETAP, dan lugar no solo a episodios de malos olores y sabores, sino a la presencia de hepatotóxicos, como las cianotóxicas, que afectan especialmente a grupos de población de mayor riesgo, ancianos y niños. Por ello se llevará a cabo la obtención de modelos predictivos de la calidad de las aguas superficiales por técnicas de regresión multivariante (Partial Least Squares, PLS). La construcción de tales modelos predictores dará respuesta a los cambios climáticos en los cauces receptores. Estos modelos permitirán también evaluar cuantitativamente el comportamiento de variables ecológicas como las cianobacterias y algas, atribuidas principalmente a la variación ambiental e hidráulica de los cauces debido al cambio climático.

Pregunta-4: ¿Los procesos de oxidación avanzada mediante fotocatalisis heterogénea resultan una alternativa práctica para la eliminación de contaminantes emergentes en los vertidos de las aguas industriales de pequeños municipios?

Objetivo-4: Con esta finalidad se proyectó un estudio sobre la viabilidad de la fotocatalisis heterogénea con soporte de fibra $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ en la eliminación de contaminantes emergentes en pequeños caudales de aguas residuales industriales. Se pretendía caracterizar el reactor, evaluar la toxicidad y biodegradabilidad de contaminantes emergentes puros en aguas sintéticas como son los disruptores endocrinos (Bisfenol A), PHAs (Pireno), compuestos fenólicos (fenol y 4-clorofenol), así como estudiar la eliminación de patógenos en el reactor. Se programaron también estudios cinéticos de eliminación de los diferentes contaminantes y patógenos. Todas las experiencias se realizaron en reactores industriales del tipo *UBE Chemical*.

Con estos objetivos en mente, se programaron distintas campañas de muestreo en los ríos analizados y se diseñaron diferentes estudios experimentales cuyos resultados se expondrán a lo largo de esta Memoria, con el fin de estimar y predecir los riesgos para la calidad del agua de estos ríos. El conocimiento de los posibles riesgos es un instrumento que permite definir las acciones de inspección, vigilancia y control asociadas a las condiciones de calidad de las cuencas abastecedoras de agua para consumo y uso humano. En nuestro caso, se analizarán los riesgos asociados a las características del agua de las dos cuencas fluviales de la provincia de Salamanca menos estudiadas, las cuencas del Águeda y del Alagón; riesgos que puedan suponer un peligro para la salud humana como son determinadas bacterias y las especies fitoplanctónicas, independientemente de si provienen de una contaminación por eventos naturales o antropogénicos.

El conocimiento de los riesgos que afectan a los ríos estudiados en este trabajo puede ayudar a los gestores de las cuencas a una gestión adecuada de los cauces, manteniendo en ellos un nivel de caudal adecuado que puede mejorar la calidad del agua o poniendo sobre aviso a los gestores a cerca de los riesgos, sobre todo en periodos de especial problemática como periodos con sequías.

III. Materiales y Métodos

III.1 MATERIALES

III.1.1 Naturaleza de las aguas estudiadas

Como se ha indicado en los objetivos de esta tesis doctoral, el estudio está encaminado al conocimiento de los posibles riesgos que pueden tener las aguas fluviales en la provincia de Salamanca. Las dos cuencas elegidas, Águeda y Alagón, que posteriormente se detallaran cuando hablemos del ámbito territorial abarcado, comprenden ríos no regulados, excepto el río Águeda por el embalse de Iruña, con afluentes que en muchos casos se pueden considerar como ríos intermitentes o ríos temporales.

Los municipios vierten sus aguas residuales directamente a los ríos o a diferentes cauces que son afluentes de los ríos analizados: Alagón, Huebra y Águeda. Los vertidos que vierten al río Alagón y sus afluentes están bajo la gestión y protección de la Confederación Hidrográfica del Tago, aunque la zona de estudio de este río y sus afluentes se ha limitado en este trabajo desde casi su nacimiento hasta su entrada en la provincia de Cáceres. Mientras que los vertidos de los municipios que vierten a la cuenca del Águeda están bajo la supervisión de la Confederación Hidrográfica del Duero (CHD).

En total hay vertidos de 23 municipios de la cuenca del río Alagón con un total de 32 puntos de vertido. Y en la cuenca del Águeda los impactos al cauce receptor son de 17 municipios con un total de 25 puntos de muestreo. En la monitorización de los ríos se eligieron como puntos de muestreo de sus aguas superficiales, puntos anteriores y posteriores a los vertidos de municipios representativos y/o puntos situados antes y después de las descargas de sus afluentes, con el objetivo de estudiar como varían la calidad de las aguas superficiales debido a estos impactos. En total se tomaron muestras en 17 puntos de la cuenca del Águeda y 16 puntos de la cuenca del Alagón. En las siguientes figuras 3.1 y 3.2 se muestran los puntos de muestreo de los vertidos de las aguas residuales (puntos negros) y los puntos de muestreo de las aguas superficiales naturales de los ríos (puntos rojos). Todos estos puntos de muestreo se han representado para cada una de las cuencas estudiadas:

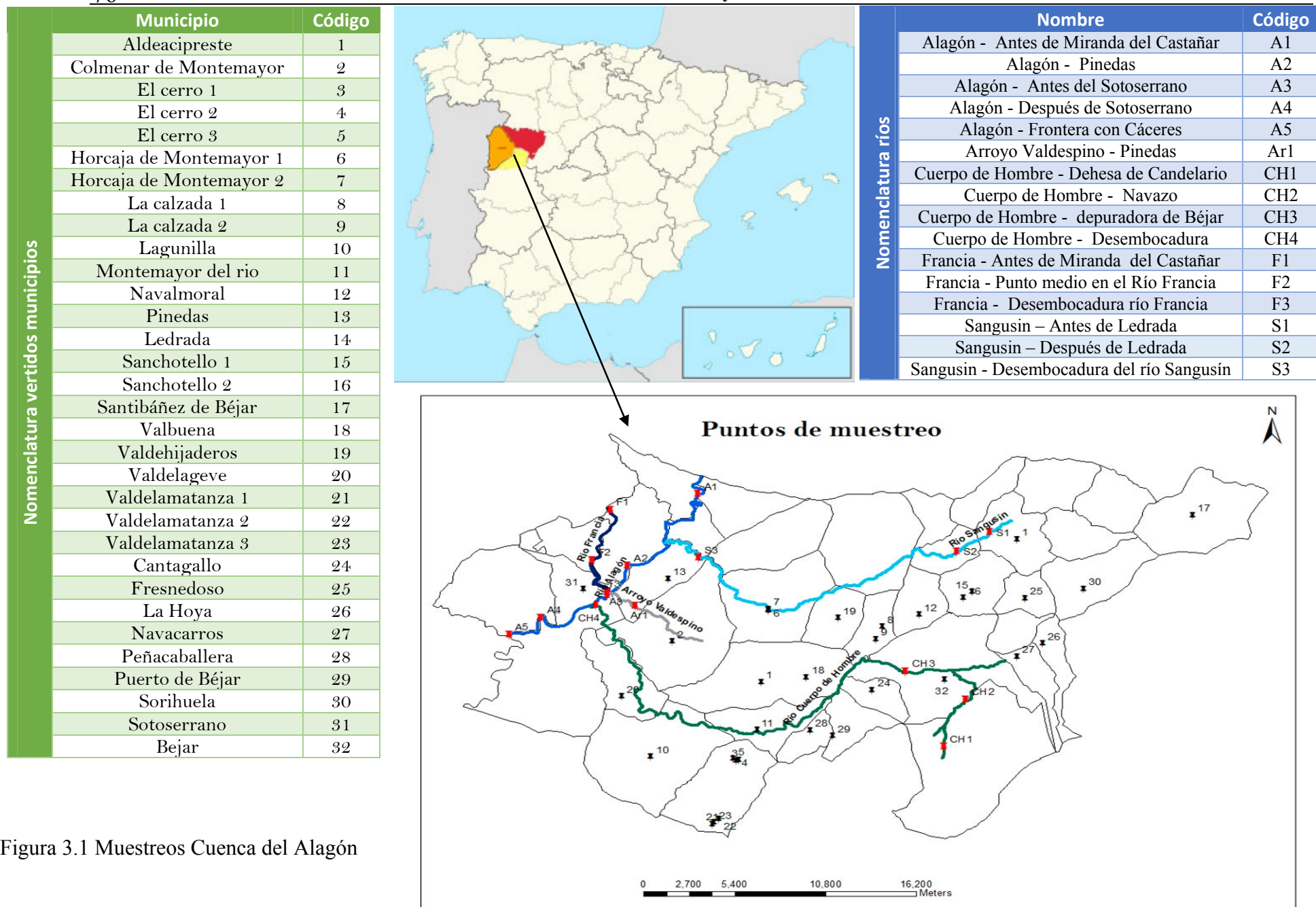
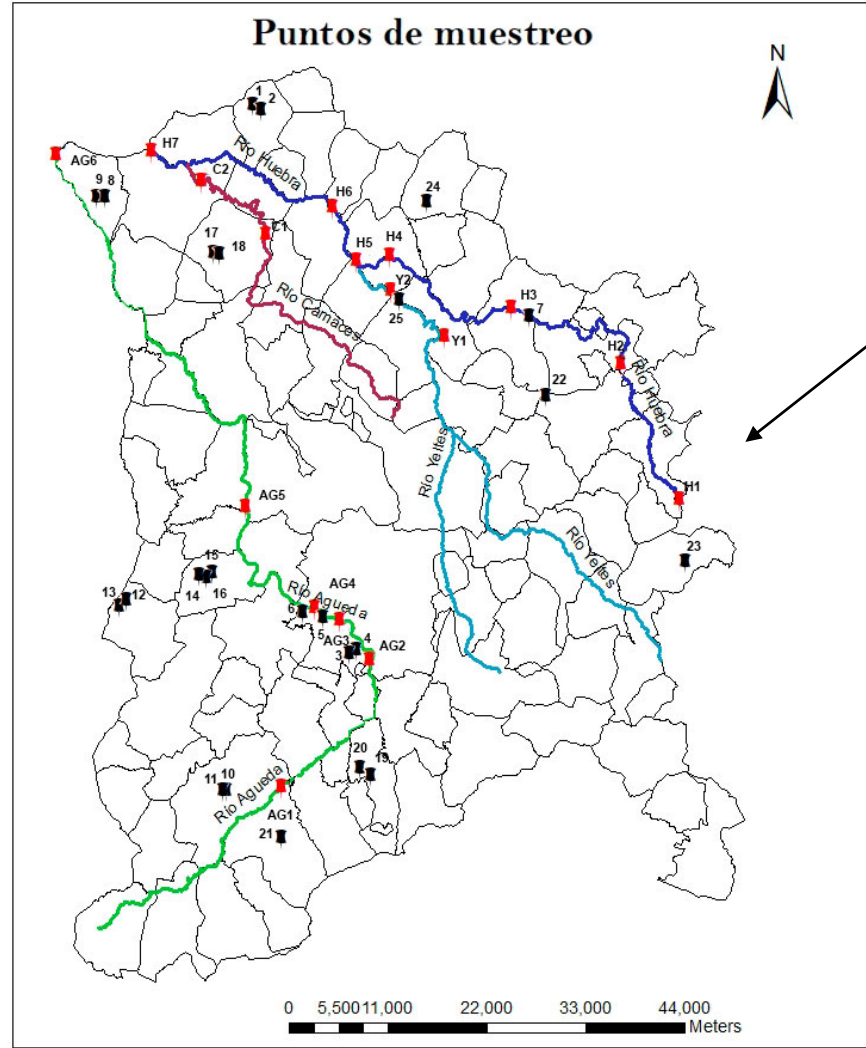


Figura 3.1 Muestras Cuenca del Alagón

		Nomenclatura municipios	
		Municipio	Código
	Barruecopardo (depuradora)	1	
	Barruecopardo (aliviadero)	2	
	Sanjuanejo	3	
	Ciudad Rodrigo (aliviadero)	4	
	Ivanrey	5	
	Ciudad Rodrigo (depuradora)	6	
	Cubo de D. Sancho	7	
	La Fregeneda (colector)	8	
	La Fregeneda (quesería)	9	
	Fuenteaguinaldo (depuradora)	10	
	Fuenteaguinaldo (aliviadero)	11	
	Fuentes de Oñoro (colector)	12	
	Fuentes de Oñoro (depuradora)	13	
	Gallegos Argañan (matadero)	14	
	Gallegos Argañan (aliviadero)	15	
	Gallegos Argañan (depuradora)	16	
	Lumbrales (aliviadero)	17	
	Lumbrales (depuradora)	18	
	Martiago (colector 1)	19	
	Martiago (colector 2)	20	
	Robleda (colector)	21	
	Fuente S. Esteban (depuradora)	22	
	Tamames (depuradora)	23	
	Vitigudino (depuradora)	24	
	Villavieja de Yeltes (colector)	25	



		Nomenclatura ríos	
		Nombre	Código
	Águeda – Embalse de Iruña	AG1	
	Águeda - Sanjuanejo	AG2	
	Águeda - Ciudad Rodrigo	AG3	
	Águeda - Ivanrey	AG4	
	Águeda - Siega Verde	AG5	
	Águeda - Fregeneda	AG6	
	Yeltes – Antes de Villavieja	Y1	
	Yeltes – Después de Villavieja	Y2	
	Huebra - Tamames	H1	
	Huebra - Muñoz	H2	
	Huebra - Cubo de Don Sancho	H3	
	Huebra - Antes de Yecla	H4	
	Huebra - Después de Yecla	H5	
	Huebra – Cerralbo	H6	
	Huebra – Saucelle	H7	
	Camaces - Lumbrales	C1	
	Camaces - Cachón	C2	

Figura 3.2 Muestreros Cuenca del Águeda

Para el estudio de la inactivación de *Clostridium sulforeductores* se tomaron muestras en los efluentes de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Salamanca, perteneciente a la Comunidad de Castilla y León, (España), con coordenadas de ubicación geográfica 40°58'17.2''Norte, 5°42'52.4''Oeste. En la Figura 3.3, se muestra el panel eléctrico de la planta así como una vista panorámica de la distribución de los equipos instalados físicamente.



Figura 3.3. EDAR Salamanca, España. Panel eléctrico (izquierda) y equipos instalados (derecha).

Esta EDAR está diseñada para tratar hasta 117.500 m³/día de agua residual para una población de hasta doscientas sesenta mil personas. Para esto cuenta con 3 líneas de proceso, la línea de tratamiento de agua, la línea de tratamiento de fangos y la línea de gas (proceso de cogeneración con recuperación de energía). La línea de tratamiento de agua consta de pretratamientos (rejas y tamices, así como un sistema de desarenado-desengrasado), tratamientos primarios (decantación primaria, recirculación de espumas flotantes y grasas, así como recirculación de fangos primarios). El tratamiento biológico con fangos activos, consta de 6 balsas de activación independientes con recirculación interna por cremallera y recirculación externa). Por último, cuenta con decantación secundaria (por puente de succión) y con un sistema terciario de desinfección con hipoclorito, que no está actualmente en uso. Los valores del efluente de salida de la planta denominado “vertido a cauce”, ha sido el punto donde se ha tomado la muestra para los ensayos de inactivación. Este punto cumple con los límites exigidos de materia orgánica, nutrientes y sólidos reflejada en la Legislación Española, Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

En otros estudios del presente trabajo se estudió la inactivación de *Clostridium sulforeductores* en el efluente de la balsa de macrófitas de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) del Ayuntamiento de Monleras, perteneciente a la Provincia de Salamanca, (España), con coordenadas de ubicación geográfica 41°11'11.99''Norte, 6°14'04.21''Oeste. En la Figura 3.4, se muestra el sistema de tratamiento de sus aguas residuales municipales.



Figura 3.4. EDAR de Monleras, (España). De izquierda a derecha: Tanque Imhoff, humedal de flujo subsuperficial vertical, humedal de macrófitos en flotación y humedal artificial.

En esta EDAR de Monleras se tratan las aguas residuales generadas por aproximadamente 250 habitantes. El tratamiento primario se realiza en un tanque Imhoff para la decantación de sólidos y digestión de materia orgánica. El tratamiento secundario se realiza inicialmente en un humedal horizontal de macrófitos en flotación con especies de plantas acuáticas. Posteriormente el agua es enviada a tres humedales de flujo subsuperficial vertical, donde el agua percola verticalmente a través de un sustrato inerte de arenas y gravas; y por último existe un humedal artificial que funciona como laguna aerobia, debido a su escasa profundidad, para la desinfección del agua por efecto de la luz solar (Arco-Alaínez, 2014). El rendimiento de esta planta se ha elegido para la simulación del estado de las aguas en los cauces estudiados, una vez depurados los impactos que sufren dichos cauces. Se eligió esta planta porque fue diseñada por el CIDTA (García-Prieto y Cachaza, 2008). Este diseño fue seleccionado por la Confederación Hidrográfica del Duero (CHD), integrándolo en su proyecto piloto “Tratamientos singulares de carácter experimental de vertidos en pequeñas poblaciones en la cuenca del Duero” para construir en 2011 una depuradora experimental para 800 habitantes equivalentes en Monleras (Salamanca), cuyo funcionamiento optimizado serviría de base para la posible implantación de depuradoras similares en otros municipios del plan de cuenca.

III.1.2 Reactivos

En la preparación de reactivos y en las disoluciones que se emplearon en todos los análisis se utilizó agua ultrapura (tipo I) procedente del equipo de purificación de agua Milli-Q de la casa Millipore. El sistema consta de dos partes, un módulo ELIX 3, que produce agua desionizada (tipo II) que alimenta al módulo Milli-Q (agua tipo I). Los experimentos de descontaminación de aguas sintéticas mediante *Procesos de Oxidación Avanzada* en la planta fotocatalítica, se llevaron a cabo usando agua desionizada (tipo II) como matriz.

Para los análisis de las aguas estudiadas, tanto en los análisis de aguas superficiales (33 variables medidas), como en las aguas sintéticas preparadas para su degradación por procesos de oxidación avanzada, se han utilizado reactivos de las casas comerciales Merck o Panreac con calidad PA-ACS-ISO. Igualmente, los patrones empleados en la realización de las curvas de calibración, tanto internas como externas, para cada una de las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo y que se detallan en el apartado siguiente, han sido de pureza analítica. En la determinación de algunos analitos (amonio, nitrato, nitrito, nitrógeno total y fósforo) se han utilizado kits de HACH LANGE (Permachem Reagents).

Para la determinación de sólidos en suspensión de las muestras se han utilizado filtros de fibra de vidrio normalizados AP-40 de la marca Millipore.

Para la medida de la ecotoxicidad de las muestras se han utilizado bacterias liofilizadas *Vibrio fischeri* (BioTox kit) de la marca ABOATOX. El recuento de coliformes totales y *E. coli* se realizó en agar cromogénico (Microinstant Chromogenic Coliforms Agar (ISO)) y para el recuento de *Clostridium* sulfitorreductores se utilizó agar de hierro y sulfito modificado, ambos reactivos de la compañía SCHARLAU.

III.1.3 Equipos de Medida

Los análisis se realizaron de acuerdo a las técnicas establecidas en el anexo redactado por R.D. 2116/1998, 2 octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas («B.O.E.» 20 octubre) y requisitos más habitualmente demandados en la autorización de vertido de las Confederaciones Hidráulicas implicadas.

Para las mediciones in situ se utilizaron como equipos de medida:

- pH con un medidor de pH WTW 330 portátil;
- Temperatura con un termómetro portátil Crison 638 Pt
- Conductividad con un conductímetro portátil WTW LF 597
- Turbidez con un turbidímetro portátil HACH 2100P
- Oxígeno disuelto con un microprocesador Hanna HI 9146 portátil de oxígeno disuelto.

Para medidas de laboratorio se utilizaron:

- Para el pH: un pHmetro CRISON micropH 2001 con sonda CAT (Pt100) de control de temperatura.
- Para iones selectivos: Para la medida de fluoruros un Ionómetro CRISON micropH 2002 y medidas de amonio, nitratos una sonda multiparamétrica YSI 6920.
- La determinación del Carbono Orgánico Total, Carbono Total y Carbono Inorgánico se realizó mediante la técnica de combustión e infrarrojos en un Shimazu TOC-5000A
- Las medidas espectrofotométrica de absorción molecular se realizaron en dos tipos de espectrofotómetros: Espectrofotómetro HACH DR/2010 y Espectrofotómetro de doble haz PG Instruments T80+.
- Las medidas de fluorescencia se llevaron a cabo con un fluorímetro PERKIN ELMER LS 50 Luminescence Spectrometer.
- Para las medidas de bioluminiscencia: se utilizó el ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* que determina la

ecotoxicidad de las muestras mediante un peltier BEROTZA y un luminómetro MG BG-1.

- Para el análisis de la DBO₅ se utilizaron piezómetros de la marca VELP en armario termostatzado (20 °C) WTW.
- Para el seguimiento de la degradación de compuestos orgánicos en aguas sintéticas utilizadas en los estudios de detoxificación por procesos de fotocátalisis, se utilizó un HPLC Agilent 1100 equipado con detector de fluorescencia (HP 1046) y Diodo Array
- Los análisis de las distintas clases de algas se llevó a cabo en el punto de muestreo con un espectrofluorómetro sumergible fluoroprobe (bbe FluoroProbe). Durante las mediciones, se toman perfiles individuales de algas verdes / clorofitas, algas verdeazuladas / cianobacterias o cianofitas, diatomeas / bacilariofitas y criptofitas.

Como equipos auxiliares se utilizaron: balanza analítica (METTLER Toledo), estufas de convección para variables microbiológicos (MEMMERT CELSIUS 2005), estufas para variables químicas (SELECTA mod. 210 y BINDER E53), horno mufla (HOBERSAL HK-11), ultrasonidos (SELECTA Ultrasons), centrifuga (SELECTA Centromix), baños termostáticos (SELECTA Unitronic 320), agitadores (WTW VMS-C10, BUNSEN MC-8 y Selecta Rotabit), campana de flujo laminar (ESCO Class II BSC), autoclave (CERTOCLAV), rampa de filtración (SARTORIUS) y pipetas electrónicas de diferente volumen (BIOHIT, BRAND y LABNET).

El material volumétrico de laboratorio generalmente utilizado ha sido de clase A y las cubetas utilizadas para las medidas de UV son de cuarzo HELLMA tipo 10-QS de 10 mm de paso óptico.

Así mismo, en el Servicio NUCLEUS de apoyo a la investigación de la Universidad de Salamanca se realizaron los análisis de metales y sustancias preferentes y prioritarias en las aguas superficiales. Estas sustancias se indican en las relaciones I y II del Anexo al Título III del Reglamento de Dominio Público Hidráulico, así como en las Normas de Calidad Ambiental para sustancias preferentes y prioritarias (NCAs) en el ANEXO IV del Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de

seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Las técnicas utilizadas en estos análisis fueron las siguientes:

- Los metales y elementos mayoritarios medidos se analizaron mediante ICP-MS (ICP-MS) Perkin Elmer Elan 6000. Las muestras fueron pretratadas en medio ácido nítrico y filtrado en filtro normalizados de 0,45 micras en los casos que fue necesario para medida de los metales de acuerdo a la metodología indicada en la legislación vigente.
- Los compuestos organofosforados, compuestos organoestánicos, biocidas y productos fitosanitarios (Herbicidas y Pesticidas) se determinaron mediante cromatografía de gases por detección con espectrometría de masas/masas por impacto electrónico y por HLPC con detección con espectrometría de masas. En total se midieron 208 sustancias diferentes.

De igual forma en el servicio NUCLEUS, se llevaron a cabo los estudios de estabilidad de la fibra fotocatalítica por microanálisis elemental de rayos X de energía dispersiva (EDX). Mediante esta técnica se midió la relación titanio-silicio de la fibra así como la determinación superficial del tanto por ciento de titanio en la fibra.

III.1.4 Reactor utilizado en Fotocatálisis Heterogénea

Los experimentos para la degradación de compuestos orgánicos y nutrientes e inactivación de patógenos, se realizaron en un fotorreactor UV de fibra fotocatalítica suministrado por la empresa UBE CHEMICAL EUROPA. En la Figura 3.5, se muestran los componentes de la planta piloto utilizada, que consta de un tanque reservorio de 200 L, una bomba de recirculación centrífuga con una potencia nominal de 0,74 kW, un filtro de partículas con tamiz de 80 micras, un rotámetro de la firma TecFluid (400 - 4000 L/h), y un reactor fotocatalítico de 3,5 L. El reactor fotocatalítico está diseñado como un reactor de lecho fijo y flujo pistón vertical, con entrada inferior y salida lateral superior, compuesto por lámpara con radiación en la región UV-C, tubo de cuarzo, cartuchos de fibra fotocatalítica (fibra entre cuatro cuadrículas dobles en forma de conos truncados) y tubo de marco de acero inoxidable.

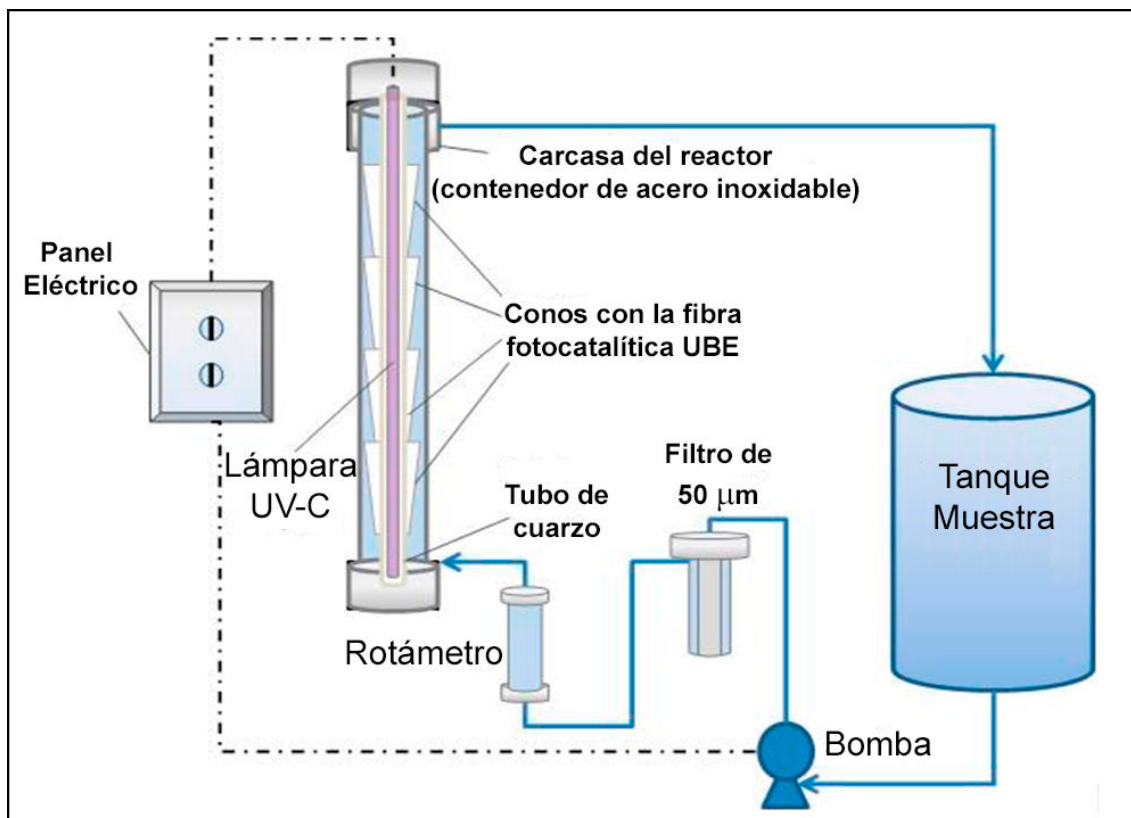


Figura 3.5. Esquema de la planta piloto UBE CHEMICAL EUROPA

El material semiconductor utilizado como fibra fotocatalítica no tejida con gradiente en la estructura cristalina, cuya patente pertenece a la empresa UBE Industries (UBE Photocatalyst Systems, 2002), consiste en una malla de fibra de SiO_2 , la cual soporta al catalizador de TiO_2 , generando un sistema catalizador/soporte de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, evitando el fenómeno de arrastre del fotocatalizador de la superficie del soporte (fenómeno conocido como peeling), como consecuencia de su fricción con el fluido del líquido. La máxima presión que soporta la fibra es de hasta 10 Kg/cm^2 , encontrando su óptimo funcionamiento en el intervalo de 3 a 6 Kg/cm^2 .

Ishikawa *et al.* en el año 2002 desarrollaron esta patente basada en la formación de superficies funcionales del catalizador durante la producción de componentes cerámicos a granel que incorporan aditivos seleccionados de baja masa molecular. Las fibras fueron obtenidas por descomposición térmica a altas temperaturas de mezclas (50/50 m:m) de policarbosilano y butóxido de titanio. Esta tecnología es muy útil para producir

materiales con formas complicadas, particularmente partículas finas, películas y fibras delgadas (Ishikawa *et al.*, 2005).

En la Figura 3.6 se muestra el difractograma de rayos X de la fibra fotocatalítica, para estudiar el estado cristalino de la misma:

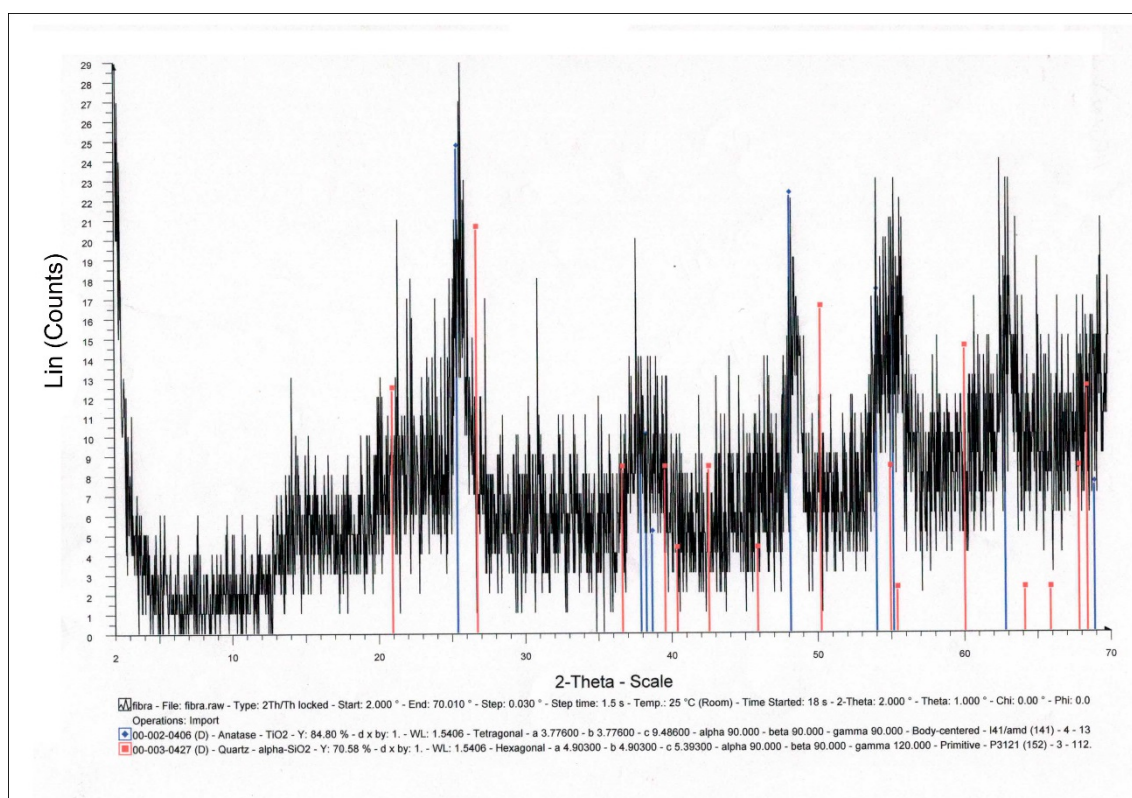


Figura 3.6. Difractograma de rayos X de la fibra fotocatalítica UBE

El difractograma muestra que la fibra está únicamente formada por SiO₂ y TiO₂. De las 3 variedades cristalinas, brookita, rutilo y anatasa, en las que se puede encontrar el TiO₂, se comprueba que se encuentra en forma de anatasa. Las dos formas alotrópicas naturales más utilizadas como fotocatalizadores en el tratamiento de detoxificación de aguas son la anatasa y el rutilo. La anatasa es termodinámicamente menos estable y con una energía del gap ligeramente superior que el rutilo pero, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la reacción superficial sobre la fibra fotocatalítica. Las energías del gap son de 3.2 eV para la anatasa.

El reactor fotocatalítico admite un máximo de cuatro cartuchos en forma de cono (Figura 3.7). Cada uno de estos conos de acero inoxidable están colocados longitudinalmente y rigidizados en su contorno externo con varillas del mismo material, que fijan su estructura.

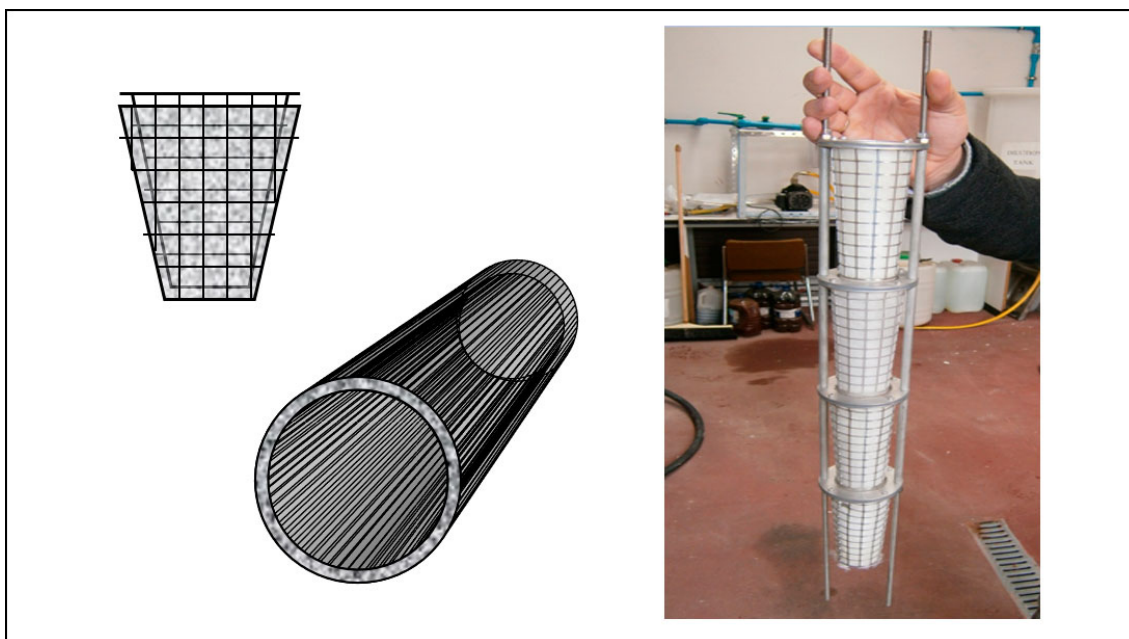


Figura 3.7. Esquema de los cartuchos de fotocatalizador en forma de cono conteniendo la fibra fotocatalítica comercial UBE ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).

En el interior, la lámpara, dentro de un tubo de cuarzo, se encuentra situada en el centro del cilindro, concéntrica con los cartuchos de fibra fotocatalítica, de manera que la luz UV incide sobre la superficie interna del cartucho. El exceso de radiación es reflejada sobre la superficie interna de la carcasa del reactor, con pulido tipo espejo, incidiendo sobre la superficie exterior del cartucho (Cachaza *et al.*, 2005). La lámpara utilizada es de tipo de descarga de vapor de mercurio a baja presión, con envoltura tubular de vidrio en formato estrecho T5. Se han utilizado lámparas de 40 W de potencia (Philips TUV 36T5 HE 4P SE UNP/32) que emiten 15 W de radiación ultravioleta con un máximo de longitud de onda de 253,7 nm para los experimentos de detoxificación de compuestos orgánicos y desinfección. Las lámparas de 75 W de potencia (Philips TUV 36T5 HO 4P SE UNP/32) que emiten 25 W de radiación ultravioleta con un máximo igualmente de longitud de onda de 253,7 nm para los experimentos de eliminación de nutrientes. La configuración del sistema permite trabajar tanto en condiciones continuas como por lotes (batch). Este estudio está limitado solo a condiciones en lotes.

III.1.5 Software utilizado

Para los diferentes estudios realizados se han utilizado programas gratuitos de código abierto. El estudio de las variables analizadas en los muestreos de los ríos se realiza mediante métodos multivariantes, como son: “Análisis de Cluster, Análisis por Componentes Principales, Biplots etc., para ello se hará uso del paquete estadístico SIMFIT. Este programa es un paquete informático para simulación, ajuste de curvas, análisis estadístico y representación gráfica que utiliza modelos matemáticos de su colección o suministrados por el usuario. En esta Tesis Doctoral se ha utilizado SIMFIT para realizar el estudio de los ríos (estadística descriptiva y meta análisis), calibración de técnicas y métodos de análisis, análisis de supervivencia bacteriano en los ensayos de desinfección del reactor fotocatalítico y los estudios de cinética química en los ensayos de detoxificación. Este paquete fue desarrollado en la Universidad de Manchester por el Dr. William G. Bardsley (<http://www.simfit.org.uk>). La versión en castellano de SIMFIT es mantenida por el Dr. F. J. Burguillo de la Universidad de Salamanca (<http://simfit.usal.es>).

El programa GInaFit (Geeraerd *et al.*, 2005) se ha utilizado como apoyo a los estudios de desinfección del agua, utilizando los modelos de inactivación bacteriana descritos en el software. (<http://frisbeetool.eu/GInaFit/What-is-GInaFiT.html>)

III.2 MÉTODOS

III.2.1 Métodos usados en la evaluación de la calidad de las aguas superficiales

III.2.1.1 *Descripción del procedimiento en los estudios de las aguas superficiales estudiadas*

Planificados los puntos de muestreo (apartado III.1.1 Naturaleza de las aguas estudiadas), se procedió a la toma de muestra de las aguas estudiadas, operación previa de análisis de la zona de estudio, de acuerdo a las zonas de los cauces de aguas superficiales que registraban variaciones en su calidad (impactos por vertidos, aporte de aguas por afluentes, etc.),

Las variables analizadas en los ríos estudiados:

- Caracteres organolépticos del agua: pH, color, turbidez, oxígeno disuelto, conductividad y temperatura.
- Sólidos (Sólidos en suspensión y totales).
- Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos, nitritos, amonio y fosfatos).
- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales DBO, la DQO y COT).
- Compuestos organofosforados, compuestos organoestánicos, biocidas y productos fitosanitarios (Herbicidas y Pesticidas) (Sustancias Prioritarias y Preferentes).
- Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables (Sustancias Prioritarias y Preferentes). (PHAs y PCBs).
- Metales (As, Cu, Cr, Cr (VI), Se, Zn, Cd, Pb, Hg y Ni).
- Aniones (cianuros, sulfatos, cloruros, carbonatos y bicarbonatos (alcalinidad), fluoruros) y Cationes mayoritarios (Sodio, Potasio, Calcio y Magnesio).
- Determinación del fitoplancton.
- Determinación de Coliformes totales y fecales.

La toma de muestra fue puntual, analizando en el mismo lugar, a la vez los valores de los parámetros *in situ* (pH, turbidez, oxígeno disuelto, conductividad y temperatura del agua). Se realizó Georeferenciación o Ubicación GPS (latitud y longitud) de cada uno de los puntos de muestreo.

La toma de muestra se realizó en diferentes recipientes preparados para ellos, las muestras para aniones y cationes así como sólidos se recolectaron en anaclines estériles de 2 litros. Las muestras para la determinación de pesticidas, herbicidas, PHAs y PCBs, se tomaron en diferentes anaclines estériles y las muestras para metales en tubos falcon preparados para este efecto. Los recipientes elegidos eran translucidos o topacio para preservar la muestra de la luz

Las muestras fueron etiquetadas y precintadas y se conservaban en nevera durante el viaje, guardándose un máximo de 24 horas antes de realizar los análisis en el laboratorio, conservándose en refrigeración a 4 °C.

Las consideraciones en los muestreos fueron:

- Se diseñaron las campañas de toma de muestra, para muestrear cada uno de los puntos a lo largo de un río estudiado durante el mismo día.
- Realización de la toma de muestra en el lugar que se observa una mayor representatividad (donde el flujo sea constante y no se estanque, dependiendo de cada punto).
- Se tomaron cuatro réplicas en cada punto de muestreo, excepto durante el periodo de verano seco, separadas unas de otras por varios metros.

Los análisis de las distintas clases de algas se llevaron a cabo en el punto de muestreo con un espectrofluorímetro sumergible fluoroprobe (bbe FluoroProbe). La utilización de la sonda Fluoroprobe para la medida del fitoplancton ha sido validada por diversos investigadores (Gregor *et al.*, 2004; Richardson *et al.*, 2010; Catherine *et al.*, 2012). La fluorescencia de las algas (a aproximadamente 700 nm), producida por excitación con luz visible, depende principalmente de la presencia de clorofila a, un pigmento muy

común en el mundo de las plantas. La presencia de otros pigmentos es típica en las diferentes especies de algas. Las interacciones entre estos diferentes sistemas de pigmentos con la clorofila-a dan como resultado un espectro de excitación para cada una de las clases taxonómicas de algas. El espectrofluorímetro sumergible utiliza cuatro longitudes de onda de excitación característicos (LED) para la cuantificación de las diferentes clases de algas: 450 nm (grupo espectral: Verde, Antena periférica: clorofila-a / xantofila, División: Chlorophyta); 525 nm (grupo espectral: Brown, Antena periférica: Fucoxanthine / Peridine División: Bacillariophyta y Dinophyta); 570 nm (grupo espectral: Rojo, periféricos Antena: Ficoeritrina División: Cryptophyta) y 610 nm (grupo espectral: Azul, periféricos Antena: ficocianina, División: Cyanophyta). Además, a 370 nm se determinan las sustancias de color amarillo (materia orgánica disuelta). Las interferencias que pueden causar las sustancias amarillas se eliminan por medio de un factor de corrección integrado, para cancelar su interferencia en la medición de fitoplancton.

Las variables medidas en las muestras de agua analizadas en el laboratorio se determinaron utilizando métodos oficiales o recomendados de análisis de las Normas AENOR (AENOR 2009) y/o los métodos normalizados de la APHA-AWWA- WPCF (APHA, 1992)

Los resultados de los análisis realizados en laboratorio son media de la realización por triplicado, en algunos casos por duplicado, de cada uno de los parámetros sobre el agua de ensayo. Los diferentes recipientes donde se recogieron las muestras para la determinación de metales, plaguicidas, herbicidas PHAs y PCBs se enviaron a los servicios de NUCLEUS de la USAL al día siguiente de su toma de muestra.

Las variables climáticas del día de muestreo se recogieron de las estaciones meteorológicas más cercanas a los puntos de muestreo de la página de la AEMET (Agencia Estatal de Meteorología de España). Los caudales de los ríos estudiados fueron suministrados por consulta a la oficina de aforos de la Confederación Hidrográfica del Duero y por el Sistema Automático de Información Hidrológica (SAIH) del Tajo y del Duero.

III.2.1.2 Métodos estadísticos

Los resultados se han analizado con el paquete estadístico *SIMFIT* en su versión *windows academic 7.3.7* (Bardsley, 2017). Este software incluye todas las opciones estadísticas y gráficas necesarias para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo. A continuación, se describen brevemente las técnicas estadísticas utilizadas.

a. Exploración de datos

Estadística descriptiva

Con el fin de investigar las características de las distintas variables medidas en las muestras se realizó un análisis exploratorio de dichas variables. Esta técnica exploratoria es muy útil para observar los valores de tendencia central y precisión de las variables. Así, para cada variable estudiada, se calcularon los parámetros estadísticos habituales como son la media, la mediana, desviación estándar, coeficiente de variación en porcentaje y los gráficos de caja y de barras. También se comprobó si las distintas variables seguían o no una distribución normal, para lo cual se utilizó el test de Kolmogorov-Smirnov y la superposición gráfica de la curva normal teórica al histograma de los datos. En todas las pruebas se consideró que existía una diferencia significativa cuando el p-valor para la aceptación de la hipótesis nula era inferior a 0,05 ($p < 0,05$) (para detalles ver *w_examples.pdf* en *SIMFIT 7.3.7*, páginas 115-121 <http://www.simfit.org.uk>).

Correlaciones entre variables

El análisis de correlaciones se usa para estudiar la posible dependencia de 2 variables entre sí, con el fin de comprobar si 2 variables son completamente independientes o si por el contrario están asociadas de forma linealmente dependiente. Para ello se calcula, a partir de los datos de las 2 variables (x,y), el llamado coeficiente *r* de correlación de Pearson, cuyo valor varía entre -1 y +1. Un valor de *r* cercano a -1 indica una asociación

inversa (cuando una variable aumenta la otra disminuye), siendo los valores cercanos a **0** los que corresponden a una independencia entre las variables (las dos variables están dispersas al azar en una representación x-y), y si los valores de r tienden a **+1** existe entonces una dependencia directa entre las variables (cuando una aumenta la otra también aumenta). Para probar si una correlación es estadísticamente significativa se utiliza un test estadístico que sigue una distribución *t de Student*, obteniéndose un p-valor, que si es < 0.05 se concluye que la correlación es estadísticamente significativa (ver *w_examples.pdf* en *SIMFIT 7.3.7*, páginas 222-230).

b. Análisis Multivariante

Análisis de conglomerados (Cluster analysis (CA))

Suele ser muy útil en investigación separar una serie de casos en grupos o categorías. Esta clasificación se basa en algún tipo de similaridad entre los casos según los valores que presenten sus variables. Para ello tiene que establecerse alguna forma de medir la distancia entre los casos, por ejemplo, para la situación de varios casos y dos variables (x,y), podría ser la distancia Euclídea (que para el caso 1 sería la hipotenusa de un triángulo recto con coordenadas x_1 e y_1). En general las llamadas técnicas de *agrupamiento o clustering* extienden este concepto de distancia entre casos a situaciones que involucran más de dos variables. Entre estas técnicas, una de las más usadas es el *Análisis de Clusters (CA)* que hace uso de las representaciones llamadas dendrogramas (en forma de árbol), técnica que describimos brevemente a continuación.

Para clasificar los casos en *clusters* hace falta definir dos conceptos: Una métrica para calcular las distancias entre casos y un procedimiento para fusionar o unir los grupos una vez que el algoritmo los va formando. Existen varias alternativas para definir la distancia entre casos: Euclídea, Euclídea al cuadrado, Absoluta, etc. También se han propuesto diferentes opciones para las fusiones de los *clusters* por el algoritmo: promedio de grupo, vecino más cercano, centroide, mediana, etc. En el presente trabajo se han usado las opciones más habituales que son la distancia Euclídea y el promedio de grupo, así como el algoritmo llamado de *clustering* jerárquico aglomerativo, en el cual

el primer *cluster* consiste en “n” *clusters* de 1 caso cada uno y el algoritmo va uniendo los casos en base a las menores distancias entre ellos, hasta llegar a un último *cluster* que engloba los “n” casos.

Cuando el algoritmo ha finalizado se hace una representación en forma de árbol llamada dendrograma, en el que se muestra como se han ido uniendo los casos y *clusters* a semejanza de las ramas de un árbol. Este dendrograma se puede utilizar para repartir las muestras en subgrupos, para ello se suele definir un umbral arbitrariamente por el investigador que deje unos subgrupos con significado físico. Este umbral se suele representar por una línea de trazo discontinuo sobre el dendrograma (para detalles ver *w_examples.pdf* en *SIMFIT 7.3.7*, páginas 242-249).

Análisis de componentes principales (Principal Component Analysis (PCA))

Se parte de una matriz de n casos por m variables $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$, normalmente correlacionadas, para posteriormente obtener, a partir de ellas, un número k ($k < m$) de variables incorreladas PC_1, PC_2, \dots, PC_k , denominadas componentes principales (*Principal Components (PC)*). Estas componentes se calculan a partir de una combinación lineal de las variables originales y han de resumir dichas variables con la mínima pérdida de información, es decir, han de capturar un porcentaje de variabilidad importante. Con el fin de poder hacer una representación en el plano, es habitual utilizar solamente las dos primeras componentes principales (PC_1 y PC_2) haciendo uso de las puntuaciones (*scores*) de los casos en dichas dos componentes. Estas puntuaciones expresan los datos originales transformados en los valores de las componentes principales según las siguientes combinaciones lineales:

$$PC_1 = a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \dots + a_{1m} x_m$$

$$PC_2 = a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + \dots + a_{2m} x_m$$

.....

$$PC_m = a_{m1} x_1 + a_{m2} x_2 + \dots + a_{mm} x_m$$

Es decir, las variables originales (x_i) se multiplican por unos factores que expresan la contribución de cada variable a cada componente principal, contribuciones que se denominan cargas (a_i). Matemáticamente, las cargas se calculan maximizando productos de matrices cuya explicación excede el presente trabajo, de modo que cada componente principal captura un porcentaje de la variabilidad total de todas las variables de partida, siendo aconsejable que las dos primeras componentes principales (PC_1 y PC_2) capturen aproximadamente un 70% de la variabilidad total. Inicialmente, se calculan tantas componentes como variables de partida, pero sólo se retienen las k componentes principales que expliquen un porcentaje alto de las variables en su conjunto. En concreto PC_1 va a ser la que más información capture, PC_2 será la siguiente, luego $PC_3...$ PC_m (para detalles ver *w_examples.pdf* en *SIMFIT 7.3.7*, páginas 261-268). En este trabajo se utilizaron siempre las componentes PC_1 y PC_2 y se analizaron las respectivas puntuaciones de los casos y las cargas de las variables.

Análisis mediante técnicas BILOT

La metodología llamada *Biplot* es un método gráfico-estadístico que sirve para analizar tablas de datos con muchas variables. Viene a ser una generalización de la representación de datos en 2 variables sobre 2 ejes perpendiculares x - y , con la particularidad de que ahora la representación se extiende al caso de muchas variables (m), de manera que los biplots tienen tantos ejes como variables y estos ejes, representados por vectores (flechas), pueden tener cualquier dirección en la gráfica. Es decir, un biplot representa en una misma gráfica todos los puntos experimentales y todas las variables.

En unos ejes x - y los puntos experimentales se pueden proyectar sobre dichos ejes para leer sus valores en las 2 variables. De la misma forma, en un biplot, también los puntos (muestras, casos, etc.) se pueden proyectar perpendicularmente sobre los vectores de las variables para leer sus valores en esas variables. La diferencia es que en el primer caso los valores que se leen sobre los ejes son exactos y en el segundo son aproximados, ya que el biplot ha realizado una reducción de la dimensión de las m variables, extrayendo

su información a 2 componentes ficticias denominadas factor 1 y factor 2 (algo parecido a la reducción de la dimensión de variables en un PCA).

El álgebra de esta técnica es compleja (para detalles ver el manual del Paquete Estadístico SIMFIT (Bardsley 2017)). En esencia consiste en descomponer una matriz de datos original de n filas (muestras) por m columnas (variables) según el método de descomposición en valores singulares (SVD), con el fin de encontrar una matriz Y de rango 2 ($k = 2$) que aproxime los valores de la matriz original tanto como sea posible:

$$X = U\Sigma V^T \Rightarrow X = \sum_{i=1}^k \sigma_i u_i v_i^T$$

de manera que el mejor ajuste de rango 2 de la matriz X vendrá dado por la matriz Y :

$$Y = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{21} \\ \vdots & \vdots \\ u_{1n} & u_{2n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{11} & \dots & v_{1m} \\ v_{21} & \dots & v_{2m} \end{pmatrix}$$

y la forma más frecuente de reescribir Y es en el formato llamado *simétrico* que asigna igual énfasis a las filas que a las columnas:

$$Y = \begin{pmatrix} u_{11}\sqrt{\sigma_1} & u_{21}\sqrt{\sigma_2} \\ \vdots & \vdots \\ u_{1n}\sqrt{\sigma_1} & u_{2n}\sqrt{\sigma_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{11}\sqrt{\sigma_1} & \dots & v_{1m}\sqrt{\sigma_1} \\ v_{21}\sqrt{\sigma_2} & \dots & v_{2m}\sqrt{\sigma_2} \end{pmatrix}$$

El biplot, en definitiva, va a representar una serie de vectores con en el origen en (0,0), en concreto n vectores para las muestras que terminan en $u_{1i}\sqrt{\sigma_1}, u_{2i}\sqrt{\sigma_2}$ y m vectores para las variables que finalizan en $v_{1j}\sqrt{\sigma_1}, v_{2j}\sqrt{\sigma_2}$, de forma que la interpretación de los biplots se hace en términos del producto escalar de dos vectores determinados. En la práctica, para distinguir mejor las muestras de las variables, las muestras en lugar de representarlas como vectores se representan como asteriscos y las variables como vectores.

A continuación, se expone brevemente como interpretar un gráfico biplot mediante la siguiente representación esquemática, en la figura 3.8 de un gráfico biplot tipo

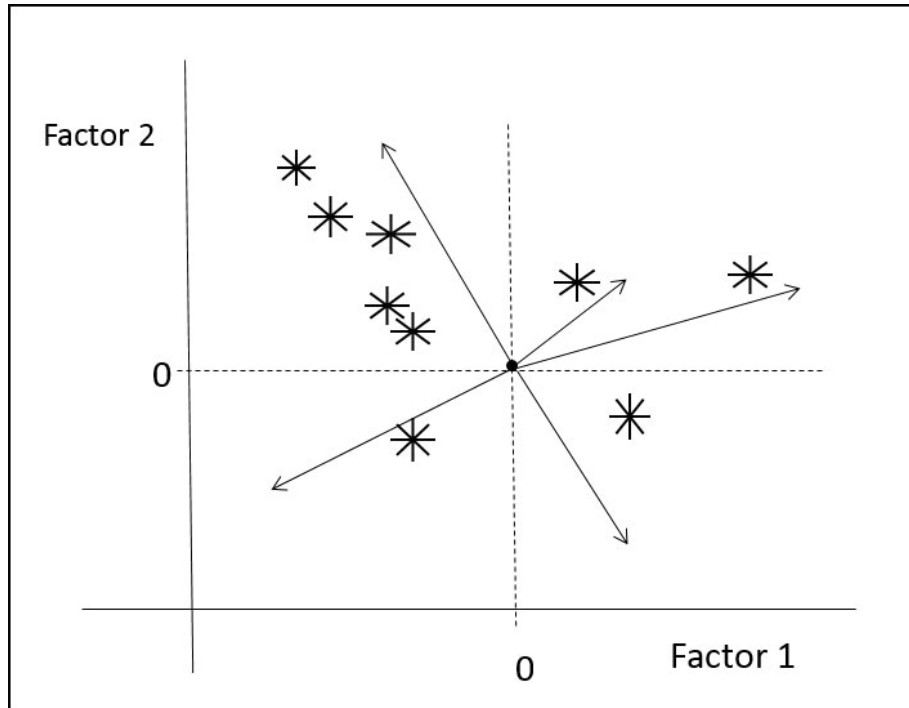


Figura 3.8. Representación interpretativa de un gráfico Biplot donde los asteriscos visualizan las muestras y los vectores reflejan las variables

- a) Las muestras (asteriscos) que quedan próximas entre si tienen valores semejantes en las m variables
- b) Las variables con los vectores en la misma dirección, significan variables muy correlacionadas positivamente (r de Pearson próximos a 1). Variables con vectores perpendiculares significan variables con correlación nula entre ellos ($r = 0$). Variables con sus vectores en sentido contrario significa máxima correlación negativa ($r = -1$). En general existe igualdad entre cosenos de los ángulos que forman los vectores y los coeficientes de correlación entre las variables.
- c) A continuación, se pone un ejemplo con dos puntos, una muestra x con una variable y . El valor del dato en la matriz original para la muestra x se interpreta en términos de producto escalar de los dos vectores de la siguiente manera (recordemos que el asterisco está en realidad unido al origen $(0,0)$ por un vector):

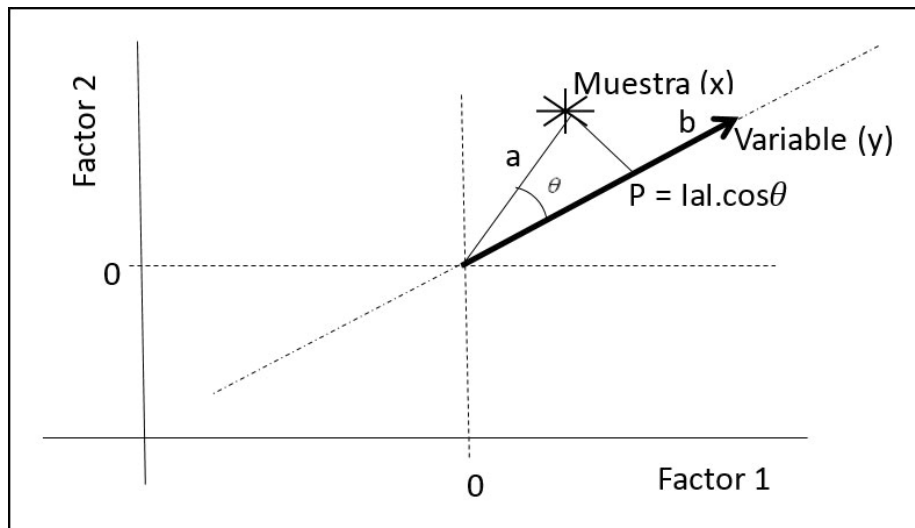


Figura 3.9. Representación de la interpretación de la proyección de una muestra (asterisco) sobre una variable (vector) en un gráfico Biplot

- (1) El vector de la variable y se puede entender como una línea de trazo discontinuo sobre la que se va a proyectar la muestra x . Esta línea está escalada por construcción del algoritmo en distancias positivas (+1, +2, +3) y negativas (-1, -2, -3), empezando a contar desde el origen (0,0)
- (2) El valor del dato para la muestra x en la matriz original se interpreta en términos del producto escalar:

$$\text{Dato original} \cong |a||b| \cdot \cos\theta \cong p \cdot |b|$$

siendo “p” la proyección perpendicular del asterisco de la muestra x sobre la línea del vector en cuestión.

- (3) Proyectando perpendicularmente los distintos asteriscos (muestras) sobre las líneas de los vectores (variables), se puede interpretar qué valor toma cada muestra en cada variable. El valor del módulo de b ($|b|$) suele ser semejante para las distintas variables, por lo que, a efectos prácticos, para interpretar el valor de las muestras en las variables, basta con fijarse en las correspondientes proyecciones de las muestras (asteriscos) sobre las líneas de los vector de las variables.

Método de Mínimos Cuadrados Parciales (Partial Least Squares (PLS))

PLS es una técnica de estadística multivariante con fines de modelización y predicción de una o varias variables respuesta a partir de numerosas variables predictoras, utilizando para ello una reducción de las variables predictoras a factores latentes por métodos de proyección y regresiones por mínimos cuadrados. Los aspectos matemáticos del algoritmo exceden la presente Memoria (para detalles ver Esbensen 2010, Eriksson *et al.* 2006 y tutoriales de SIMFIT). No obstante, parece necesario exponer a continuación brevemente la metodología en la que se basa la creación de modelos PLS, las diferencias entre las fases de modelización y predicción, así como la elección del número óptimo de factores latentes.

A diferencia de otras técnicas de reducción de la dimensión, como PCA, la aproximación PLS calcula cada variable latente (factor) a partir de una matriz \mathbf{X} de variables predictoras, pero basándose en una matriz \mathbf{Y} de variables respuesta. El objetivo es maximizar la covarianza de \mathbf{Y} con \mathbf{X} , a diferencia de PCA que maximiza la varianza de las variables \mathbf{x} solamente. La idea que subyace en PLS es expresar las matrices \mathbf{X} e \mathbf{Y} en términos de una serie de k factores latentes, obtenidos a partir de las matrices \mathbf{X} e \mathbf{Y} por técnicas de proyección y regresión. Una vez que se han obtenido los factores que aproximan las matrices \mathbf{X} e \mathbf{Y} llamadas de “entrenamiento”, se pueden usar dichas variables latentes para predecir qué nueva- \mathbf{Y} resultaría de una nueva- \mathbf{X} expresada en las mismas variables que la matriz de entrenamiento \mathbf{X} . En resumen, PLS viene a ser una alternativa de calibración-predicción que mejora las posibilidades de la clásica calibración por “Regresión Múltiple Lineal”, que tiene ciertos inconvenientes que no presenta PLS. Se podría decir que PLS viene a ser *algo así* como hacer 2 PCAs, uno para la matriz \mathbf{X} y otro para la matriz \mathbf{Y} , y luego combinar ambos resultados a través de una regresión múltiple lineal.

En términos generales se asume que \mathbf{X} es una matriz $\mathbf{n} \times \mathbf{m}$ e \mathbf{Y} una matriz $\mathbf{n} \times \mathbf{r}$ (siendo \mathbf{n} el número de muestras, \mathbf{m} el número de variables \mathbf{x} y \mathbf{r} el número de variables \mathbf{y}). La técnica se basa en extraer sucesivamente factores latentes de ambas matrices de manera que la covarianza entre dichos factores sea máxima. PLS puede trabajar tanto si en la

matriz \mathbf{Y} $r = I$ o $r > I$. Formalmente esta técnica intenta encontrar una descomposición lineal de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , tal que:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F}$$

donde: $\mathbf{T}_{n \times k}$ son las puntuaciones de \mathbf{X} en los factores, $\mathbf{U}_{n \times k}$ son las puntuaciones de \mathbf{Y} en los factores, $\mathbf{P}_{m \times k}$ son las cargas de \mathbf{X} , $\mathbf{Q}_{r \times k}$ son las cargas de \mathbf{Y} , $\mathbf{E}_{n \times m}$ son los residuos de \mathbf{X} y $\mathbf{F}_{n \times r}$ son los residuos de \mathbf{Y} , haciéndose la descomposición de manera que la covarianza sea máxima entre \mathbf{T} y \mathbf{U} . Finalmente, las k variables latentes ($k < r$) usan sus puntuaciones \mathbf{T} y \mathbf{U} para calcular los parámetros de regresión por mínimos cuadrados, cuya expresión final en notación matricial es:

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{Q}^T$$

donde $\boldsymbol{\beta}$ son los parámetros que utilizará la regresión múltiple lineal para hacer las predicciones, \mathbf{W} es una matriz $m \times k$ de unos *pesos* para x calculados por el algoritmo y \mathbf{P} y \mathbf{Q} son las matrices de las cargas de x e y .

Existen varios algoritmos para realizar PLS, nosotros hemos utilizado el que está implementado en el paquete estadístico SIMFIT (Bardsley, 2017). El procedimiento que se ha seguido es el siguiente:

1) Se parte de una matriz \mathbf{X} con unas variables predictoras medidas en el río en distintos puntos del cauce, junto con las correspondientes medidas de una matriz \mathbf{Y} con las variables respuesta en los mismos puntos del cauce. Ambas matrices son internamente centradas y escaladas por el algoritmo, pero los resultados finales se muestran en las unidades originales de las variables para mayor facilidad (Abdi, 2010).

2) Primero, el algoritmo PLS trabaja con un número máximo de factores latentes igual a 12, que es suficiente incluso para un número elevado de variables predictoras. Para cada uno de estos factores se calcula el porcentaje de varianza extraída por cada factor, y los representa en orden ascendente en forma de un diagrama de barras. En este diagrama se

detecta el número de factores k que se requiere para aproximar las matrices \mathbf{X} e \mathbf{Y} en un 80-90 %, número que se admite como idóneo (no conviene alcanzar porcentajes de captura de variabilidad muy altos porque se perdería el interés de reducir la dimensión de las variables x y se estaría también captando algo del ruido de los datos).

3) Fijado este número k de factores idóneo a efectos de calibración, el algoritmo calcula las puntuaciones (matrices \mathbf{T} y \mathbf{U}) y las cargas (matrices \mathbf{P} y \mathbf{Q}) para los k factores. A su vez calcula unos indicadores, llamados **VIP** (*Variable Influence in Projection*), que evalúan la contribución de cada variable a la aproximación obtenida con los k factores (Wold, 1994). Para una variable x cualquiera “ ℓ ”, su valor VIP, referido en promedio a todas las variables y , que es lo habitual, viene dado por la expresión:

$$VIP_{\ell} = \sqrt{m \cdot \frac{\sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^k \frac{w_{\ell,i}^2 (YCV_{i,j} - YCV_{i-1,j})}{YCV_{k,j}}}{r}}$$

donde el índice i se usa para indicar el factor latente, siendo k el número total de factores, refiriéndose el índice j a las variables y , siendo m el número total de variables x , y siendo r el número total de variables y . Por su parte $YCV_{i,j}$ se refiere al porcentaje acumulado de varianza capturada hasta el factor i para la variable j de las y . Este valor es calculado en la forma habitual, sumando el porcentaje de varianza capturada por dicho factor a la ya capturada por los factores anteriores. Se considera que una variable empieza a tener influencia significativa en los factores, cuando su VIP es del orden de 0.6-0.8, y cuanto mayor sea su VIP mayor es su influencia en los factores, y viceversa, si el VIP de una variable fuese inferior a 0.6 se puede desechar dicha variable en el modelo y volver a ejecutar los puntos 1 a 3. En el presente trabajo, los VIP tuvieron valores aceptables, normalmente superiores a 0.6, por lo que se consideró que no era conveniente suprimir ninguna de las variables iniciales. El número de factores idóneo en la mayoría de nuestros análisis fue de 5-7.

4) Todo lo anterior se refiere a la creación del modelo idóneo de calibración, pero se hace necesario validar dicho modelo a efectos de predicción, ya que el error de calibración no es el mismo que el error de predicción, por lo que se hace necesario utilizar una serie de datos nuevos, que no hayan intervenido en la calibración, con el fin de determinar el error de predicción. Para ello lo mejor es utilizar una serie de validación (**X-nueva**) a partir de la cual predecir su (**Y-nueva**) en base a los k factores del modelo. En este punto se hace un ajuste fino del modelo a efectos de predicción y se mueve ligeramente el número de factores en torno a los k iniciales de la calibración, normalmente basta con probar de $k-1$ a $k+1$ factores hasta encontrar el **k-óptimo de predicción**. Establecido este k óptimo se calculan los errores cometidos en **Y-nueva** comparándola con la **Y-experimental** conocida en la serie de validación. También se determinan los nuevos VIP y los parámetros de la regresión múltiple lineal para ese **k-óptimo de predicción**.

5) Una vez validado el modelo, ya se podrían hacer nuevas predicciones con otras series de datos midiendo solo nuevas matrices **X** con las m variables x del modelo.

III.2.1.3 Métodos Índices de Calidad

Existen, como se ha indicado en la introducción en el apartado “1.2.1. Índices de calidad de las aguas (ICAs)”, diferentes metodologías para la construcción de los índices de calidad. El método que se ha elegido en este trabajo para definir el índice de calidad a utilizar se basa en el método desarrollado por Provencher y Lamontagnen del Servicio de Calidad de las Aguas del Ministerio de Riquezas Naturales del estado de Quebec (Cánada) (Provencher y Lamontagnen, 1977). Este procedimiento enfoca el problema en su máxima generalidad, de forma que es posible definir un índice de calidad para cualquier uso posterior, basta con establecer las especificaciones requeridas en cada caso. Esta metodología está orientada inicialmente a la evaluación de la calidad ecológica de las aguas y está basada en la comparación de los valores de cada variable con un punto de referencia, el cual generalmente es obtenido de una norma oficial o guía de calidad del agua. Dada la flexibilidad en las variables que componen el índice y el uso de las directrices que emplea para protección de la vida acuática, esta metodología de cálculo permite evaluar convenientemente la calidad de las aguas

superficiales que pueden ser destinadas a consumo humano (CCME, 2001). Además, son muchos los índices que están basados en esta metodología, entre ellos uno de los más utilizados en el mundo como es el WQI-NSF (Brown *et al.*, 1970), el índice universal europeo UWQI (Boyacioglu, 2007) y el índice IGC (Índice General de la Calidad) que es el índice de calidad más utilizado en España y el índice empleado por la Confederación Hidrográfica del Duero para definir el estado de la calidad de las aguas superficiales en la zona de estudio de este trabajo doctoral. A continuación se explicará la metodología seguida en cada uno de los pasos necesarios para la construcción del índice.

La expresión matemática utilizada para el cálculo del índice según esta metodología es el promedio aritmético ponderado:

$$ICA = \sum_{i=1}^n q_i \cdot w_i$$

donde q_i son los llamados subíndices de cada una de las variables analizadas, w_i son los pesos relativos de cada una de las variables en función de la influencia de cada variable según el uso previsto del agua considerada, siendo n el número de variables que intervienen en el sumatorio.

Para obtener los subíndices q_i hay que transformar las unidades originales de medición de cada variable a unas unidades estandarizadas con valores adimensionales en escala de 0 a 100. Esto es lógico, ya que no se podrían sumar grados centígrados con mg/L o con unidades de pH. Para llevar a cabo esta transformación de las unidades originales en unidades en la escala de 0 a 100 se utilizan las llamadas funciones de equivalencia. Estas funciones suelen ser ecuaciones de tipo recta o polinomio, en las que se introduce el valor en las unidades originales y la función devuelve el valor transformado q_i a modo de un calibrado.

En el cálculo de un índice de calidad, como se ha indicado, la elección de las variables que entrarán a formar parte del índice depende del uso del agua. En nuestro caso

concreto, además de las variables habituales se pretende la incorporación de un subíndice relacionado con las cianofitas o cianobacterias a efectos de proponer un índice mejorado que refleje mejor la calidad de un agua para consumo humano y por otro lado un subíndice relacionado con el fitoplancton con el objetivo de mejorar la clasificación del estado ecológico de la calidad del agua superficial. Con este objetivo, las funciones de equivalencia que se elijan para transformar los valores analíticos originales en los valores adimensionales del subíndice (q_i), se definirán en la sección de resultados en función de las limitaciones impuestas por la legislación vigente y de las normas ambientales de mayor uso a nivel internacional para los usos propuestos.

Posteriormente, hay que determinar cómo se van a calcular los factores de ponderación o peso relativo (w_i), para cada variable o pesos basados en la importancia de cada variable a efectos de la calidad del agua. El peso relativo (w_i) de cada variable depende tanto del tipo de variables que se han seleccionado como del número de ellas que intervienen en el sumatorio. Para determinar la influencia que tiene cada una de las variables en el índice se la asigna “a priori” un coeficiente “a” de valores comprendidos entre 1 y 4 que mide la influencia relativa de cada una de las variables con el siguiente criterio: cuando su uso es evaluar conjuntamente el estado químico y ecológico de un cauce, los valores son a=1 Parámetro muy importante, a=2 Parámetro de importancia media, a=3 Parámetro de importancia débil, a=4 Parámetro dudoso o poco significativo. En base a este criterio el valor w_i que corresponde a cada variable se calcula mediante la expresión:

$$w_i = \frac{1/a_i}{\sum_{i=1}^n 1/a_i}$$

En el caso de la calidad del agua superficial que va a ser tratada para consumo humano se sigue el criterio seguido en el UWQI (Boyacioglu, 2007), índice europeo elaborado para la clasificación de aguas superficiales para consumo humano. En este índice los valores del coeficiente “a” son valores comprendidos entre 1 y 4, pero que este caso se sigue el criterio que a=4 es un parámetro muy importante, a=3 es un parámetro de importancia media, a=2 es un parámetro de importancia débil y a=1 es un parámetro

dudoso o poco significativo y el valor w_i que corresponde a cada variable se calcula mediante la fórmula:

$$w_i = \frac{a_i}{\sum_{i=1}^n a_i}$$

por lo tanto, en ambos casos, será diferente según el número n de variables que intervengan en el sumatorio. Los pesos estadísticos cumplen por la definición anterior que suma es igual a la unidad, a fin de que el índice de calidad oscile entre 0 y 100.

Por último, se realiza el cálculo del ICA, sumando los productos $w_i \cdot q_i$ de todas las variables según la expresión anteriormente expuesta, de manera que el valor obtenido para el ICA se encuentra en una escala de 0 a 100. Queda únicamente por establecer el significado de los diferentes valores que puede presentar un ICA, es decir, traducir en palabras la calidad que corresponde a cada índice. En ese sentido, para este tipo de metodología empleado, es válida la siguiente calificación para los índices ecológicos entre 100 y 90: Excelente, entre 90 y 80: Buena, entre 80 y 70: Intermedia, entre 70 y 60: Admisible y entre 60 y 0: Inadmisible. Mientras que para el índice de la calidad de las aguas de consumo entre 100 y 95: Excelente, entre 94 y 75: Buena, entre 74 y 50: Intermedia, entre 49 y 25: Mínimo Admisible y entre 25 y 0: Inadmisible

Es conveniente también tener en cuenta las siguientes limitaciones que puede tener esta metodología de los índices de calidad:

- 1) No es posible, ni conveniente, hacer intervenir en el cálculo de un índice los innumerables parámetros que pueden ser analizados en una muestra de agua. Ni siquiera todos aquellos que de manera sistemática se obtienen en los laboratorios. Sólo se deben introducir según el uso concreto del agua, aquellas variables cuya variación sea siempre significativa, sea cual sea su valor. Estas variables reciben el nombre de variables básicas.

- 2) Si algún valor de un subíndice q_i de una variable básica resultase ser cero para una determinada variable, el agua es rechazable por ese solo concepto, aunque el promedio ponderado resultante pudiera tener un valor alto.
- 3) Algunos índices incorporan otras variables que también son importantes cuando sus valores implican peligro para la salud o el medioambiente. Estas variables, llamadas complementarias, solo son significativas cuando el valor del subíndice q_i para esa variable es menor de 60, en cuyo caso es considerado como inadmisibles según la escala anterior porque por debajo de ese umbral, estas variables implican peligro para la salud humana. Por lo que su valor solo entraría dentro de la media ponderada del índice (sumatorio de todos los subíndices) cuando su valor es menor de 60. Este es el caso del Índice General del Agua, usado en España, que contempla 9 variables básicas y 14 variables complementarias. Estas variables complementarias solo participan en el cálculo del índice, si los valores de sus subíndices son inferiores o iguales a 60.

Por lo que un aspecto nuevo en este trabajo es obtener una nueva función de equivalencia que defina el subíndice (q_i) que englobe a una o varias variables relacionadas con el fitoplancton, de tal manera que se pueda agregar al resto de los subíndices de las variables definidas en estos índices. De esta forma se obtendrá un nuevo índice que englobe estas nuevas variables del fitoplancton que es uno de los cinco indicadores del estado ecológico definidos en la Directiva Marco del Agua (Directiva Europea 2000/60/CE). La metodología elegida para el desarrollo del índice de calidad permite su tratamiento informático, de tal manera que se puede agregar fácilmente, esta nueva función de equivalencia y su ponderación, a otros índices de calidad clásicos basados en la misma metodología, como los ICA que se han indicado.

III.2.2 Métodos usados en los estudios de detoxificación y desinfección de aguas por fotocatalisis heterogénea

III.2.2.1 Descripción del procedimiento en los estudios de fotocatalisis

Para llevar a cabo los experimentos de detoxificación y desinfección en la planta fotocatalítica UBE, se emplearon volúmenes generalmente de 50 L de cada una de las sustancias ensayadas en el tanque de alimentación del reactor fotocatalítico. Se acciona la bomba ajustando el flujo con el rotámetro a cada uno de los caudales estudiados y se enciende la lámpara. Ese momento se toma como tiempo cero y se toman muestras en el tanque de muestra a intervalos de tiempo determinados manteniendo la temperatura constante, la cual se controla mediante un refrigerante.

Como compuestos orgánicos se eligieron un disruptor endocrino el bisfenol A, un compuesto policíclico aromático, el pireno y dos compuestos fenólicos, 4-clorofenol, y fenol, que fueron suministrados por Sigma Aldrich. Para el pireno se siguió su cinética de descomposición por sus espectros de fluorescencia usando un espectrómetro de fluorescencia PERKIN ELMER LS 50. Para el 4-clorofenol, fenol y el bisfenol A se identificó por área de HPLC usando un Agilent-Hewlett Packard HPLC Series 1100 equipado con una columna Waters Spherisorb ODS3 de 5 μ m, 4 x 25 mm y un detector diodo array (DAD).

Además, se midió la ecotoxicidad inicial y final en los experimentos de descontaminación de agua con el fin de observar los cambios en la toxicidad de los intermediatos debido al tratamiento fotocatalítico. Los ensayos se realizaron en un luminómetro BG-1 de MGM Instruments Inc. por bioluminiscencia de bacterias *Vibrio Fischeri*.

Como se ha indicado en la introducción, los fenoles son los compuestos habitualmente empleados para los estudios de rendimiento de fotocatalizadores comerciales como contaminante modelo. En general, los fenoles y clorofenoles son productos tóxicos muy utilizados en la industria química, farmacéutica y clínica como fungicidas, pesticidas, bactericidas, antisépticos y desinfectantes. Su solubilidad y baja volatilidad, provoca

que sea un contaminante peligroso para el medioambiente. En la Figura 3.10 se expone el método utilizado para el seguimiento de la degradación de los fenoles por fotocatalisis heterogénea en el reactor UBE Chemical:

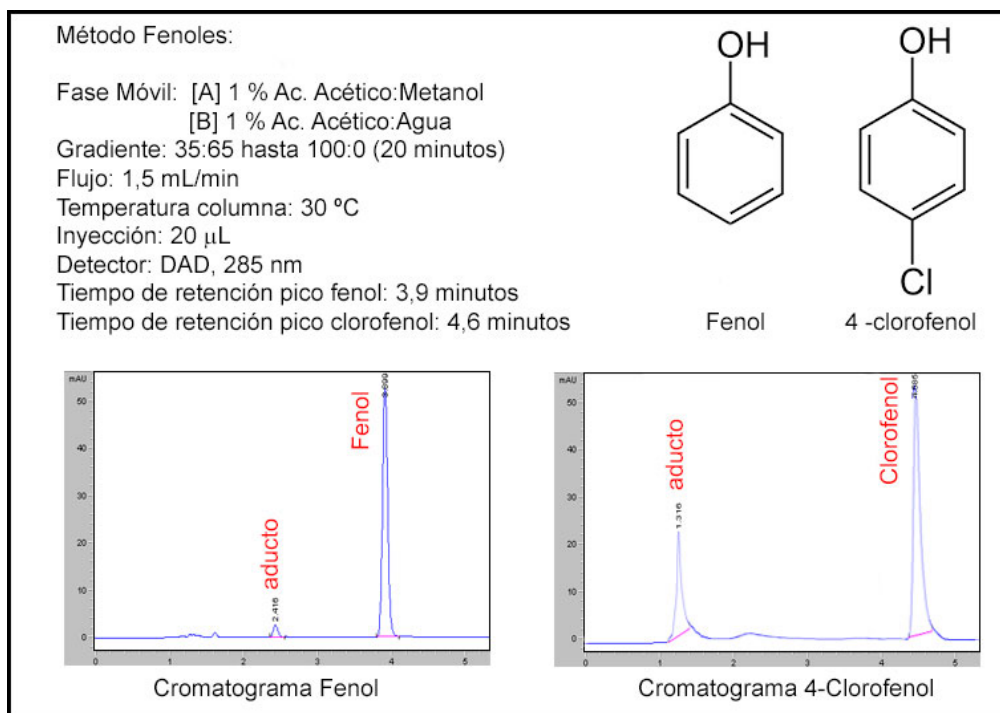


Figura 3.10 Procedimiento de determinación de los Fenoles

En la Figura 3.10 se muestran los cromatogramas del fenol y 4-clorofenol obtenidos después de dos horas de tiempo de reacción, mostrándose en el cromatograma del fenol tanto los picos de seguimiento del fenol (3,9 minutos) como del aducto formado al cabo de dos horas por la degradación del fenol (pico a 2,4 minutos). De la misma manera, se muestra el pico de detección del 4-clorofenol (4,6 minutos) y del aducto formado (1,3 minutos). Se siguió la degradación del fenol y 4-clorofenol, previa calibración de la concentración de compuesto fenólico puesto frente al área de los picos obtenidos.

El Bisfenol A es la materia prima de las resinas epóxicas y de policarbonato, estabilizante en PVC y antioxidante en plásticos y cauchos, por lo que su presencia en los plásticos es muy habitual. El Bisfenol A en la última década ha sido considerado como uno de los disruptores endocrinos más comunes encontrado en los ríos. En la Figura 3.11 se expone el método de utilizado para su seguimiento cromatográfico:

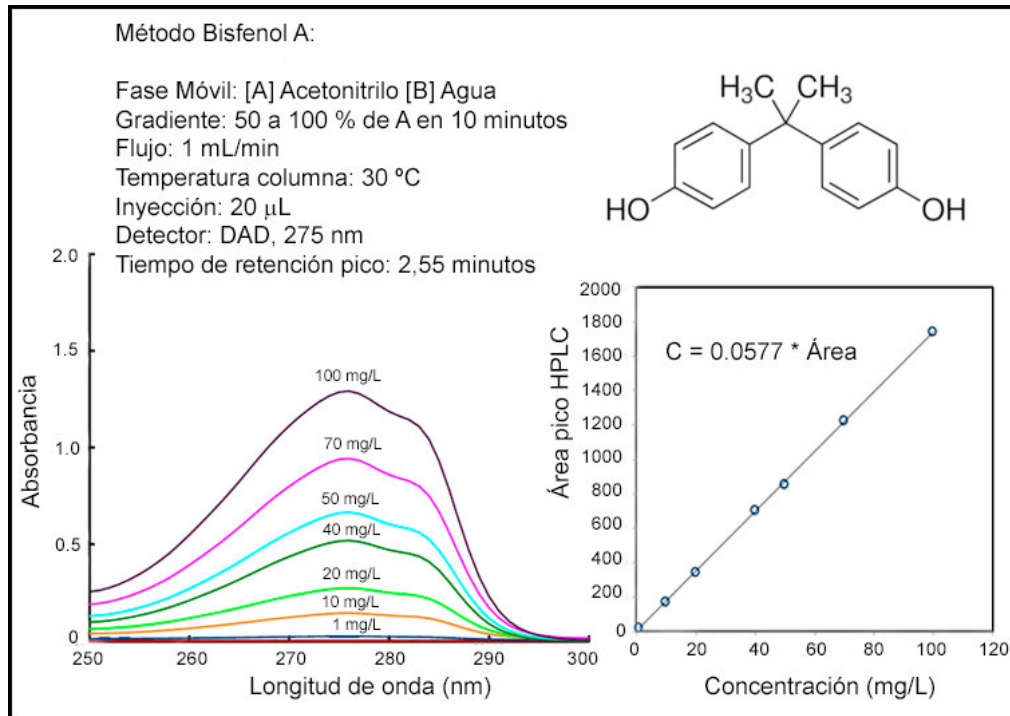


Figura 3.11 Procedimiento de determinación del Bisfenol A

El Pireno es un contaminante ambiental bioacumulativo en la flora y fauna acuática. El procedimiento utilizado para su determinación se indica en la figura 3.12:

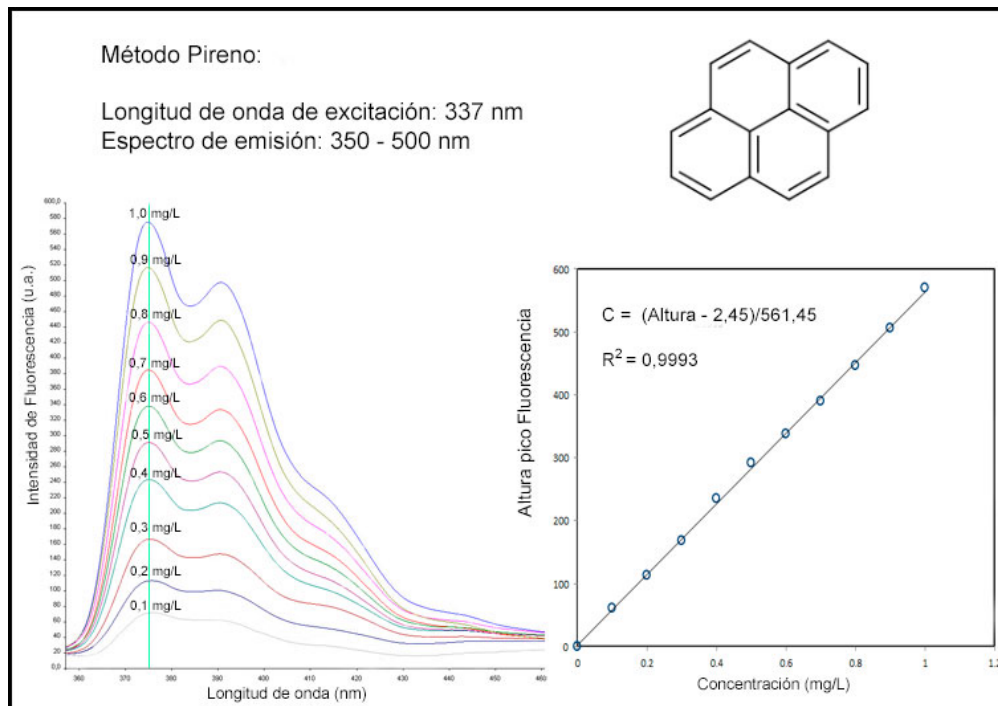


Figura 3.12 Procedimiento de determinación del Pireno

El amonio se estudió por espectroscopia de absorción electrónica usando un espectrofotómetro PG T80+ y un fotómetro HACH DR/2010. También se determinó el amonio y nitrato por electrodo selectivo con la sonda multiparamétrica YSI6920.

Para llevar a cabo el control de las variables involucradas en la eficiencia de inactivación de *Clostridium* y sus esporas (tratamiento previo a 80 °C, 10 minutos para eliminar las formas vegetativas) se siguió un diseño experimental que incluía los siguientes estudios: 1. Sin lámpara y sin fotocatalizador, 2. Fotólisis con lámpara UV-C y sin fotocatalizador y 3. Fotocatálisis heterogénea con lámpara UV-C y fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Se tomaron muestras a intervalos de tiempo determinados y se contabilizaron las unidades formadoras de colonias por mililitro. El procedimiento consiste en utilizar medios de cultivo en cuya composición interviene el sulfito de sodio, en los cuales debido a la capacidad de estos microorganismos para reducirlo, se produce sulfuro de hierro al actuar sobre el compuesto de sulfito de sodio. La presencia de sulfuro de hierro se pone de manifiesto por la aparición del color negro de las colonias. Para obtener únicamente las formas esporuladas de *Clostridium* sulfito-reductores, se aprovecha su termoresistencia calentando a 80 °C la muestra de agua o las diluciones decimales según se muestra en la Figura 3.13. De esta manera, se destruyen las formas vegetativas.

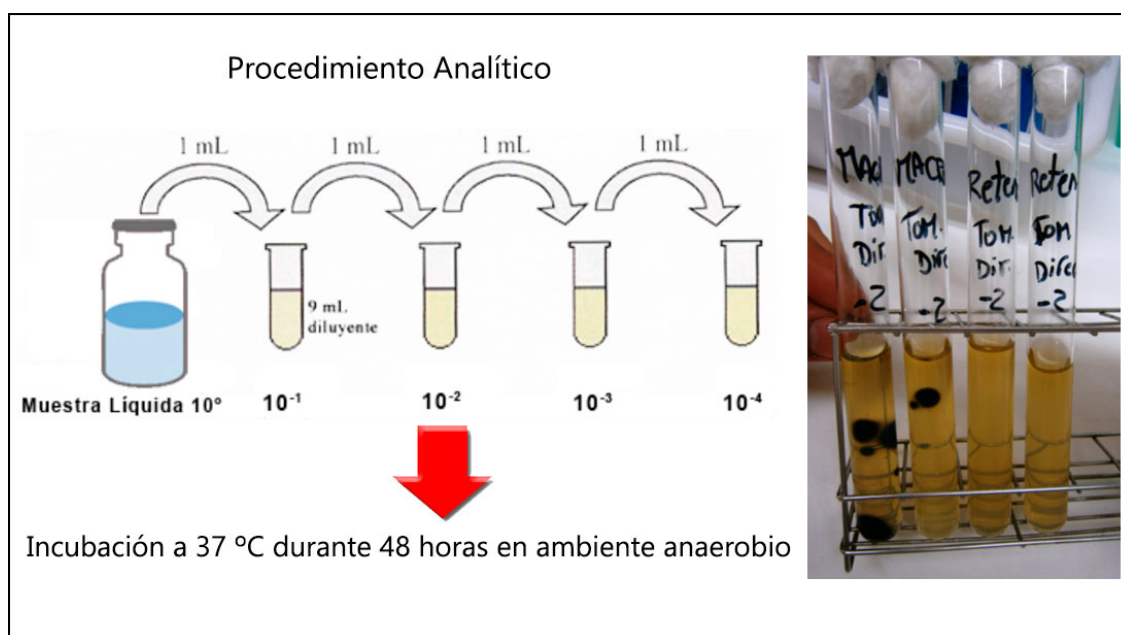


Figura 3.13 Procedimiento de determinación de *Clostridium*

III.2.2.2 *Análisis cinético de procesos de degradación de contaminantes*

Como se ha explicado en el apartado introducción, referente a la fotocatalisis heterogénea con TiO₂, el cálculo de las velocidades de degradación de los contaminantes estudiados en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo usando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). El análisis de los datos, según este modelo, supone que las reacciones son superficiales (Θ), lo cual está aceptado (Herrmann, 1999; Pelizzetti y Minero, 1993; Turchi y Ollis, 1990). La velocidad de reacción se define, entonces, según la ecuación:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\Theta = \frac{k K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^m K_i C_i} \quad (i = 1, \dots, m) \quad (19)$$

Donde i es el número de intermedios formados durante la degradación (se incluye en el sumatorio también el agua), k es la constante de la reacción, K es la constante de adsorción del compuesto orgánico en el catalizador, C es la concentración instantánea de compuesto orgánico, C_i es la concentración instantánea de cada intermedio (tipo i) de los que puedan formarse y K_i su constante de adsorción sobre el catalizador. Si se considera que la concentración de intermedios de reacción es siempre baja ($C_i \ll C$), lo cual es admisible siempre que la concentración inicial del compuesto orgánico sea pequeña (Fernández, 2003) y dado que en esta Tesis Doctoral $C < 0,15$ g/L, para los compuestos orgánicos estudiados, se puede despreciar el sumatorio correspondiente a los intermedios, obteniéndose de nuevo la ecuación (15) (ver apartado I.3.2.2 Parámetros que influyen en la Fotocatalisis Heterogénea):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K C}{1 + K C} \quad (15)$$

Integrando la anterior ecuación diferencial se obtiene la expresión:

$$t = \frac{1}{k} (C_o - C_t) + \frac{1}{k K} \ln \left(\frac{C_o}{C_t} \right) \quad (20)$$

Ecuación que denominaremos como ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood y que es aplicable a las curvas cinéticas de progreso para la degradación de un contaminante.

Siendo el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k} C_o + \frac{1}{kK} \ln 2 \quad (21)$$

Una aproximación clásica es considerar que la concentración inicial de contaminante no es muy grande y la constante de equilibrio de adsorción suele tener un valor suficientemente pequeño, por lo que el término $1+K \cdot C$ puede aproximarse a 1, ya que $1 \gg K \cdot C$:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k K C = k_{op} C \quad (22)$$

donde k_{op} es la constante operacional que se expresa como el producto de la constante de velocidad y la constante de equilibrio de adsorción ($k_{op} = k \cdot K$)

La integral de la ecuación (22) relaciona la concentración de contaminante orgánico presente en la mezcla con el tiempo transcurrido en el proceso fotocatalítico:

$$[C] = [C]_o e^{-k_{op} \cdot t} \quad (16)$$

Que en forma logarítmica queda como:

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} \right) = k_{op} t \quad (23)$$

Teniendo en cuenta lo descrito en el procedimiento de los estudios fotocatalíticos sobre la evaluación de la radiación UV, el tiempo de tratamiento puede sustituirse por el tiempo de iluminación durante la fotocatalisis, obteniéndose la relación entre la concentración de contaminante y el tiempo de iluminación (t). Según esto, la pendiente de la gráfica del $\ln(C_o/C)$ frente a t proporciona la constante operacional (k_{op}) o constante cinética de primer orden.

III.2.2.3 Análisis cinético de procesos de desinfección

En la literatura se han propuesto diferentes modelos cinéticos para explicar los procesos de desinfección microbiana que pueden ser de aplicación a la desinfección por fotocátalisis mediante radiación ultravioleta (UV-C) (Dalrymple *et al.*, 2010).

Los primeros modelos cinéticos descritos para la desinfección por compuestos químicos, como el cloro, se basan en el modelo de Chick-Watson de primer orden con la siguiente ecuación de velocidad (Chick and Watson, 1908):

$$r = -\frac{dN}{dt} = -kCN \quad (24)$$

$$\text{Integrando: } Ln \frac{N_t}{N_o} = -kC^n t \quad (25)$$

Donde N_t es la concentración de organismos viables UV (UFC/mL) a los diferentes tiempos “ t ”, N_o es la concentración de organismos viables antes del tratamiento con el desinfectante (UFC/mL), k es la constante cinética de primer orden, C es la concentración de desinfectante, n es el coeficiente de dilución.

En el caso de los procesos fotocatalíticos, estas cinéticas sencillas asumirían que todos los microorganismos de la población presentan la misma sensibilidad al agente letal, radicales libres originados por la radiación, por lo que si se representa la inactivación frente al tiempo de tratamiento, bajo una intensidad de radiación constante (I), se obtiene una línea recta correspondiente a una cinética de orden uno:

$$Ln \frac{N_t}{N_o} = -kC^n t = -kIt = k_{op} t \quad (26)$$

donde k_{op} sería la constante operacional igual a $k.I$, siendo k la constante de velocidad e I la intensidad de la radiación.

Este modelo supone una susceptibilidad uniforme a la radiación ultravioleta de todos los microorganismos presentes en el agua, pero en condiciones reales este comportamiento puede presentar desviaciones de tipo hombro (“shoulder”), de tipo cola (“tailing”) o ambas desviaciones a la vez (“curva sigmoidea”) (Gyürék y Finch, 1998).

En la Figura 3.14 se muestran estas desviaciones, representando en abscisas el tiempo de tratamiento y en ordenadas el logaritmo neperiano de la proporción de supervivencia de microorganismos. Las curvas que muestran desviaciones iniciales tipo hombro (“shoulder”) (curva B en la Figura 3.14), indican que una fracción de microorganismos supervivientes se mantiene constante en los primeros instantes del tratamiento, produciéndose seguidamente un descenso lineal de los mismos. Este comportamiento se atribuye a una distribución inadecuada de la luz ultravioleta en la muestra, un retraso en la difusión de la luz ultravioleta a los puntos de acción bacterianos o a una resistencia inicial de los microorganismos al ataque del agente desinfectante.

La curva C en la Figura 3.14, se caracteriza por una fase de inactivación inicial rápida seguida de una disminución lenta de las poblaciones, lo que se traduce en la formación de una cola (“tailing-off”). Al igual que en el fenómeno de los hombros, existen varias teorías acerca de la aparición de colas. Puede ser debido a agrupaciones de microorganismos, a la presencia de subpoblaciones con una resistencia variable al agente desinfectante, bien de carácter innato o como respuesta a una adaptación al medio, o también, a que se produzca una disminución en la concentración del desinfectante durante el tratamiento.

Finalmente, la curva A representaría la línea recta de orden uno que supone una muerte exponencial en su representación logarítmica (modelo de Chick-Watson) y la curva D presenta ambas desviaciones lineales, mostrando una fase inicial de hombro seguida de una fase lineal de inactivación y finalizando con un fenómeno de cola (curva sigmoidea):

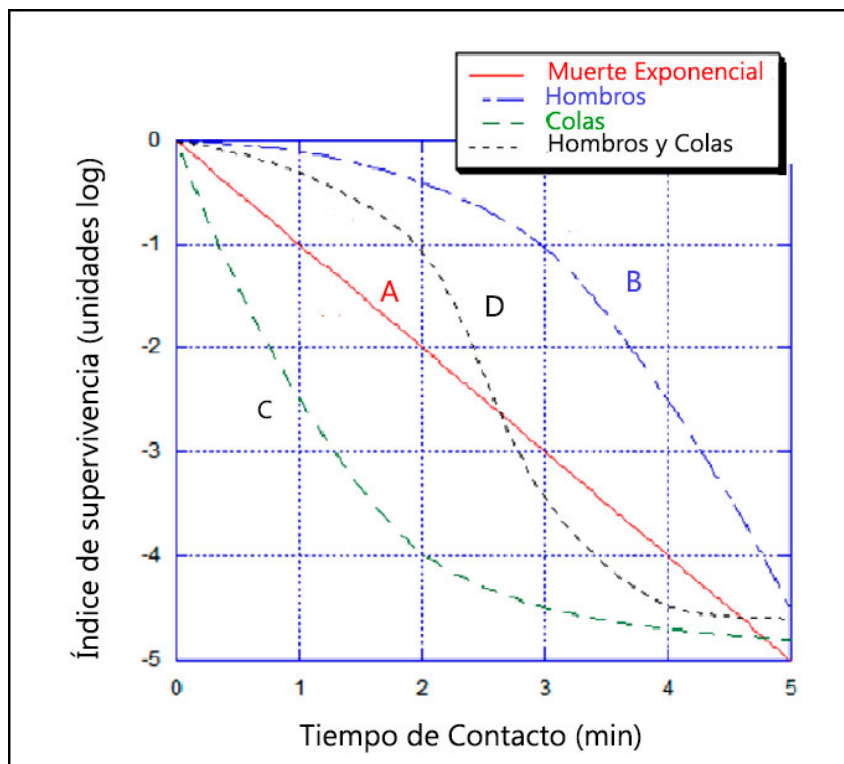


Figura 3.14 Curvas de supervivencia microbiana posibles (Gyürék y Finch, 1998).

A partir de estas teorías se desarrollan cinéticas alternativas que permiten describir curvas de supervivencia no lineales y que han sido aplicados por numerosos autores para describir el comportamiento de diversos microorganismos en el campo de la desinfección. Así Hom en 1972, fue el primero en observar que muchas curvas de supervivencia respondían a cinéticas curvilíneas más que a lineales, generalizó de manera empírica la ley de Chick-Watson (ecuación 25) mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Log} \frac{N_t}{N_o} = -kC^n t^m = -kIt^m \quad (27)$$

$$\text{Log} \frac{N_t}{N_o} = k_{op} t^m \quad (28)$$

Donde los símbolos tienen el mismo significado que la ecuación anterior y donde “m” es una constante empírica.

Este modelo puede describir las curvas A, B y C de la Figura 3.14. De esta forma, si se simplifica el modelo Chick-Watson para $n=1$ y $m=1$ (curva A). Cuando m es menor que la unidad, se visualiza un efecto de cola o “tailing-off” (curva C) y cuando m es mayor

que la unidad, indica una desviación tipo hombro (curva B). Sin embargo, este modelo no puede explicar la sigmoidea de la curva D donde se dan simultáneamente ambas características (hombro y cola).

En 1997, Cerf propuso una hipótesis para explicar el fenómeno del “tailing” (Curva C), basada en dos conceptos diferentes. El primero es un concepto vitalista, según el cual los individuos dentro de una población no son idénticos y están agrupados en poblaciones. Esto explicaría las diferentes resistencias a la radiación UV de los microorganismos. El segundo es un concepto mecanicista, que supone que los procesos de inactivación son análogos a las reacciones químicas, que pueden ocurrir en diferentes rutas (Cerf, 1977). Este modelo bifásico consiste en una cinética de doble primer orden que se ajusta muy bien a un tipo de curva con cola como la curva C de la Figura 3.14 (Cerf, 1977; Geeraerd *et al.*, 2005). La primera reacción en este modelo es muy rápida y tiene una constante cinética muy elevada, mientras que la segunda fase se ajusta a la cola y es muy lenta. La ecuación cinética para este modelo es la siguiente:

$$\text{Log} \frac{N_t}{N_o} = \log(f \cdot e^{-k_1 t} + (1 - f) \cdot e^{-k_2 t}) \quad (29)$$

Siendo N_t la concentración bacteriana a tiempo t , N_o es la concentración inicial de microorganismos (UFC/mL), t es el tiempo, f es la fracción de la población inicial que sigue la reacción rápida y $(1 - f)$ es la fracción de la población inicial que sigue la segunda fase de la reacción, donde k_1 es la constante de velocidad de la población sensible y k_2 es la constante de velocidad de la población resistente (Geeraerd *et al.*, 2005).

En el año 2002, Mafart *et al.* proponen el uso de distribuciones estadísticas tipo Weibull para desarrollar modelos que incluyan tanto cinéticas convexas, con un periodo inicial sin aparente inactivación, como cóncavas en las que no se consigue una inactivación completa (curva B y C). La distribución de Weibull es una distribución de probabilidades diseñada para describir el comportamiento de sistemas que tienen cierto grado de variabilidad, mientras los anteriores modelos presuponían que las poblaciones microbianas son homogéneas en términos de resistencia. El modelo descrito por Mafart *et al.* asume que las poblaciones microbianas son heterogéneas y que cada población de

células requiere diferentes condiciones para inactivarse. Este modelo viene dado por la ecuación:

$$\text{Log} \frac{N_t}{N_o} = - \left(\frac{t}{\delta} \right)^p \quad (30)$$

Donde δ es un parámetro de escala y se corresponde con el tiempo necesario para reducir el primer ciclo logarítmico decimal de la población bacteriana y p es un parámetro de forma e indica la forma de la curva de la ecuación, ya que esta toma formas convexas cuando p es mayor que 1 y cóncavas cuando p es menor que 1. Este modelo se fundamenta en modelos de inactivación termal y ha sido utilizado para describir la desinfección sobre diferentes tipos de microorganismos en fotorreactores y parámetros operacionales en fotocatalisis (Gomes *et al.*, 2009).

Por otra parte se han propuesto dos modelos que describen curvas sigmoideas (curvas tipo D), es decir describen el comportamiento de los microorganismos cuando se presentan fenómenos de hombro con una fase de inactivación lineal y también de cola. Estos modelos son el modelo bifase con hombro (Geeraerd *et al.*, 2005) y modelo de mezcla de dos distribuciones estadísticas tipo Weibull (Coroller *et al.*, 2006). El modelo Bifase con hombro considera dos subgrupos, uno que tiene resistencia al estrés inicial (hombro), una protección inicial que poco a poco se destruye, y un segundo grupo de población más resistente basado en los modelos vitalistas o de mecanicistas antes descritos al hablar del modelo bifase de Cerf de 1997. Este modelo tiene la siguiente ecuación:

$$\text{Log} \frac{N_t}{N_o} = \log \left((f \cdot e^{-k_1 t} + (1 - f) \cdot e^{-k_2 t}) \cdot \frac{e^{-k_1 S}}{1 + (e^{-k_1 S} - 1) \cdot e^{-k_1 t}} \right) \quad (31)$$

Esta modificación respecto al modelo bifase incluye el parámetro S , que es el tiempo que dura el efecto del hombro, es decir el tiempo que dura la resistencia inicial al estrés antes del decaimiento bacteriano, teniendo el resto de los parámetros k_1 , k_2 , y f tienen el mismo significado que en el modelo bifase (ecuación 29). En el caso que $S = 0$, el tiempo del hombro fuera cero, el modelo se simplificaría al modelo bifase.

En cuanto al segundo modelo denominado “de mezcla”, se trata de un modelo con dos distribuciones estadísticas tipo Weibull. Este modelo propone que los patrones de

supervivencia de las células pueden cambiar con el estado fisiológico de las células y como éstas se adaptan al estrés sufrido. Supone una subpoblación inicialmente grande, que es más sensible al estrés (primera parte de la curva) (tramo rápido) y una subpoblación menor que es más resistente al estrés (segunda parte de la curva) (tramo lento). Su ecuación sería la siguiente:

$$\text{Log } N_t = \log \left(\frac{N_o}{1+10^\alpha} \left[10^{-\left(\frac{t}{\delta_1}\right)^p + \alpha} + 10^{-\left(\frac{t}{\delta_2}\right)^p} \right] \right) \quad (32)$$

Al igual que el modelo de Weibull, δ_1 y δ_2 son parámetros que corresponden al tiempo necesario para reducir el primer ciclo logarítmico decimal de la población bacteriana sensible (δ_1) y resistente (δ_2), p indica la forma de la curva de la ecuación y α es la fracción de la primera subpoblación que permanece de la población total, se define como $\alpha = \log (f/(1-f))$. Este modelo se ajusta a curvas sigmoideas cuando δ_2 tiende a infinito, y a modelos bifase sin hombro cuando p está próximo a la unidad y modelos lineales con cola cuando δ_2 tiende a infinito y p a la unidad.

Para obtener los coeficientes cinéticos de cada modelo descritos anteriormente, es necesario ajustar los valores experimentales a las correspondientes ecuaciones mediante técnicas de regresión no lineal. Los parámetros de los modelos se ajustan a ecuaciones mediante algoritmos interactivos basados en el método de los mínimos cuadrados. Se utilizará el paquete estadístico SIMFIT (Bardsley, 2017) y GInaFiT (Geeraerd *et al.*, 2005) para la obtención de los parámetros de los modelos. Para evaluar la calidad de los ajustes de los modelos a los datos experimentales, además de la representación gráfica de los datos reales frente a la curva de ajuste, se utilizan dos índices: el coeficiente de determinación (R^2) que es la proporción de variación entre los datos reales y el modelo de curva de inactivación y cuanto más cerca de la unidad mejor será el ajuste y el error cuadrático medio (ECM) que calcula la diferencia entre los valores reales y los valores estimados por lo que cuanto más próximo al cero mejor será la bondad del ajuste. En el presente trabajo se han determinado los parámetros cinéticos de inactivación de bacterias *Clostridium* en los distintos puntos de muestra, por tratamientos de fotólisis y fotocátalisis, llevando a cabo la experimentación para ambos tratamientos en condiciones idénticas de radiación UV-C

IV. Resultados y Discusión

IV.1 Ámbito Territorial y Temporal Abarcado en este Trabajo

El presente estudio se encuadra en la zona sur y oeste de la provincia de Salamanca que limita con Portugal, ya que forma parte de los proyectos de elaboración de los Mapas de Vertido de Aguas Residuales y su afección a las aguas de los ríos en los puntos de vertido en varios emplazamientos de la Provincia de Salamanca. Estos proyectos forman parte de un Proyecto más general de Cooperación Transfronteriza INTERREG “0408_NORTE_RISCOS_II_2_P” entre España y Portugal. Así como de un proyecto suscrito entre el CIDTA de la Universidad de Salamanca y la Mancomunidad de la Ruta de la Plata con el nombre de “Propuesta de Actuación para la Implementación de sistemas de depuración de bajo coste en los municipios de la Mancomunidad de la Ruta de la Plata” (art. 83 LJL4).

IV.1.1 Territorio Abarcado

En la provincia de Salamanca existen 3 cuencas fluviales, dos pertenecientes a la cuenca hidrográfica del Duero, la cuenca fluvial del Tormes y la cuenca fluvial del Águeda y una cuenca perteneciente a la Confederación Hidrográfica del Tajo, la cuenca fluvial del Alagón. La cuenca fluvial del Tormes, no se contempla en el presente estudio por haber sido ampliamente investigada y por tener vertidos de grandes municipios como la ciudad de Salamanca. Entre estas investigaciones están las realizadas por el autor de esta Tesis (García-Prieto, 2012).

VI.1.1.1 Cuenca del Río Alagón

La Cuenca del Alagón, correspondiente a la Confederación Hidrográfica del Tajo, se ha limitado en el presente trabajo desde casi su nacimiento hasta su entrada en la provincia de Cáceres, incluyendo también el estudio de sus afluentes: Francia, Cuerpo de Hombre y Sangusin. La mayor importancia de este río además de ser uno de los afluentes más largos del río Tajo es que sus aguas son embalsadas en tres pantanos, todos ellos en la provincia de Cáceres: Gabriel y Galán, el de mayor capacidad y cuyo finalidad es embalsar y regular el caudal del río, además de generar electricidad (110 MW) y el

pantano del Pontón, en Guijo de Granadilla, cuya finalidad es generar electricidad (52 MW) y el embalse de Baños, que abastece a Valdelamatanza, municipio de la cuenca del Alagón estudiado en esta memoria.

Las características de esta cuenca se recogen en el siguiente cuadro:

Cuenca Alagón	Río ÁLAGON	<p>Longitud (km): 205</p> <p>Cuenca (km²): 4405</p> <p>Nacimiento: Frades de la Sierra (Salamanca)</p> <p>Desembocadura: Río Tajo. T.M. de Alcántara (Cáceres).</p> <p>Aportación media (hm³/año): 1996</p> <p>Aportación específica (hm³/km²/año): 0,45</p> <p>Afluentes: Quilamas, Francia, Batuecas, Ladrillar, Hurdano, Río de los Ángeles, Palomero, Árrago, Sangusín, Cuerpo de Hombre, Ambroz y Jerte</p>
	Afluente FRANCIA	<p>Longitud (km): 25</p> <p>Cuenca (km²): 125</p> <p>Nacimiento: La Peña de Francia (Sierra de Francia)</p> <p>Desembocadura: Río Alagón</p> <p>Aportación media (hm³/año): 76</p> <p>Aportación específica (hm³/km²/año): 0,61</p> <p>Afluentes: Arromilano y el Arroyo de San Benito</p>
	Afluente CUERPO DE HOMBRE	<p>Longitud (km): 50</p> <p>Cuenca (km²): 239</p> <p>Nacimiento: Hoya de Moros (sierra de Béjar)</p> <p>Desembocadura: Río Alagón.</p> <p>Aportación media (hm³/año): 85</p> <p>Aportación específica (hm³/km²/año): 0,36</p> <p>Afluentes: Río Riofrio, Regato de Carrabias y Regato Fresnedas</p>

	Afluente SANGUSIN	Longitud (km): 32 Cuenca (km²): 211 Nacimiento: Fuentes de Béjar Desembocadura: Río Alagón Aportación media (hm³/año): 27 Aportación específica (hm³/km²/año): 0,13 Afluentes: -
--	------------------------------------	---

IV.1.1.2 Cuenca del Río Águeda

En cuanto a la Confederación Hidrográfica del Duero, se ha estudiado la calidad de las aguas superficiales correspondientes a la cuenca fluvial del Águeda. Esta cuenca comprende en especial los ríos Águeda y Huebra, que a su vez tiene este último como afluentes al río Camaces y el río Yeltes.

Las características de esta cuenca se recogen en los siguientes cuadros:

Cuenca Águeda	Río ÁGUEDA	Longitud (km): 140,85 Cuenca (km²): 2.660 Nacimiento: Manantial Puente de los Llanos, entre los cerros Las Mesas y Peñas Gordas. T.M. de Navasfrías (Salamanca). Desembocadura: M.I. del río Duero. T.M. de La Fregeneda (Salamanca). Cruza la frontera. Aportación media (hm³/año): 608,7 Aportación específica (hm³/km²/año): 0,23 Afluentes: Badillo (M.D.)
--------------------------------	-----------------------------	---

Cuenca Águeda	Río HUEBRA	<p>Longitud (km): 133,68</p> <p>Cuenca (km²): 2.808</p> <p>Nacimiento: Peña de Francia. T.M. de Sequeros (Salamanca).</p> <p>Desembocadura: M.I. del río Duero. Saucelle. TT.MM. Hinojosa de Duero y Saucelle (Salamanca).</p> <p>Aportación media (hm³/año): 258,7</p> <p>Aportación específica (hm³/km²/año): 0,09</p> <p>Afluentes: Camaces y Yeltes (M.I.)</p>
	Afluente YELTES	<p>Longitud (km): 72,51</p> <p>Cuenca (km²): 977</p> <p>Nacimiento: La Barranca, junto a la Peña de Francia. T.M. de El Cabaco (Salamanca).</p> <p>Desembocadura: M.I. del río Huebra. TT.MM. de Bogajo y Yecla de Yeltes (Salamanca).</p> <p>Aportación media (hm³/año): 88,8</p> <p>Aportación específica (hm³/km²/año): 0,09</p> <p>Afluentes: -</p>
	Afluente CAMACES	<p>Longitud (km): 48,19</p> <p>Cuenca (km²): 276</p> <p>Nacimiento: Laguna de Cervera. T.M. de Olmedo de Camaces (Salamanca).</p> <p>Desembocadura: M.I. del río Huebra. Saucelle. TT.MM. Hinojosa de Duero y Camaces (Salamanca).</p> <p>Aportación media (hm³/año): 23,1</p> <p>Aportación específica (hm³/km²/año): 0,08</p> <p>Afluentes: -</p>

IV.1.1.3 Zonas de Protección de las cuencas fluviales estudiadas

El artículo 6 de la Directiva Marco del Agua obliga a los estados miembros a establecer un registro de aquellas zonas protegidas que por sus características merezcan una consideración especial. Entre estas zonas destacamos aquellas que sean de protección, por ser zonas de captación de aguas de consumo humano o zonas de especial protección de hábitats o especies (zonas de especial protección de aves (ZEPA), Zonas de protección de especies acuáticas, etc.), Lugares de Interés Comunitario (LIC), etc.

Las zonas de captación de agua para abastecimiento se designan con arreglo a lo dispuesto en el artículo 7 de la citada directiva, transpuesto al ordenamiento jurídico español mediante el artículo 99 bis del texto refundido de la Ley de Aguas: “Serán zonas protegidas aquellas zonas en las que se realiza una captación de agua destinada a consumo humano, siempre que proporcione un volumen medio de al menos 10 m³/diarios o abastezca a más de 50 personas, así como, en su caso, los perímetros de protección delimitados”.

a. Cuenca del Alagón

En el ámbito geográfico del río Alagón se encuentran un total de 8 zonas de estas características, 3 zonas de especial protección para aves (ZEPA) que atraviesan nuestra región geográfica de estudio, y tienen una extensión de 21,47 km², con la consideración de zonas muy vulnerables y 5 zonas LIC.

Existen también varias tomas de aguas para consumo humano dentro de la zona de estudio, correspondientes a varios municipios.

En el mapa de la figura 4.1, se muestran estas zonas de especial protección, así como las tomas de agua para abastecimiento humano:

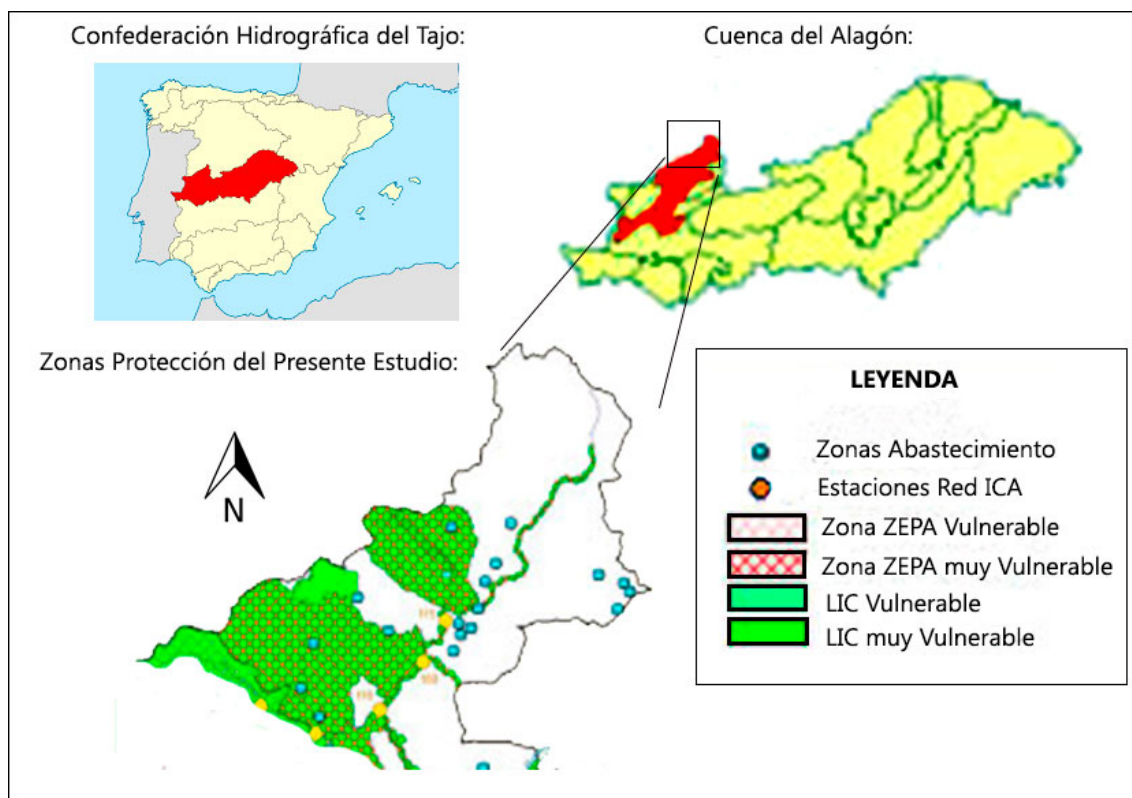


Figura 4.1. Zonas de Protección de la zona de estudio de la Cuenca del Alagón

b. Cuenca del Águeda

La Cuenca del Águeda, englobada dentro de la Confederación Hidrográfica del Duero, corresponde al río Águeda y al río Huebra, en este último se han tratado sus afluentes independientemente (Camaces y Yeltes).

Dentro de nuestro ámbito de estudio hay declaradas varias zonas como “zonas sensibles”. Son zonas declaradas sensibles en aplicación de la Directiva 91/271, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. El marco normativo para su designación al nivel nacional lo constituyen el RDL 11/1995, por el que se establecen las Normas Aplicables al Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas (BOE nº312, de 30-12-1995) y el RD 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas (BOE nº77, de 29-03-1996).

En la figura 4.2 se muestran las zonas sensibles dentro de nuestra área de estudio, destacando que en el río Águeda, en cuanto a los vertidos de las aguas residuales de sus principales municipios, están declaradas como zonas sensibles, y por lo tanto es de aplicación los límites en cuanto a nutrientes (nitrógeno y fósforo). Estas zonas sensibles se regulan en el anexo I redactado por R.D. 2116/1998, 2 octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. También se muestran en la Figura 4.2 las zonas de protección para aguas de abastecimiento, en la cual se muestran los dos ríos estudiados y sus afluentes:

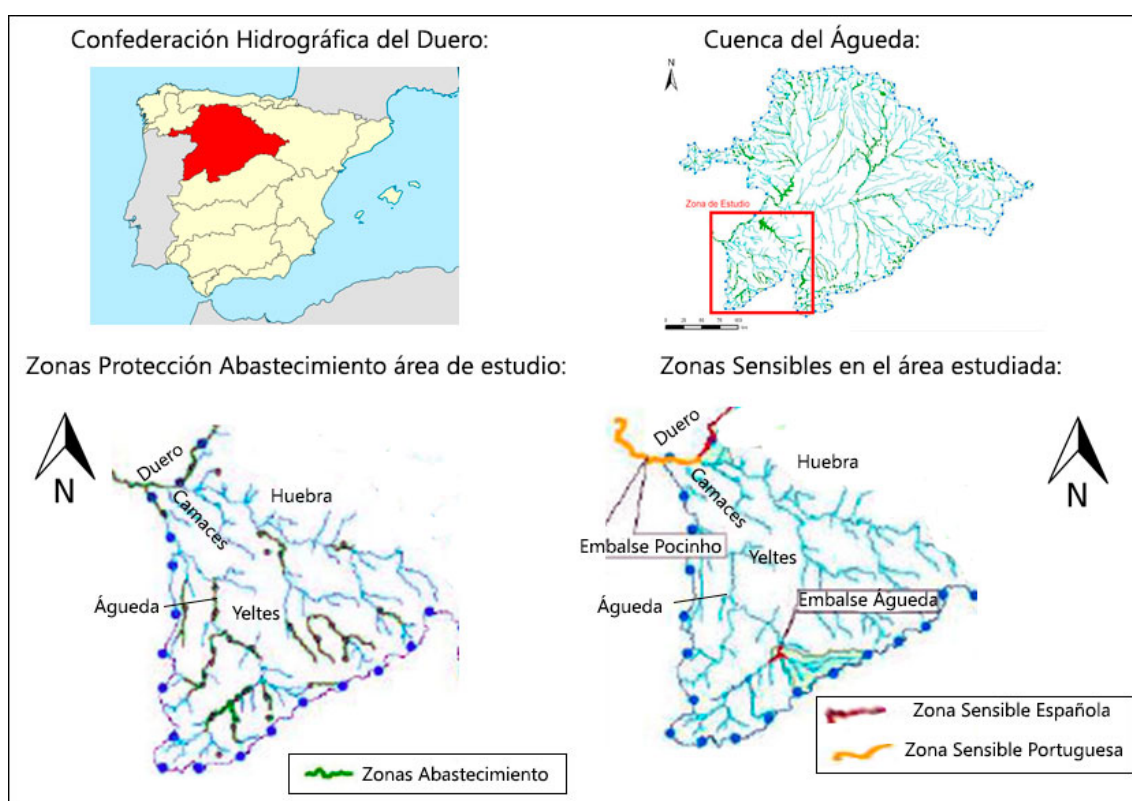


Figura 4.2. Zonas de Sensibles y de Captación de la Cuenca del Águeda

Destacar que en nuestra área de estudio se encuentran numerosas zonas de protección de hábitats y especies. Son aquellas zonas en las que el mantenimiento o mejora del estado del agua constituya un factor importante de su protección, incluidos los Lugares de Importancia Comunitaria (LIC) (Directiva 92/43), las Zonas de Especial Protección para las Aves (ZEPA) (Directiva 2009/147/CE) y las Zonas Especiales de Conservación

integrados en la Red Natura 2000 (Directiva 92/43). El marco normativo para la protección de estas zonas al nivel nacional está constituido por la Ley 42/2007, de 13 de diciembre, del Patrimonio y de la Biodiversidad. Las riberas de los ríos Águeda, Huebra y Yeltes se encuentran dentro de estas zonas de especial protección de especies.

Finalmente hay que citar la Directiva 2006/44/CE del Consejo de Europa, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces. Esta Directiva sustituye y codifica la Directiva 78/659 y sus modificaciones, que es incorporada al régimen jurídico español mediante el RD 907/2007 (Reglamento de Planificación Hidrológica), determinando que los estados miembros deben declarar las aguas salmonícolas y ciprínícolas y establecer programas de protección para alcanzar los objetivos fijados para estas aguas. Destaca que dentro de la zona de estudio se encuentran 3 tramos como zonas de especial protección piscícola. Estas zonas protegidas por especies acuáticas económicamente significativas, en especial zonas ciprínícolas comprenden 116,17 km de masa de agua de río a proteger, en la demarcación de los ríos Águeda, Yeltes y Huebra. La figura 4.3 muestra las áreas citadas:

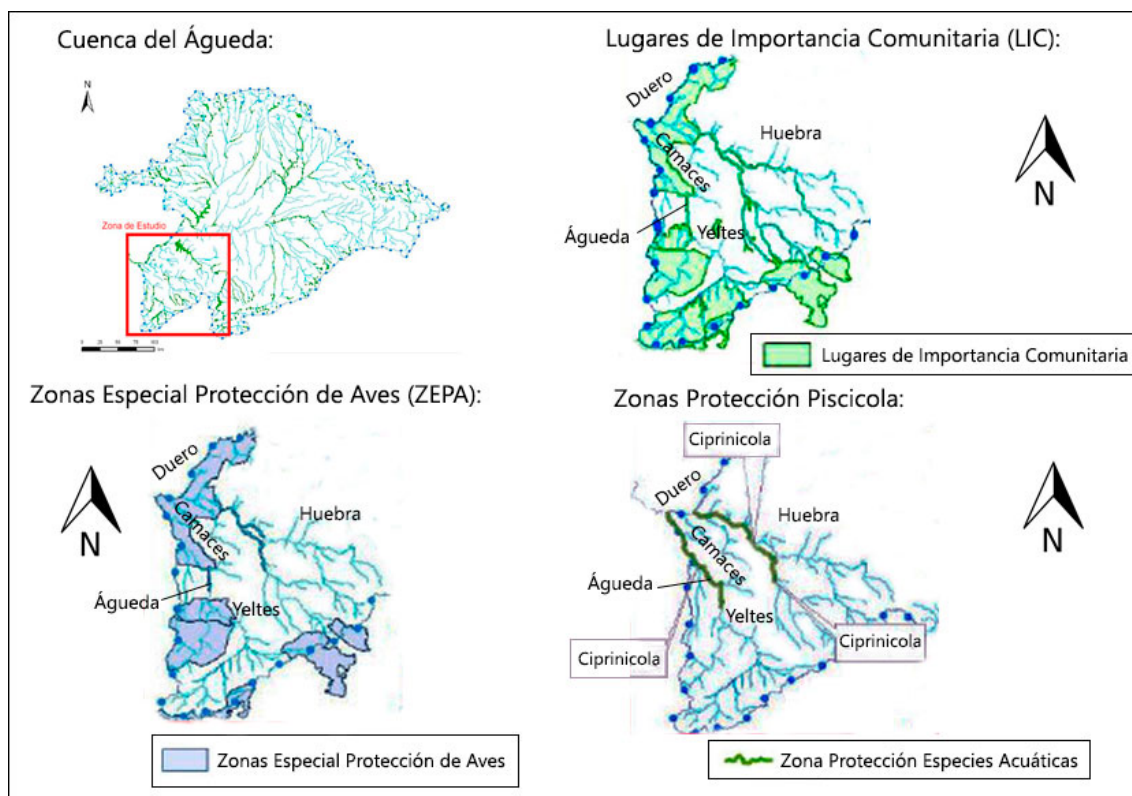


Figura 4.3. Zonas de Protección de especies y hábitat de la Cuenca del Águeda

Por otra parte, cabe destacar que, aunque no sean zonas de especial protección relacionadas con el medio hídrico, en la zona de estudio hay zonas de especial interés geológico (geosites) como son los Arribes del Duero o las Reservas de la Biosfera como la Sierra de Béjar y Francia.

IV.1.2 Ámbito temporal abarcado

El presente estudio se ha llevado a cabo durante los años 2015 y 2017. Así mismo, dentro de los años estudiados se han investigado 2 periodos estacionales, de Mayo a Septiembre, considerado como verano (verano 2015 y verano 2017) y de Noviembre a Marzo como invierno (Invierno 2017).

El primer periodo de estudio corresponde al año hidrológico 2014 – 2015, que comienza el 1 de octubre de 2014 y terminan el 1 de septiembre de 2015, y que se ha considerado un año hidrológico algo más seco de lo normal. Por su parte el segundo periodo correspondiente al año 2017 (años hidrológicos 2016-2017 y 2017-2018) registró una pluviometría muy inferior a la normal, habiendo sido considerado como muy seco.

Durante los meses de verano del año 2015 llovió más de lo normal en el cuadrante nordeste peninsular, zona de Castilla y León, registrándose durante varios días de la semana anterior a la toma de muestras de este trabajo precipitaciones en la zona de estudio de 6 L/m² en la estación meteorológica de Saelices el Chico (Salamanca), por lo que en este trabajo se denominará a este periodo como “verano húmedo”.

En la provincia de Salamanca se registra normalmente una precipitación media anual de 372 L/m², pero durante el año hidrológico 2016-2017 la estación de Matacán registró una media anual de 299,8 L/m². Este verano se considera en este estudio como “verano seco”. Además, los meses de octubre y noviembre de 2017, fueron meses especialmente secos, en octubre solo llovió una media de 3,3 L/m² mientras que la media de ese mes en un año normal es de 46 L/m² y en noviembre la precipitación fue de 29,6 L/m² frente a una media de 42 L/m², por lo que este periodo del año 2017 se considera como “invierno seco”.

En cuanto a los caudales de los ríos, estos han disminuido entre el periodo húmedo y el periodo seco, especialmente el río Huebra, (ver apéndice 1). En el río Águeda se ha mantenido mejor el caudal debido a que es un río regulado en cabecera por un embalse (embalse de Irueña) mientras que el río Huebra y el río Alagón en su zona de estudio son ríos no regulados por embalses y están sometidos a una mayor variabilidad.

Las condiciones extremas de octubre a noviembre del año 2017, llevó a la Confederación del Duero a declarar en noviembre de 2017 el estado de alerta por sequía en la cuenca del Águeda y a la Confederación del Tajo a declarar la cuenca del Alagón en estado de prealerta.

Por todo lo expuesto anteriormente, tanto por abarcar lugares de especial riqueza ambiental y presentar zonas sensibles a los vertidos de las aguas residuales urbanas de pequeños municipios, como por la época fuerte de sequía en la que se ha realizado la presente investigación, nuestro estudio cobra especial importancia para poner de manifiesto la necesidad de la depuración de los vertidos de pequeños municipios y su afección sobre las aguas fluviales.

IV.2 Estudio Estadístico de las variables que caracterizan las aguas en las cuencas fluviales estudiadas

Una vez medidos todas las variables que caracterizan las aguas, de acuerdo a lo indicado en el apartado anterior respecto al ámbito territorial y temporal de este estudio, se procedió a realizar un estudio exhaustivo de los valores que toman las variables en los distintos puntos de muestreo.

IV.2.1 Estadística Descriptiva de las variables analizadas

En primer lugar se procedió a la exploración de los valores de las variables en cada una de las cuencas fluviales en las distintas estaciones estudiadas. Se calcularon los valores de la media, varianza, desviación estándar, coeficiente de variación y sus límites de confianza al 95 %. Estos valores se recogen en las tablas A1-1 a A1-9 del apéndice.

Para esta exploración descriptiva se eligieron los tres ríos principales: el río Alagón en la cuenca del Alagón y los ríos Huebra y Águeda en la cuenca del Águeda, con el fin de comparar los tres ríos entre sí, así como la comparación de dichos ríos en conjunto respecto a las estaciones estudiadas.

Se decidió separar las variables en fisicoquímicas y ecológicas, ya que se aprecian grandes diferencias entre ellas. En primer lugar, se comparan los tres ríos en cuanto a sus variables fisicoquímicas y ecológicas durante los distintos periodos estacionales investigados. Los resultados se han representado en forma de diagramas de barras que aparecen recogidos en la figura 4.4. Para que las barras fueran coherentes para las distintas variables, se expresaron todas las variables en unidades que proporcionaran valores semejantes ya que sus valores originales eran tan diferentes que hubieran dificultado su análisis.

Como se puede observar en la figura 4.4, las variables fisicoquímicas y ecológicas se mantienen en rangos semejantes para los ríos estudiados en el mismo periodo estacional, habiendo una mayor variación en el río Huebra por ser menos caudaloso. Se observa una gran diferencia en las variables ecológicas en los tres ríos estudiados en

diferentes periodos estacionales, mientras que esa diferencia no es tan apreciable para las variables fisicoquímicas.

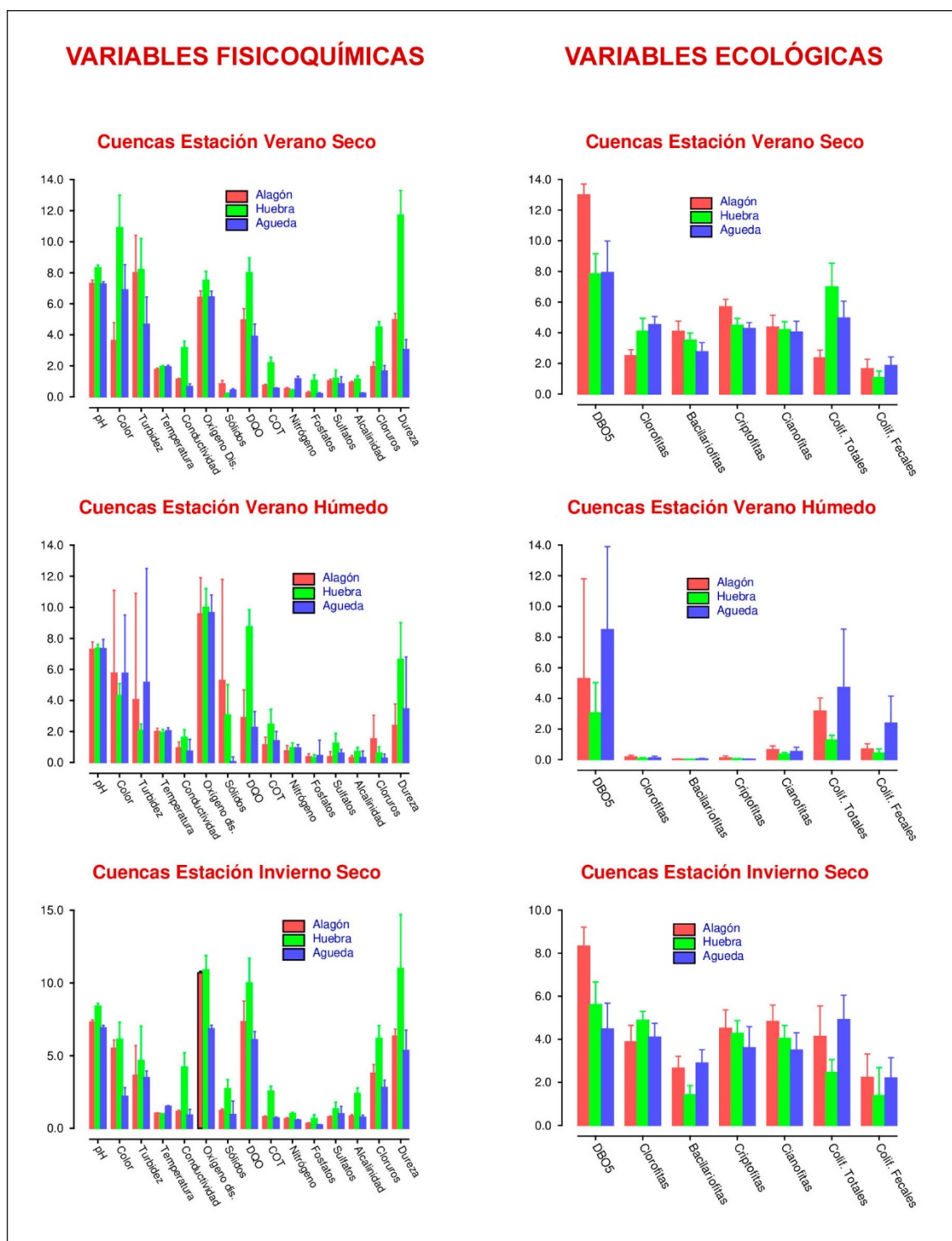


Figura 4.4. Estudio comparativo de los 3 ríos estudiados en los mismos periodos estacionales.

Las barras de error se refieren a los niveles respectivos de confianza al 95 %.

En segundo lugar se analizaron las variables fisicoquímicas y ecológicas de cada uno de los 3 ríos estudiados respecto a los periodos estacionales (verano húmedo, verano seco e invierno seco). Los resultados se muestran en el diagrama de barras de la figura 4.5.

Para las variables fisicoquímicas se aprecian valores más altos de conductividad, alcalinidad, dureza y materia orgánica (DQO) en el río menos caudaloso, río Huebra, frente a los otros dos ríos estudiados. Las variables fisicoquímicas de los otros dos ríos se mantienen en rangos similares, aunque ligeramente superior en el Alagón frente al Águeda, ya que el caudal del Alagón es superior.

Las variables fisicoquímicas han sido propuestas tradicionalmente por diferentes autores (De Zwart y Trivedi, 1995; Ramirez and Viña, 1997) como índices de contaminación o mineralización del agua, por lo que indica que, cuanto menor es el caudal del río mayor es su contaminación, en especial en los periodos secos frente a los húmedos.

Observando la figura 4.5, se aprecia que en los tres ríos en el período húmedo (Verano Húmedo) el nivel de fitoplancton (3 grupos de algas diferentes: clorofitas, bacilariofitas y ciptofitas y las cianofitas o cianobacterias), en especial el nivel de las cianofitas, es muy bajo. Por el contrario, en los periodos de sequía (verano e invierno Seco) su crecimiento es exponencial, y hay que tener en cuenta el potencial efecto para la salud por la producción de hepatóxicos generados por la degradación de estas algas, como son las microcistinas.

El fitoplancton es uno de los cinco grupos sugeridos por la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) para la evaluación del estado ecológico de las aguas. Muchos de los elementos de calidad utilizados para evaluar el estado ecológico se han utilizado también tradicionalmente para evaluar la eutrofización, en particular las "condiciones de nutrientes", así como la composición, la abundancia y la biomasa. De esta forma, los resultados obtenidos nos aproximan a la comprensión global del potencial impacto del cambio climático en el estado ecológico de las aguas en el área estudiada.

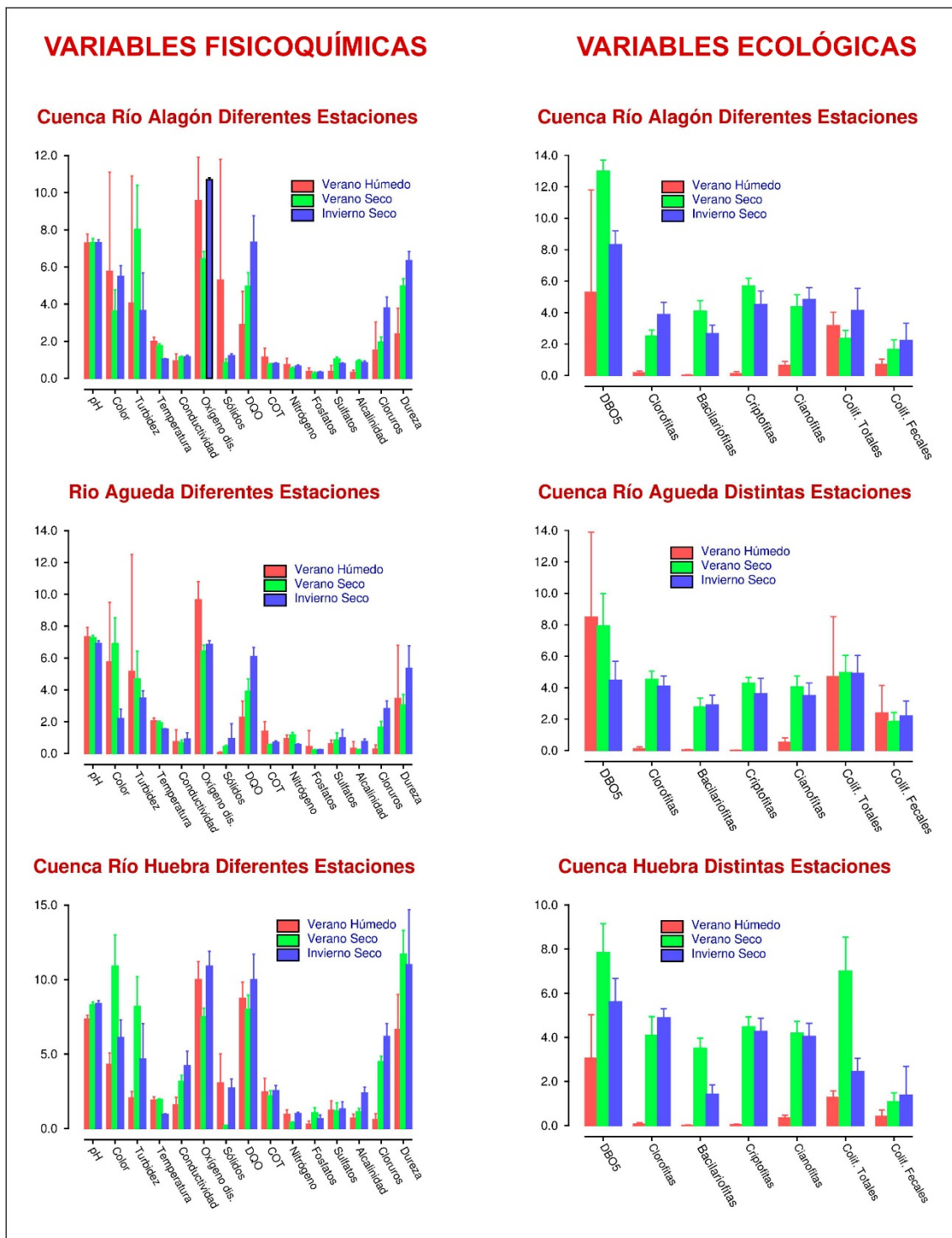


Figura 4.5. Estudio comparativo de los diferentes periodos estacionales en los 3 ríos estudiados. Las barras de error se refieren a los respectivos niveles de confianza al 95 %.

En este aspecto del contenido del fitoplancton en aguas, el autor de esta Tesis Doctoral ha llevado a cabo diferentes estudios durante las últimas décadas sobre la influencia de las sequías hidrológicas sobre la calidad tanto química como ecológica del río Tormes. El impacto de la sequía sobre el estado ecológico y químico de las aguas superficiales y subterráneas del río Tormes (cuenca del Duero) fue estudiado para evaluar la evolución de la calidad del río a su paso por la ciudad de Salamanca (García Prieto, 2012). La elección del río Tormes en el mencionado trabajo, se debió a que es un río regulado por un embalse de cabecera y con muy poca influencia antropogénica, en especial del sector industrial. Al ser un río regulado, le permite mantener su caudal durante los periodos de verano, especialmente, en periodos de sequía, de manera que los efectos de la sequía se acusan sobre todo en la capacidad de almacenamiento del embalse, así como en la calidad dentro del embalse, marcada en especial por la concentración de nutrientes (eutrofización del embalse). En la figura 4.6 se muestra la evolución observada en dicho trabajo para el fitoplancton en el río Tormes durante el periodo seco 2005-2006 frente al periodo húmedo 2000 -2001. Este comportamiento es semejante al encontrado en los 3 ríos de las 2 cuencas fluviales estudiadas en la presente memoria (Figura 4.5). Así mismo, se detectó una baja variabilidad de las variables fisicoquímicas entre el periodo húmedo y seco en ambos estudios.

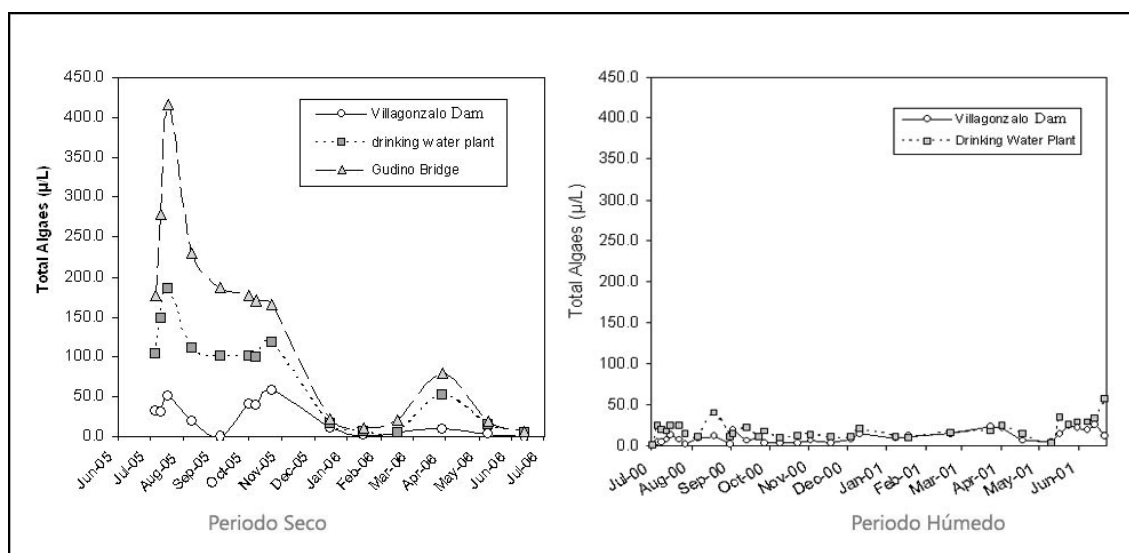


Figura 4.6. Concentración de fitoplancton en los tres puntos de muestreo durante el período de sequía (2005-2006) y en los dos puntos de muestreo durante el período húmedo de referencia (2000-2001) (García Prieto, 2012).

IV.2.2 Correlaciones entre variables y su significado

Con el fin de analizar las posibles asociaciones entre las variables se realizó un estudio de correlaciones de Pearson entre variables, ya que esa información siempre aporta una luz nueva a la hora de interpretar las conexiones de unas variables con otras. De nuevo, se analizaron las correlaciones entre las variables fisicoquímicas por un lado y las ecológicas por otro.

Mediante la utilización del módulo de correlación del paquete estadístico SIMFIT, se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson “r” de todas las variables entre sí, así como sus respectivos valores de significancia “p” de dos colas. Estos valores se han recogido en las tablas A1-10 a A1-18 del apéndice. Como es sabido, un signo positivo en “r” significa asociación directa y un signo negativo asociación inversa. Por su parte, el valor de “p” indica la significancia de la correlación entre dos variables, si $p > 0,05$ se asume una independencia entre las dos variables y si $p < 0,05$ se concluye que las dos están relacionadas a un nivel de significancia del 95% (del 99% si $p < 0,01$). En las tablas del apéndice pueden apreciarse la existencia de combinaciones de variables que están correlacionadas entre sí, todas las combinaciones marcadas en negrita y con fondo verde corresponden a valores de $p < 0,05$ (95 % de significancia)

Inicialmente se observa que hay un mayor número de correlaciones significativas entre las variables de los periodos secos del año 2017, debido a que existen más réplicas de datos y menores caudales en los ríos estudiados que en el periodo húmedo del año 2015.

Como era de esperar, se observan buenas correlaciones, en la mayoría de los ríos y estaciones, entre variables que teóricamente deben estar correlacionadas, como son por ejemplo la asociación positiva entre el color y la turbidez, así como la correlación de la conductividad con diferentes aniones y cationes, ya que la conductividad mide la facilidad de paso de la corriente eléctrica a través de una disolución iónica y por tanto es proporcional a la concentración de iones que hay en disolución. Así mismo, existen unas correlaciones significativas entre la alcalinidad, la dureza y el pH, ya que la alcalinidad es la capacidad del agua para neutralizar ácidos o aceptar protones, generalmente expresado en forma de las especies químicas alcalinas presentes como

carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. La dureza es la concentración de todos los cationes metálicos no alcalinos presentes (iones de calcio, estroncio, bario y magnesio en forma de carbonatos o bicarbonatos) y el pH de un agua se debe sobre todo al equilibrio carbónico. Por tanto es coherente observar correlaciones positivas.

Entre las variables con mayor interés, de acuerdo a lo indicado en el estudio descriptivo inicial, está el fitoplancton. El fitoplancton se considera un organismo indicador de la calidad de los ecosistemas acuáticos, ya que responde rápidamente a los cambios ambientales y fisicoquímicos del agua, debido a que tiene ciclos de vida muy cortos (horas o días). El fitoplancton depende también de otros múltiples factores que generan variaciones en los cuerpos de agua, como las alteraciones de caudal y la luz solar, por lo que el fitoplancton actúa como un excelente bioindicador de las diferentes condiciones estacionales estudiadas en el presente trabajo. Además, el fitoplancton es un buen indicador del estado trófico (nutrientes) y sapróbico (materia orgánica) del agua, porque altas concentraciones de nutrientes (nitrógeno y fósforo) y materia orgánica suelen venir asociadas a altas concentraciones de fitoplancton (Wetzel, 2001; Reynolds, 2002; Conley *et al.*, 2009).

Otros factores que afectan a la población fitoplanctónica además de los factores indicados anteriormente, son la hidrodinámica e hidromorfología de los ríos (Hallegraeff, 1993), así como las condiciones bióticas (competencia, depredadores, etc.) (Hutchinson, 1961).

Para analizar estas posibles dependencias se analizan a continuación las correlaciones entre el fitoplancton y las variables fisicoquímicas y ambientales de las que dependen: índices ambientales (fitoplancton-temperatura), índices tróficos (correlación fitoplancton-Nitrógeno total y correlación fitoplancton-fosfatos), índices sapróbicos (correlación fitoplancton-oxígeno disuelto y fitoplancton-materia orgánica), así como los índices bióticos (correlación fitoplancton-bacterias). Por motivos de brevedad, se recogen a continuación las correlaciones más significativas entre el fitoplancton y cada una de las variables consideradas.

Para cada par de variables, el programa representa las dos rectas de regresión: la de “y” sobre “x” y la de “x” sobre “y”, ya que la elección de los ejes es arbitraria y ninguna línea aislada sería representativa de la correlación. Cuando estas líneas casi se solapan indican la existencia de una fuerte correlación, mientras que cuando son perpendiculares indican ausencia total de correlación. A su vez muestra en la gráfica el valor del coeficiente de correlación (r) y su p-valor.

Las correlaciones se han llevado a cabo con valores de las variables estandarizadas, es decir transformadas restando a cada valor la media y dividiendo por la desviación estándar. Esto se ha hecho con el fin de normalizar las escalas de las representaciones gráficas para que todas fueran semejantes. Ha sido una estrategia gráfica ya que los valores de la “ r ” de Pearson y sus p-valores no se ven afectados por esta transformación y serían idénticos usando los valores originales.

IV.2.2.1 Correlaciones entre el fitoplancton y la temperatura

El fitoplancton depende de condiciones ambientales y climáticas como son la intensidad de la luz y la temperatura, ya que influyen sobre la velocidad de los procesos fotosintéticos (Sand-Jensen y Borum, 1991; Béchet, 2013) o el nivel de la lámina de agua superficial, ya que una baja velocidad de flujo y disminución del nivel del agua en los ríos produce un aumento del fitoplancton (Vis *et al.*, 2007)

Posiblemente la variable ambiental más importante es la temperatura del agua, por lo que se analizaron las correlaciones entre el fitoplancton y la temperatura en los diferentes ríos y estaciones. Los resultados se recogen en la figura 4.7. Para facilitar el análisis, las gráficas con marcos en verde señalan correlaciones más significativas y las gráficas con marcos en color rojo indican ausencia de correlación. También se ha considerado las condiciones ambientales y de caudal de los ríos en el momento del muestreo, por lo que las gráficas se han ordenado considerando un orden decreciente en el caudal a medida que se desciende y se desplaza uno hacia la derecha en la Figura 4.7. De esta forma, se sitúa en la esquina inferior derecha el río menos caudaloso y en la estación con menos caudal, y lo contrario en la esquina superior izquierda.

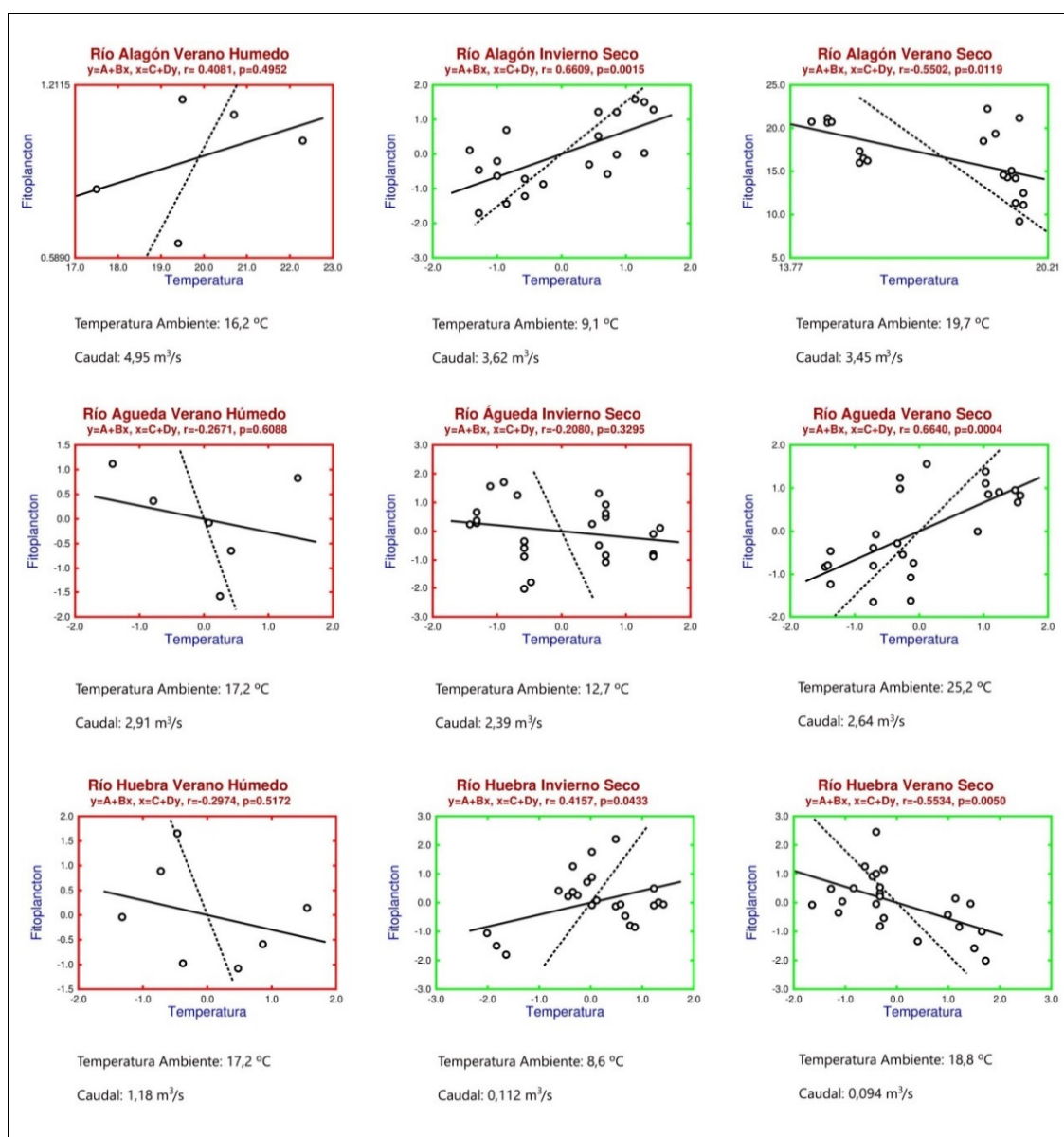


Figura 4.7. Correlaciones del fitoplancton con las variables ambientales analizadas. La línea continua se refiere a la regresión lineal de la y vs x , mientras que la línea discontinua es la regresión de x vs y . Cuanto más se superponen ambas líneas mayor es la correlación entre las variables, mientras que las líneas perpendiculares indican ausencia de correlación.

En la Figura 4.7 puede observarse que las correlaciones estadísticamente significativas (marcos verdes) se dan entre la temperatura y el crecimiento del fitoplancton durante el periodo seco, que a su vez corresponde con los periodos de menor caudal en los ríos regulados. Estas correlaciones son negativas para los ríos Alagón y Huebra en el caso del verano seco y positiva en el caso del invierno.

IV.2.2.2 Correlaciones entre el fitoplancton con las variables tróficas

Entre las variables tróficas más importantes destacan el nitrógeno total y el fósforo. Así, se analizaron las asociaciones entre el fitoplancton y estas dos variables tróficas para los tres ríos estudiados en el presente trabajo y las tres épocas estacionales que concurrieron durante el estudio.

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran las correlaciones significativas (marcos verdes) entre el fitoplancton y el nitrógeno y el fitoplancton y el fósforo respectivamente.

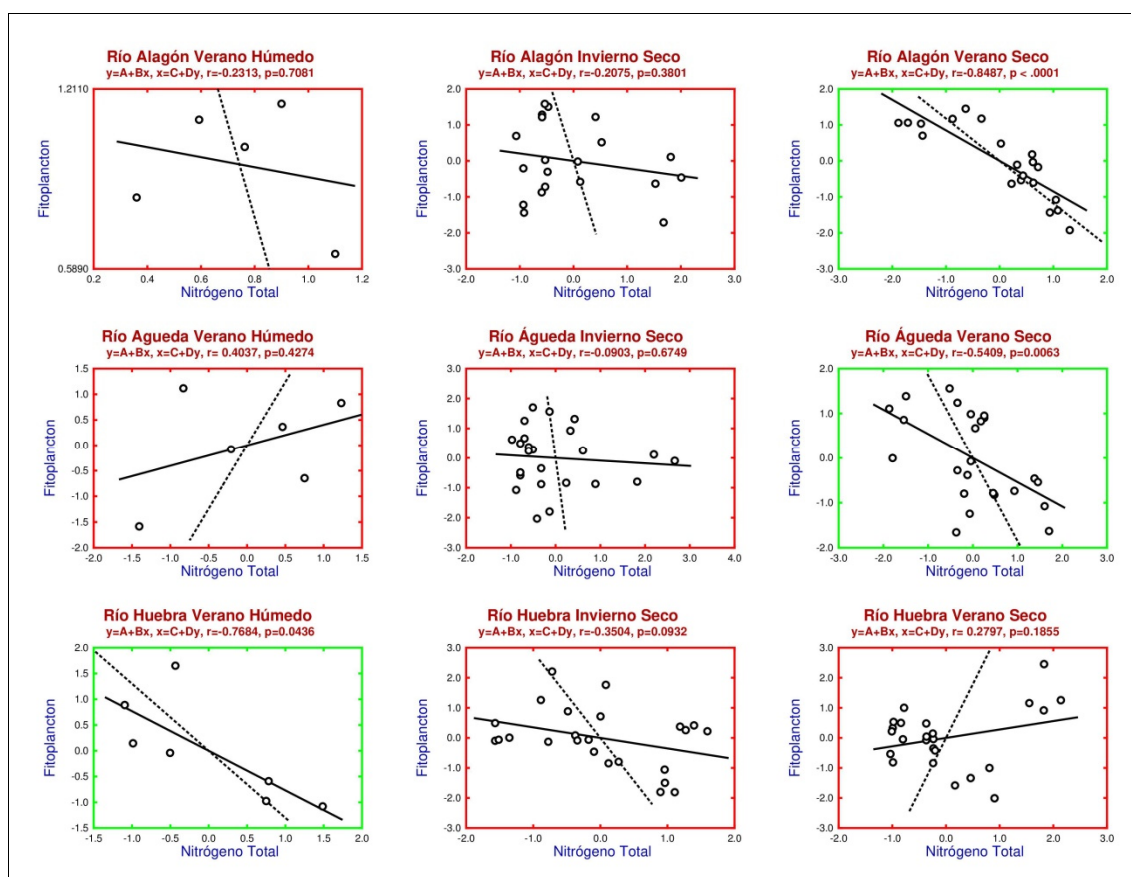


Figura 4.8. Correlaciones del fitoplancton con las variables tróficas (Nitrógeno) analizadas. La línea continua se refiere a la regresión lineal de la y vs x, mientras que la línea discontinua es la regresión de x vs y. Cuanto más se superponen ambas líneas mayor es la correlación entre las variables, mientras que las líneas perpendiculares indican ausencia de correlación.

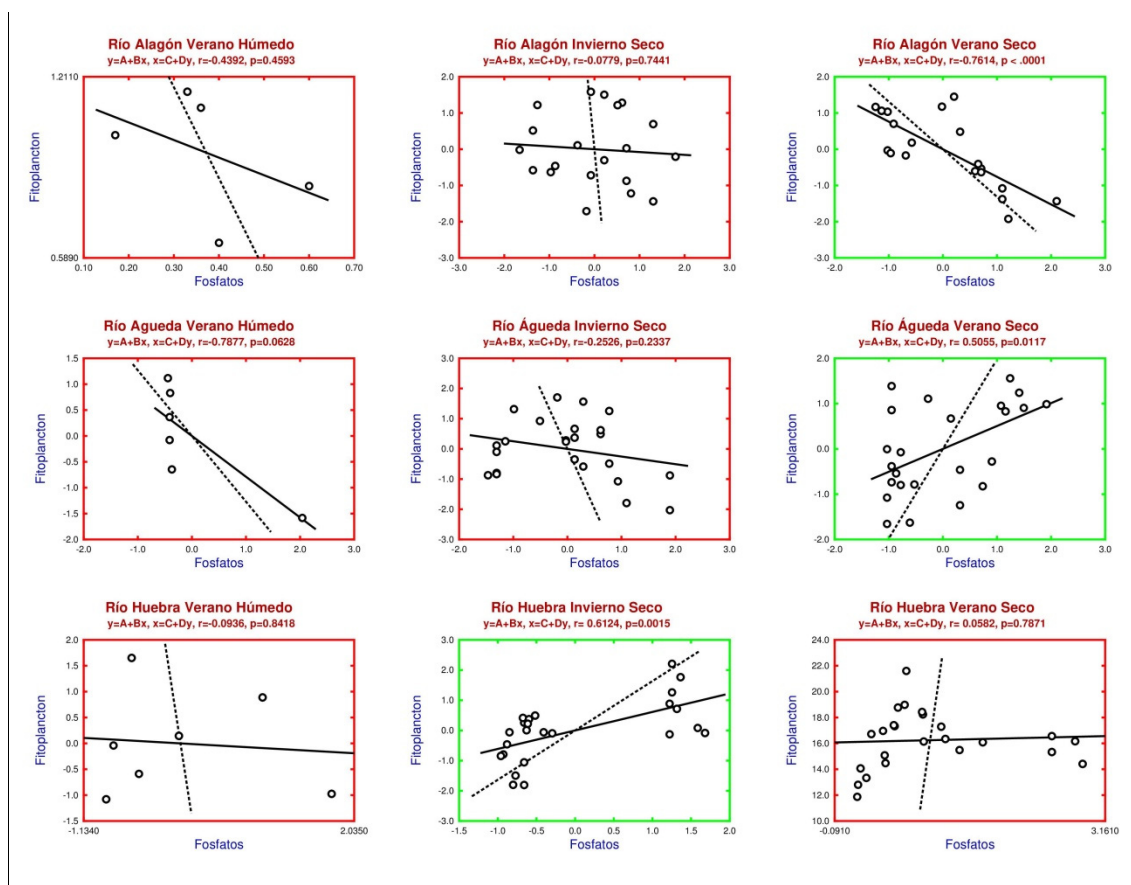


Figura 4.9. Correlaciones del fitoplancton con las variables tróficas (Fosfatos) analizadas. La línea continua se refiere a la regresión lineal de la y vs x , mientras que la línea discontinua es la regresión de x vs y . Cuanto más se superponen ambas líneas mayor es la correlación entre las variables, mientras que las líneas perpendiculares indican ausencia de correlación.

A la vista de estas figuras en los ríos con más caudal como son el Alagón y Águeda, no se observa una correlación significativa (marcos rojos) entre los nutrientes (nitrógeno y fósforo) y el fitoplancton durante los periodos de invierno seco y verano húmedo, que corresponden con los periodos estacionales de mayor caudal. En cambio se observa correlación significativa (marcos verdes) durante el periodo de verano seco en ambos ríos. El río Huebra, sin embargo se comportan de manera dispar no pudiéndose observar una correlación clara entre las variables en los distintos periodos estacionales. Las correlaciones entre el fitoplancton y el nitrógeno son negativas, lo que indica que el nitrógeno es consumido por el fitoplancton, de tal manera que un aumento del fitoplancton es seguido de una disminución de las especies de nitrógeno. La correlación del fósforo es negativa en el caso del río Alagón, y en cambio es positiva en los ríos Águeda y Huebra, que son los ríos menos caudalosos.

IV.2.2.3 Correlaciones entre el fitoplancton con las variables sapróbicas

VARIABLES como el oxígeno y el carbono orgánico son indicadores del crecimiento del fitoplancton. Varios investigadores han observado que en las aguas dulces, durante los períodos de bajo caudal, el crecimiento bacteriano generalmente está limitado por el carbono orgánico disuelto liberado por el fitoplancton. A su vez, las bacterias liberan nutrientes utilizables por las microalgas, por lo tanto las bacterias están estrictamente reguladas por el crecimiento del fitoplancton (Jansson *et al.*, 2000; Havens *et al.*, 2000).

Entre las variables sapróbicas se han elegido el oxígeno disuelto y el carbono orgánico total como variables representativas. Se analizaron las asociaciones entre el fitoplancton y estas dos variables sapróbicas que se han representado en las Figuras 4.10 y 4.11 respectivamente.

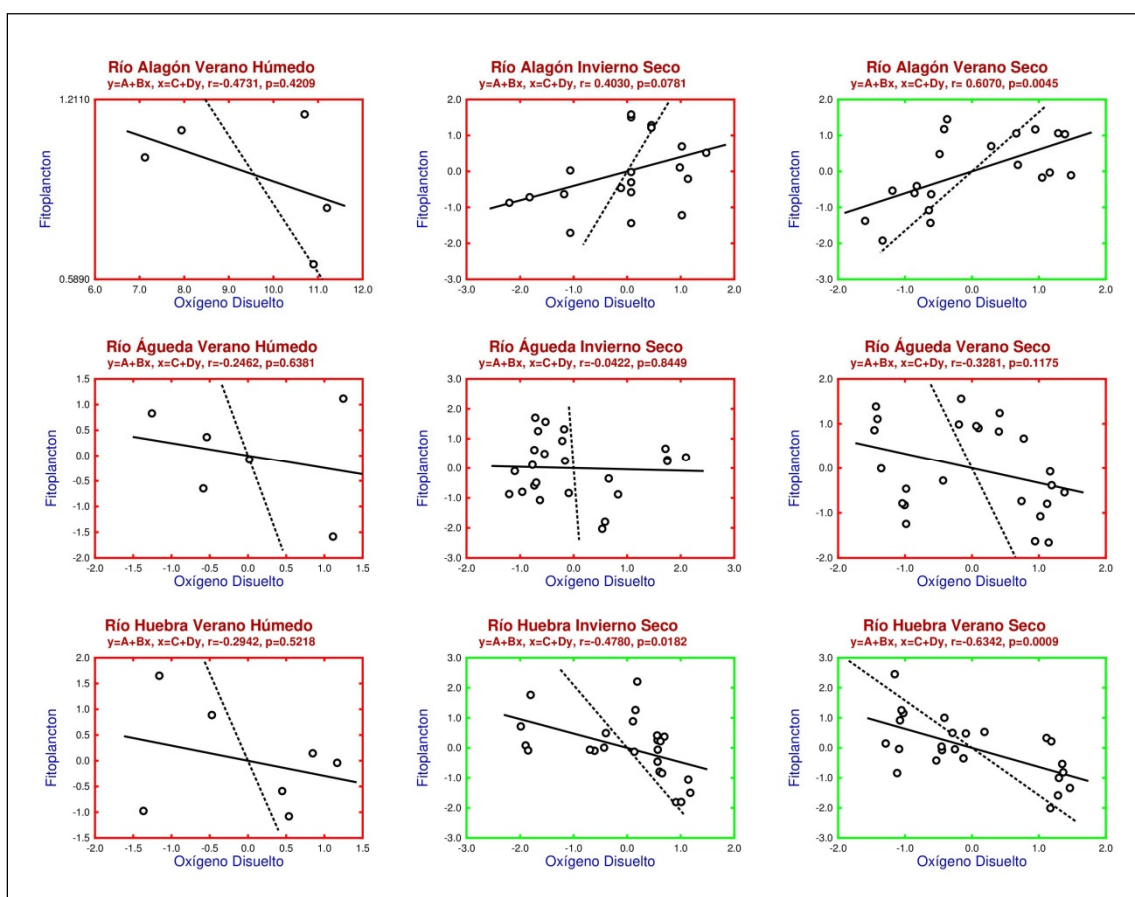


Figura 4.10. Correlaciones del fitoplancton con las variables sapróbicas (Oxígeno disuelto) analizadas. La línea continua se refiere a la regresión lineal de la y vs x, mientras que la línea discontinua es la regresión de x vs y.

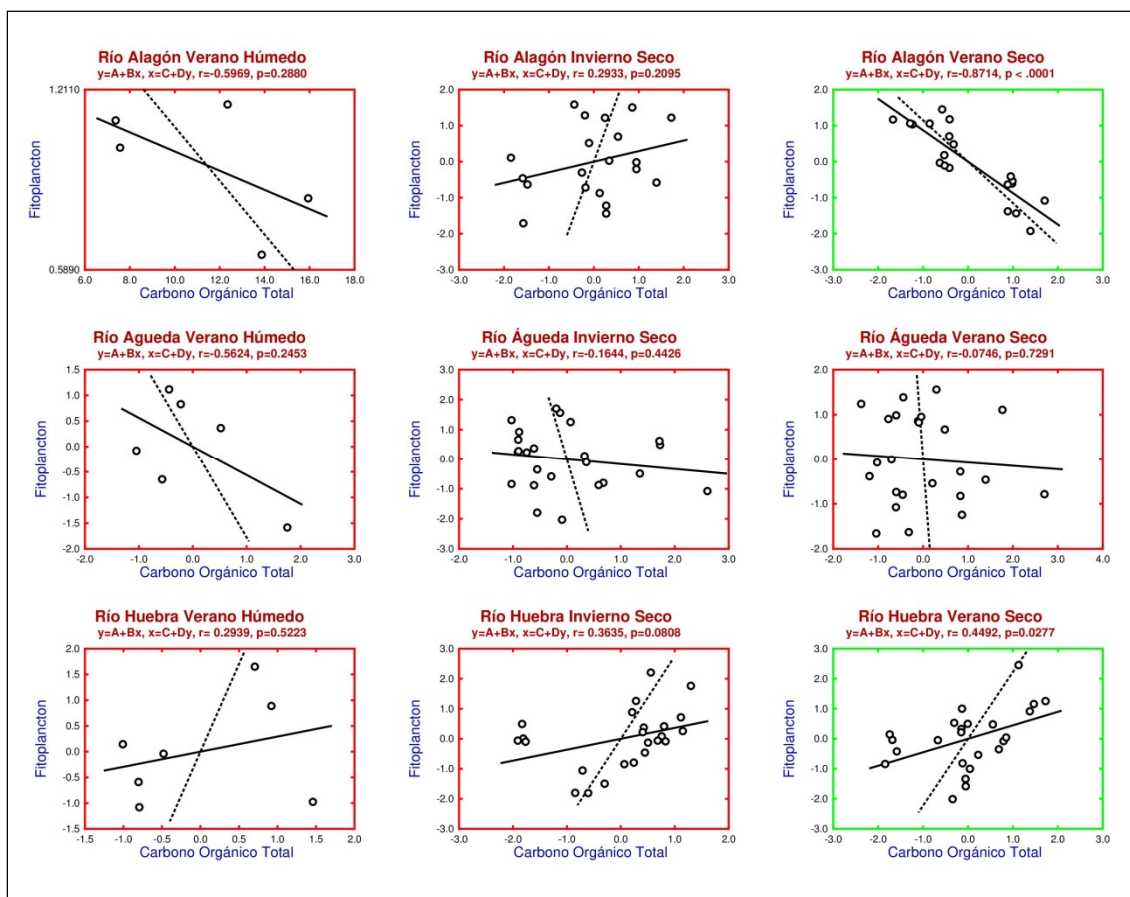


Figura 4.11. Correlaciones del fitoplancton con las variables sapróbicas (Carbono orgánico total). La línea continua se refiere a la regresión lineal de la y vs x, mientras que la línea discontinua es la regresión de x vs y.

Como se observa en las figuras, los ríos no regulados Huebra y Alagón muestran correlaciones significativas (marcos verdes) entre el oxígeno disuelto y el fitoplancton (Figura 4.10) y entre la concentración de materia orgánica y el fitoplancton (Figura 4.11) durante el periodo de verano seco, que corresponde con el periodo de menor caudal. Mientras que el río Águeda, único río regulado de los tres, en el mismo periodo no muestra correlación (marco rojo) tanto para la correlación oxígeno-fitoplancton como carbono orgánico-fitoplancton. Los tres ríos no muestran correlaciones en los periodos de mayor caudal que corresponden principalmente con el verano húmedo. Destacar que la correlación negativa entre el oxígeno disuelto y el fitoplancton para el río de menor caudal (río Huebra), mientras que para el río de mayor caudal (río Alagón) esta correlación es positiva. Luego podría pensar que aguas con un mayor tiempo de retención, muestran un mayor consumo de oxígeno por parte de las algas, frente a aguas con una mayor hidrodinámica.

IV.2.2.4 Correlaciones entre el fitoplancton con las variables bióticas

Como se ha indicado en el apartado anterior hay relaciones de simbiosis y/o competencia entre el bacterioplancton y el fitoplancton. Para el estudio de estas relaciones se han elegido como variables bióticas las bacterias coliformes totales, ya que estas bacterias son utilizadas generalmente como indicadores de contaminación antropogénica en las aguas superficiales. Se analizaron las asociaciones entre el fitoplancton y el bacterioplancton (coliformes totales) que se han representado en la Figura 4.12.

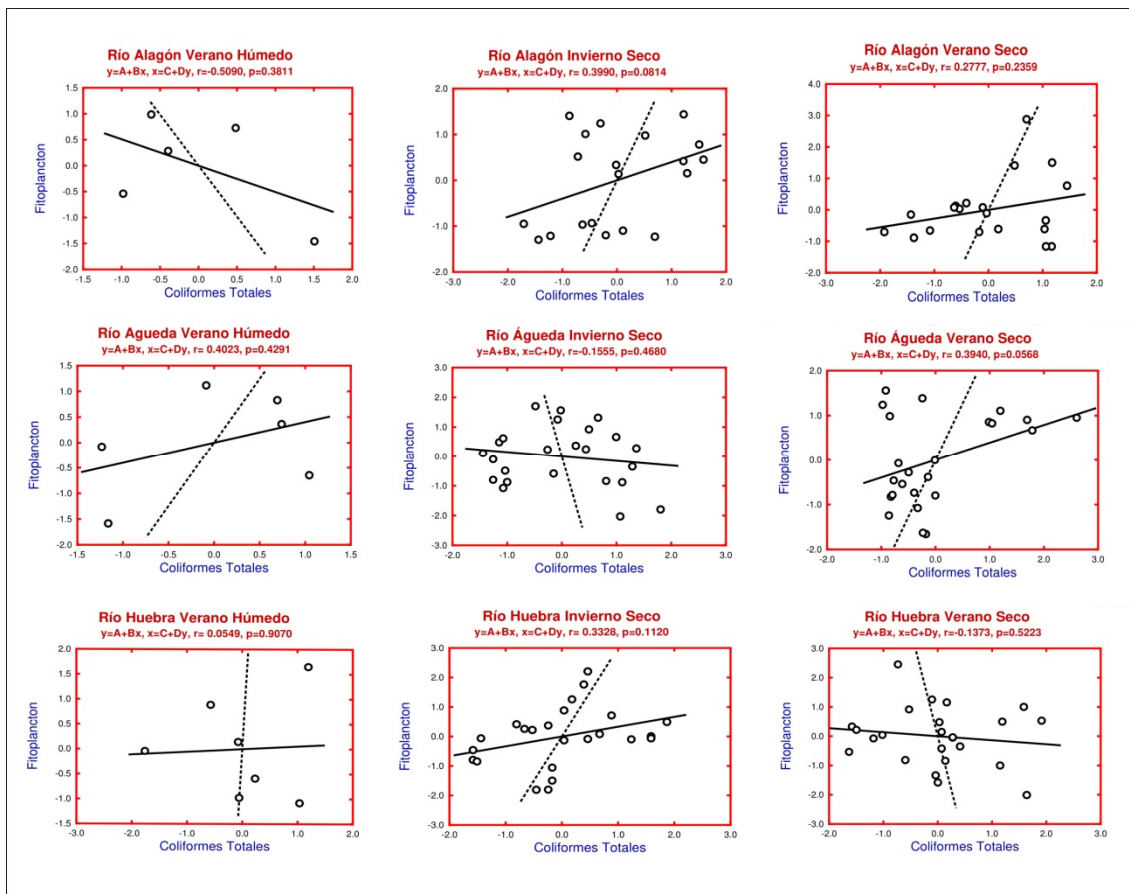


Figura 4.12. Correlaciones del fitoplancton con las variables bióticas (Bacterias Coliformes) Totales analizadas. La línea continua se refiere a la regresión lineal de la y vs x, mientras que la línea discontinua es la regresión de x vs y. Cuanto más se superponen ambas líneas mayor es la correlación entre las variables, mientras que las líneas perpendiculares indican ausencia de correlación.

Como se observa en la figura, la dependencia del fitoplancton con las bacterias coliformes totales no presenta correlación (marcos rojos) en los 3 ríos estudiados y en los diferentes periodos estacionales. Esta ausencia de correlación no nos permite discernir entre si hay competencia o simbiosis entre las bacterias y el fitoplancton, en especial en el Huebra y en Alagón, ríos no regulados con grandes diferencias de caudal. Así, en el periodo de verano seco en el caso del río Huebra, río con un caudal muy bajo, se ha visto que había correlación positiva del fitoplancton con el carbono orgánico y correlaciones negativas con los nutrientes (nitrógeno y fósforo) por lo que se podría pensar que puede haber competencia entre el fitoplancton y el bacterioplancton, consumiendo el fitoplancton los nutrientes y liberando carbono orgánico disuelto, frente al río Alagón, con mayor caudal, donde se observa el efecto contrario, es decir, correlaciones negativas con el carbono orgánico total y positivas con el fósforo.

Esto es consistente con investigaciones previas que indican que la aportación de fuentes de carbono a los ríos puede disminuir la dependencia bacteriana del carbono producido por el fitoplancton, lo que lleva a la competencia por el nitrógeno y el fósforo. Las bacterias han demostrado ser más eficaces que el fitoplancton debido a su mayor relación área superficial frente al volumen y su alta afinidad por el fósforo (Currie y Kalff, 1984; Jansson, 2006). Otros estudios también han demostrado que el aumento del carbono orgánico y las aportaciones de nutrientes por vertidos pueden conducir a cambios en la dinámica competitiva entre bacterias y fitoplancton, reduciendo la biomasa de fitoplancton y aumentando la abundancia bacteriana (Carney *et al.*, 2016).

En conjunto, las correlaciones observadas en los cuatro apartados anteriores parecen corroborar que las especies fitoplanctónicas respondieron tanto a los cambios ambientales como fisicoquímicos en los ríos de las cuencas estudiadas, dependiendo a su vez del periodo estacional y constatando que el fitoplancton es una excelente herramienta de la bioindicación en ecosistemas acuáticos. Además, la variabilidad espacio - temporal en la estructura de las comunidades de fitoplancton juega un papel importante en la estructura y función de los ecosistemas acuáticos (Brett y Goldman, 1996).

Así mismo, se comprueba que las variables ambientales (caudal y temperatura) son fundamentales y prevalecen en su relación con las variables fisicoquímicas para comprender la presencia y abundancia de fitoplancton en las cuencas estudiadas. De ahí, la importancia que tiene la existencia de una baja lámina de agua y sol abundante para un crecimiento exponencial del fitoplancton. Estudios como el de Humborg *et al.* en 1997, indican que los principales factores que influyen en las comunidades fitoplanctónicas son la hidromorfología y la hidrodinámica de los ríos. En nuestro estudio los ríos, en especial los regulados por presas en cabecera como el río Águeda, cuando tienen un mayor caudal muestran un descenso en el fitoplancton debido a que el movimiento del flujo del agua impulsa el intercambio de organismos y nutrientes en el canal del río principal y entre sus afluentes y embalses, promoviendo la estocasticidad ambiental de dispersión y enmascarando la relación con los otros factores que afectan al fitoplancton.

Por otro lado, se han publicado estudios que evidencian que, dentro de los principales nutrientes, el fósforo es el elemento limitante (Schindler, 1977, Paerl 2008). Otros investigadores sugieren que otros nutrientes, como el carbono y el nitrógeno, tienen fuentes externas (CO_2 y N_2 están presentes en la atmósfera) y disponen de mecanismos para corregir su deficiencia, tanto físicos (intercambio de gases y turbulencias en las aguas superficiales) (Battin *et al.*, 2009) como biológicos (fijación del nitrógeno por las cianofitas o cianobacterias) (Tsygankov, 2007). Por el contrario, el fósforo carece de estas fuentes externas y de mecanismos correctores. (Fourqurean *et al.*, 1993). Si bien algunos autores han cuestionado estos hechos (Sterner, 2008).

Además los distintos tipos de fitoplancton estudiado en cada periodo (bacilariofitas, criptofitas, cianofitas y clorofitas) tienen diferente respuesta a los factores de influencia sobre su crecimiento (variables sapróbicas, tróficas y bióticas) y a los diferentes factores de estrés que sufren estos ríos (sequías, cambio climático, etc.), y además han sido poco estudiados en bibliografía. (Navarro-Ortega *et al.*, 2014; Sabater *et al.*, 2016). Por ello, estos últimos aspectos se estudiarán con más detalle por técnicas multivariantes, en especial análisis de componentes principales y los gráficos biplot en este trabajo, analizándose las relaciones limitantes entre las distintas variables, en especial las variables sapróbicas, tróficas y bióticas con los diferentes tipos de fitoplancton.

IV.2.3 Análisis de Conglomerados (AC) en los puntos de muestreo

El análisis de conglomerados es un procedimiento estadístico de clasificación, que nos permite ver como se agrupan los diferentes puntos de muestreo realizados a lo largo del río, en razón de su similitud en cuanto a los valores de las diferentes variables estudiadas. Esta similitud se mide en base a una definición de distancia entre las variables medidas (distancia absoluta, euclídea,...) y a un criterio de fusión de unos grupos con otros (vecino más próximo, promedio de grupo, ...).

El objetivo de este apartado es realizar un análisis de conglomerados para detectar si los diferentes puntos de muestreo a lo largo del cauce del río se unen en grupos homogéneos en base a las diferentes variables medidas, con el fin de determinar cómo se comporta el río en los distintos puntos de muestreo y con ello evaluar posibles impactos a lo largo de su recorrido.

Para cada uno de los ríos estudiados, se preparan dos matrices, una con las variables fisicoquímicas y otra con las variables ecológicas, de acuerdo a lo indicado en los apartados anteriores. Ambas matrices eran del tipo n por m, donde las “n” filas representan los puntos de muestreo en el río y las “m” columnas contienen los valores de las variables medidas en sus unidades originales. Cuando estas variables tienen valores muy diferentes en cuanto a su orden de magnitud, existe el problema de que las variables con mayor cuantía dominaran a las variables con valores más pequeños. Con el fin de normalizar estas diferencias de magnitud entre variables, se aplicó una estandarización por centralizado y escalado. Esta transformación uniformiza todas las variables a media “0” y desviación estándar “1” obteniendo las nuevas variables como la diferencia de cada valor con su media y dividiendo por su desviación estándar.

A los datos estandarizados se les aplicó la técnica de análisis de conglomerados jerárquico aglomerativo. Como medida de la distancia se utilizó la distancia euclídea entre dos puntos x e y ($d_e(xy) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}$) y como criterio para ir fusionando los cluster o grupos se empleó “el promedio de grupo”.

La representación de los distintos puntos de muestreo se muestra en los siguientes dendrogramas, ordenando los ríos de acuerdo a los periodos estacionales de estudio. El procedimiento habitual para obtener los grupos más representativos en cada dendrograma se hace levantando una línea paralela a las ramas del árbol del dendrograma de forma que los clúster o grupos que quedan debajo tengan significado físico.

Con el fin de facilitar la comparación entre los diferentes periodos estacionales dentro de un mismo río, así como el estudio de los diferentes ríos entre sí, se han tomado las mismas distancias de corte para las variables fisicoquímicas, fijando el criterio de “cortar” los dendrogramas a una distancia aproximada de 5,5 en todas las estaciones estudiadas y de igual manera, utilizar una misma distancia para las variables ecológicas siendo esta distancia de aproximadamente de 3,5. Estas distancias son arbitrariamente elegidas por el autor con la intención de que se dibujen los grupos más coherentes a la vista de los distintos dendrogramas.

Los nodos iniciales de las ramas de cada árbol (dendrograma) se refieren a los sitios de toma de muestra dentro del río. En el caso del verano húmedo se tomó una muestra en cada sitio, mientras que en las estaciones “verano seco” e “invierno seco” se determinaron 4 réplicas de muestreo en cada punto.

Por último citar, que para facilitar la interpretación de los dendrogramas, los distintos paneles de las figuras de cada uno de los ríos estudiados se han identificado por letras y se han considerado por una parte el estudio de las variables fisicoquímicas, por otra las variables ecológicas y por otra las diferencias entre las estaciones estudiadas para cada una de las variables.

IV.2.3.1 Dendrogramas del río Alagón en los distintos periodos de estudio

Los resultados se muestran en la figura 4.13:

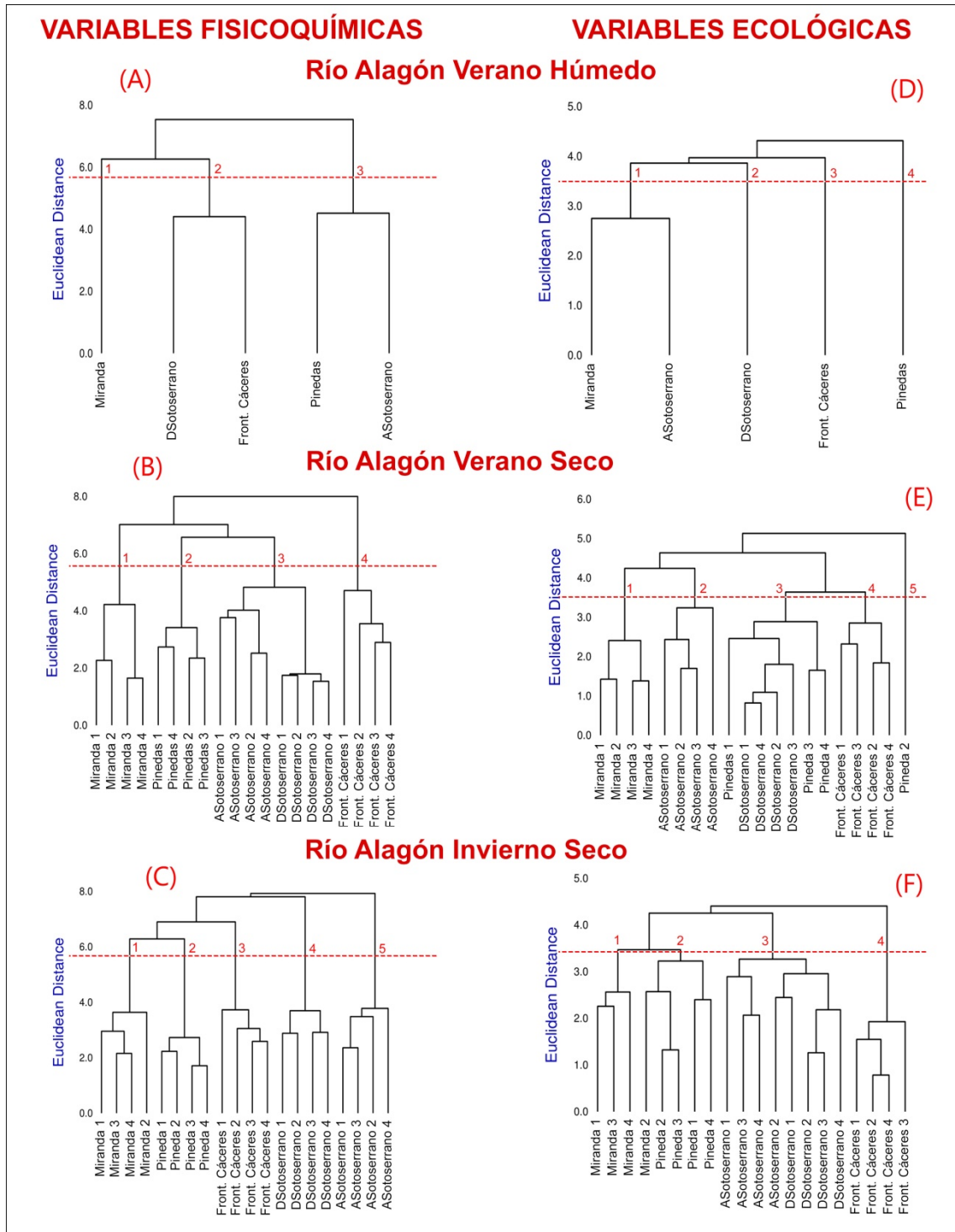


Figura 4.13 Dendrogramas Río Alagón

En cuanto a las variables fisicoquímicas puede observarse en el panel B de la figura 4.13, la línea de corte sobre el dendrograma deja 4 clusters bien diferenciados, el primero con las cuatro réplicas de Miranda, el segundo con las muestras de Pinedas, el tercero que engloba las muestras antes y después de Sotoserrano y el cuarto que consta de las cuatro muestras tomadas en el punto Frontera con Cáceres. Cabe destacar la elevada distancia euclídea que separa al primer grupo del cuarto grupo, lo que indicaría un marcado cambio de variables entre el comienzo del río en “Miranda” y su final en la “Frontera con Cáceres”. Así mismo, la separación parece seguir un cambio progresivo de las variables a lo largo del cauce del río durante el verano seco. En el caso del invierno seco (panel C) se observa también una buena separación de las muestras en 5 grupos. Aquí el grupo 1 sigue siendo “Miranda” pero el grupo 5 a mayor distancia es ahora “Antes de Sotoserrano” en lugar de “Frontera Cáceres” pero si se aprecia una buena homogeneidad entre grupos lo que significaría variaciones apreciables entre los distintos tramos del río en el invierno Seco. En el panel A no hay replica de las muestras y la interpretación es más difícil, aunque parece indicar que también se ordenan a lo largo del cauce de río.

Respecto a las variables ecológicas, una mirada atenta al panel E revela 5 grupos, pero el quinto podría considerarse como “atípico”, al estar formado por un solo punto de muestreo y alejado de sus réplicas, por lo que serían 4 los grupos significativos. Descartando las muestras de “Pineda”, se separan cuatro grupos que siguen la misma secuencia que se apreció en el panel B con las variables fisicoquímicas, es decir “Miranda”, “Antes de Sotoserrano”, “Después de Sotoserrano” y “Frontera con Cáceres”, secuencia esta que apunta también en el sentido que hay un cambio de las variables medidas a lo largo del cauce del río en el “verano seco”. Un comportamiento análogo se observa en el panel F, ahora con las muestras de Pineda bien adosadas. En el panel D no se aprecian grandes diferencias entre los sitios muestreados, presentando unas distancias cortas para las uniones de las “ramas” del dendrograma.

Acerca de las **diferencias entre las estaciones estudiadas** podría decirse que no se aprecian grandes diferencias entre los grupos generados en el caso de “verano seco” e “invierno seco” en cuanto a sus variables físico químicas (paneles B y C) y lo mismo se podría proponer para las variables ecológicas (paneles E y F).

IV.2.3.2 Dendrogramas del río Águeda en los distintos periodos de estudio

Los resultados se muestran en la figura 4.14:

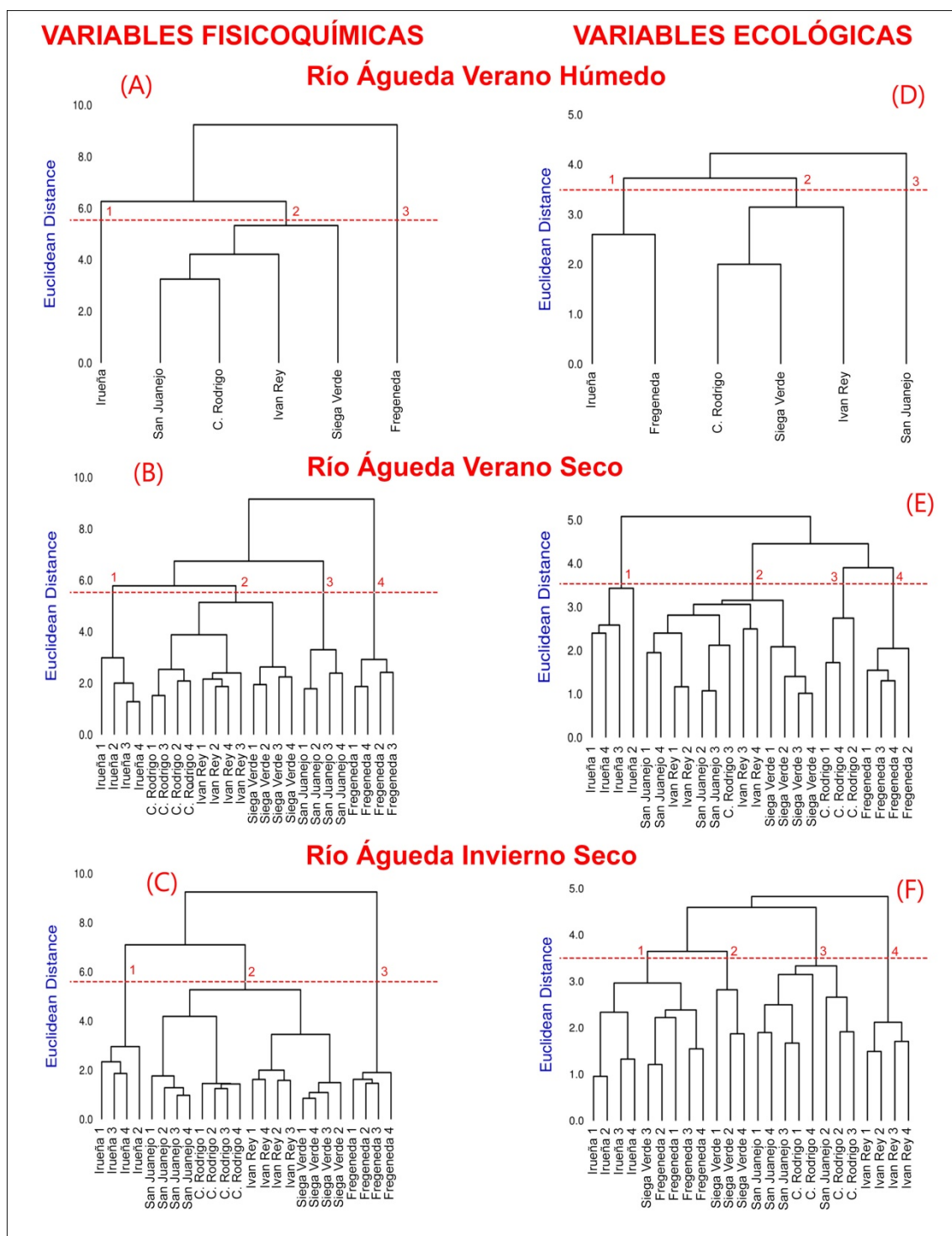


Figura 4.14 Dendrogramas Río Águeda

Las variables fisicoquímicas en el río Águeda, se observa que en los paneles A y C aparecen los mismos tres grupos de singularidad o similitud. En primer lugar el grupo formado por el embalse de Irueña, cabecera del río, después un grupo formado por la parte central del río (San Juanejo, Ciudad Rodrigo, Ivan Rey y Siega Verde) y por último un grupo formado por el final del río formado por la Fregeneda. En cuanto a la distancia euclidiana que indica la cercanía que hay entre cada uno de los clúster o grupos, se puede observar que los grupos formados por el embalse de Irueña y los pertenecientes al centro del río se encuentran estadísticamente cercanos, habiendo mayor distancia con el tercer grupo formado por la Fregeneda. En el panel B correspondiente al periodo de verano seco, menos caudal, se observan que los puntos de muestreo se unen en 4 grupos de singularidad de manera similar a los otros periodos estudiados (paneles A y C), agrupándose de acuerdo a la evolución del cauce del río en embalse de Irueña, San Juanejo, el grupo de la parte central del río (Ciudad Rodrigo, Ivan Rey y Siega Verde) y la Fregeneda, siendo también la mayor distancia euclidiana con la Fregeneda. Una interpretación de esta similitud entre sitios sería por el grado de contaminación que presentan, ordenando los grupos (sitios de muestreo) de menor a mayor nivel de contaminación según el trascurso del agua a lo largo del río.

En cuanto a **las variables ecológicas** tiene una mayor disparidad. En ninguno de los 3 paneles (D, E y F) se observa una tendencia a la ordenación de los grupos de acuerdo a su posición geográfica a lo largo del río e igualmente se ve que las distancias euclideas entre los clusters formados son menores lo que recurriendo a la interpretación anteriormente citada, indica semejanza en cuanto a la calidad del río en estas variables.

Por último las **diferencias entre las estaciones estudiadas** se ordenan, para las variables fisicoquímicas, de acuerdo a la evolución a lo largo del cauce del río independientemente del periodo (Paneles A, B y C). Esta tendencia no se observa para las variables ecológicas, aunque se observa en los periodos verano húmedo e invierno seco (paneles D y F), periodos en los que el río lleva más agua, que se forma un grupo formado por el Embalse de Irueña y la Fregeneda, que son los puntos del río de mayor anchura y profundidad (condiciones hidromorfológicas) frente al periodo de verano seco (panel E) donde estos dos puntos de muestreo constituyen un grupo cada uno de ellos.

IV.2.3.3 Dendrogramas del río Huebra en los distintos periodos de estudio

Los resultados se muestran en la figura 4.15:

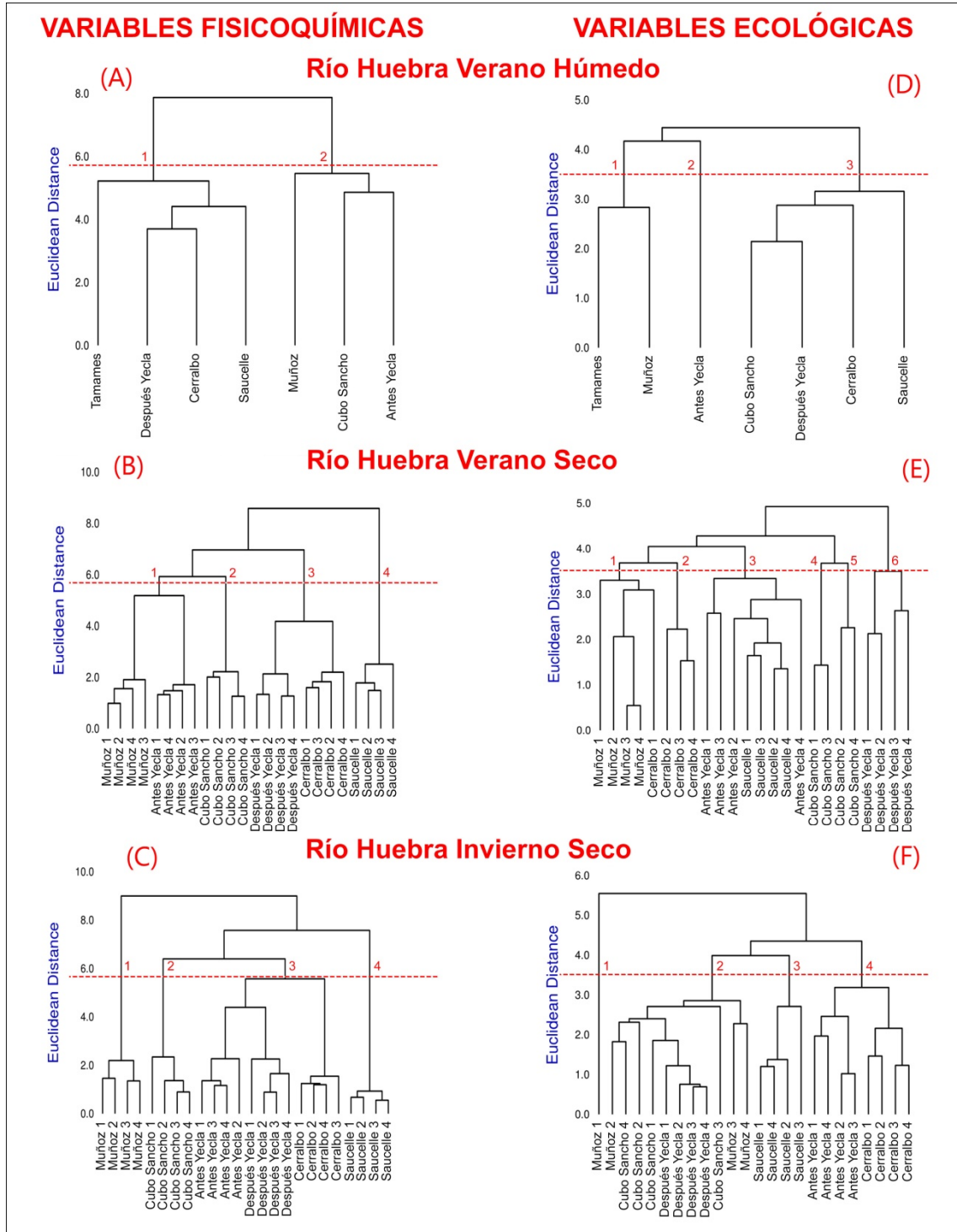


Figura 4.15 Dendrogramas Río Huebra

El río Huebra que ahora se considera, es un río con bajo caudal que se comporta como un río intermitente o temporal, llegando a desaparecer en algunos puntos de su cauce en periodos de sequía por ello se tomaron 7 puntos de muestreo en el periodo húmedo frente a 6 en el periodo seco porque el punto “Tamames”, cerca del nacimiento del río no llevaba agua en el periodo seco estudiado en este trabajo.

Se observa en las **variables fisicoquímicas**, al igual que en los otros 2 ríos estudiados, se agrupan en el sentido del cauce del río. Así en los paneles B y C se observan 4 grupos de similitud, estando las mayores distancias euclidianas entre el comienzo “Muñoz” y el final del río “Saucelle” lo que puede indicar un agrupamiento de acuerdo al deterioro de la calidad a lo largo del río. En el panel A (período húmedo) se forman dos grupos de semejanza que están formados fundamentalmente por el principio del río (Muñoz, Cubo de Don Sancho y Antes de Yecla) y el final del río (después de Yecla, Cerralbo y Saucelle). Geográficamente estos dos grupos se encuentran separados por el aporte de su afluente el río Yeltes. Las distancias euclidianas entre ambos puntos son muy pequeñas lo que indica que el grado calidad de los dos grupos es semejante.

En las **variables ecológicas**, en cambio esta tendencia de agrupamiento por su posición a lo largo del cauce no se da en los grupos de singularidad formados en los distintos periodos estacionales estudiados (paneles D, E y F). Igualmente las distancias euclidianas no muestran significativas diferencias entre los puntos de muestreo según su posición a lo largo del cauce, lo que parece indicar calidad parecida del agua a lo largo del cauce, en cuanto a las variables ecológicas.

Las **diferencias entre las estaciones estudiadas**, se puede concluir que hay una notoria diferencia entre las condiciones que marcan el agrupamiento de los puntos de muestreo en los diferentes grupos de singularidad en el estado químico y ecológico de los 3 ríos estudiados, ya que mientras las variables fisicoquímicas se agrupan generalmente por el nivel de contaminación a lo largo de los tramos de río estudiado, las variables ecológicas no guardan este patrón, lo cual parece corroborar que las variables ecológicas dependen más de otros factores que de la calidad del agua, como pueden ser las condiciones hidromorfológicas del río (anchura, caudal) y las condiciones ambientales.

IV.2.4 Análisis de Componentes Principales (PCA) de las variables y puntos de muestreo en los ríos estudiados

Como se ha expuesto en “Materiales y Métodos”, en el apartado correspondiente a “III.2.1.2 Métodos estadísticos”, esta técnica estadística trata de “extraer” la información contenida en muchas variables correlacionadas para condensarlas en unas pocas variables ficticias, llamadas componentes principales (PC); las cuales pueden servir para mostrarnos cómo se comportan globalmente los casos (puntos de muestreo) y las variables (propiedades de las muestras de agua). Normalmente se trabaja con las 2 primeras componentes, que son las que más información capturan, y que se obtienen como una combinación lineal de las variables originales. En base a estas dos componentes principales, se pueden representar las puntuaciones (*scores*) de los casos en dos dimensiones (PC1 frente a PC2), y a partir de esta representación se puede deducir si los casos se agrupan de alguna forma separándose en grupos o *clusters*. Así mismo, la técnica PCA proporciona el peso estadístico (*loading*) con el que cada variable original entra a formar parte de cada componente principal, lo cual permite caracterizar la mayor importancia de unas variables frente a otras.

Se han realizado estudios por separado para cada uno de los ríos del presente trabajo usando un conjunto de 29 variables, de las cuales 22 variables son de naturaleza fisicoquímica y 7 variables son de naturaleza ecológica. Como muchas de estas variables presentan un elevado grado de correlación entre ellas, la técnica de PCA resulta especialmente adecuada, ya que está diseñada para reducir las variables correlacionadas entre sí a un número menor de variables ficticias no correlacionadas que se denominan componentes principales PC1, PC2 y PC3. Las matrices de datos fueron estandarizadas en todos los casos mediante un centrado a media cero y un escalado a desviación estándar uno, con el fin de evitar las desigualdades de magnitud entre variables. Para aplicar el análisis de componentes principales se utilizó el paquete estadístico SIMFIT. Conviene hacer notar que mientras que para el verano húmedo se disponía de una réplica por cada punto de muestreo del río analizado, en los periodos secos (verano e invierno) se cuentan con 4 réplicas por punto. A continuación se expondrán los resultados obtenidos con los diferentes ríos (Alagón, Águeda y Huebra) en sus puntos de muestreo y para los diferentes periodos estacionales estudiados.

IV.2.4.1 Resultados de PCA del río Alagón en los distintos periodos estudiados

De acuerdo a la metodología indicada en el apartado anterior, los resultados se representan generalmente con las dos primeras componentes (PC1 y PC2) para facilitar su representación en el plano. Los resultados se exponen en la figura 4.16, representando por un lado las puntuaciones (*scores*) de las muestras (panel A) y por otro lado las cargas (*loadings*) de las variables (panel B). En ambos casos se representa en abscisas la componente principal PC1 y en ordenadas la PC2, con el fin de obtener una gráfica en dos dimensiones fácilmente interpretable. Todas las representaciones están centradas por el algoritmo de PCA en el origen, que viene marcado por la intersección de las dos líneas perpendiculares mostradas en cada gráfico.

Para la nomenclatura seguida en el panel A para los puntos de muestreo, se ha utilizado el mismo código ya expuesto en la figura 3.1 del apartado “Materiales y Métodos”. Esta nomenclatura se recuerda de nuevo en la tabla 4.1. Se indica primero el nombre del río y su punto de muestreo, seguido luego de un número que indica la numeración de la réplica y finalmente aparecen las siglas VH (Verano Húmedo), VS (Verano Seco) y IS (Invierno Seco) que indican el periodo de muestreo en cada caso. Así por ejemplo la abreviatura A13VS significa Alagón en el punto 1 (Antes de Miranda del Castañar), réplica 3 del periodo estacional denominado “Verano seco” (VS).

Tabla 4.1 Nomenclatura puntos de muestreo Río Alagón

Nomenclatura ríos	Nombre	Código	Replica	Periodo Estacional
	Alagón - Antes de Miranda del Castañar	A1	1,2,3,4	VH, VS, IS
Alagón - Pinedas	A2	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Alagón - Antes del Sotoserrano	A3	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Alagón - Después de Sotoserrano	A4	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Alagón - Frontera con Cáceres	A5	1,2,3,4	VH, VS, IS	

La siguiente figura 4.16 muestra los resultados de la representación del estudio PCA respecto de las componentes principales PC1 y PC2 en el río Alagón.

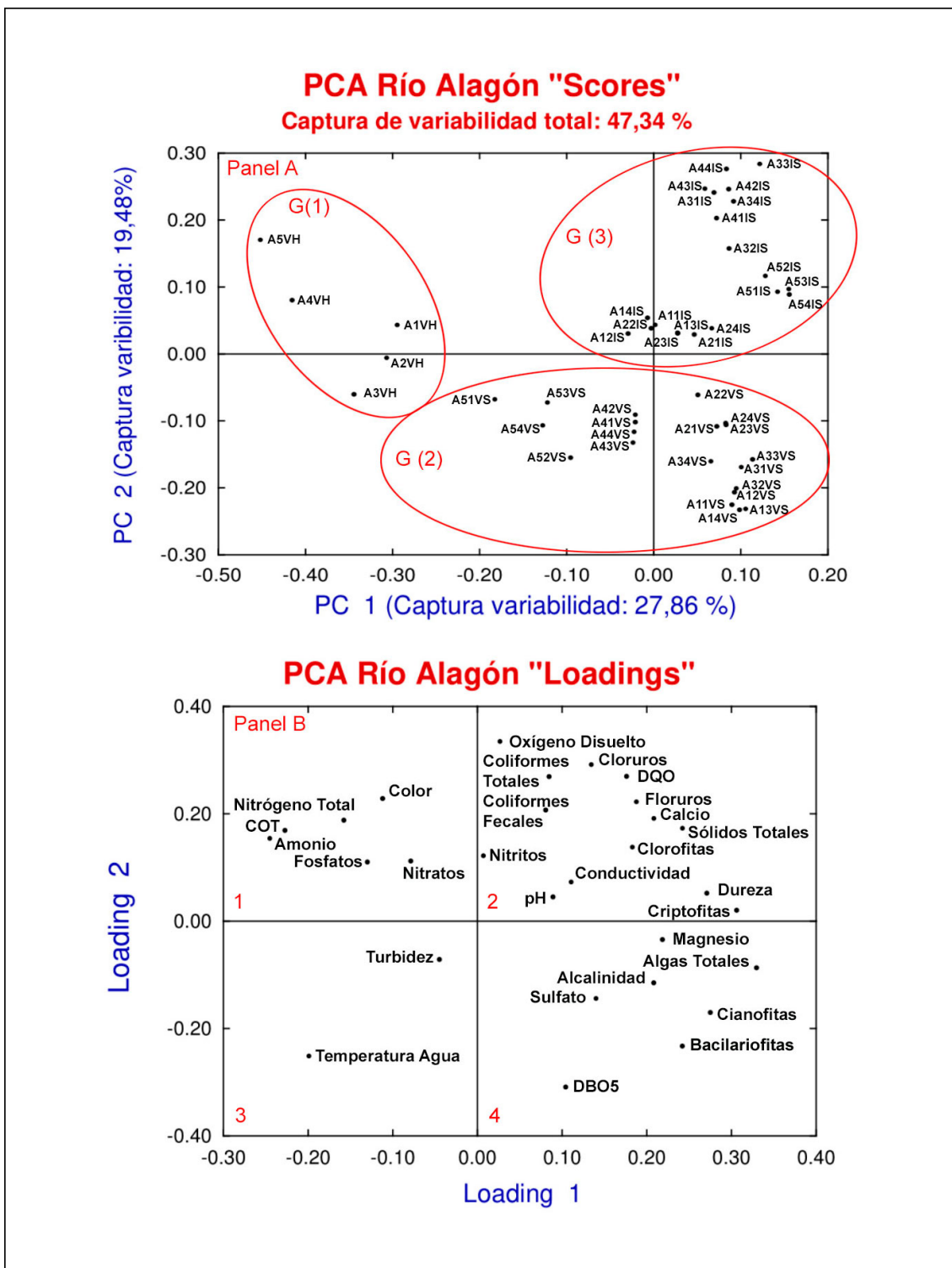


Figura 4.16 Representación de las componentes PC1 y PC2 del Río Alagón, mostrando las puntuaciones de los puntos de muestreo (Panel A) y de las cargas de las variables (Panel B).

En la figura 4.16 se han representado los resultados de las dos componentes principales con mayor variabilidad la PC1 (27,86 %) y la PC2 (19,48 %), con una captura total de variabilidad del 47,34 %. Aunque esa captura global pueda parecer baja, hay que considerar que se han puesto en juego un alto número de variables (29 variables entre variables fisicoquímicas y variables ecológicas) por lo que el resultado obtenido se puede considerar aceptable, ya que la variabilidad total capturada con dos componentes no puede ser elevada cuando se analizan tantas variables.

En el panel A de la figura 4.16 se observa que los puntos de muestreo del río Alagón se agrupan en 3 clúster de semejanza, que coinciden con los distintos periodos estacionales estudiados G(1) corresponde al verano húmedo (VH), G(2) corresponde al verano seco (VS) e G(3) corresponde al invierno seco (IS)). Los casos dentro de cada grupo (G(1), G(2) y G(3)) tienen propiedades similares entre si y diferentes a los otros grupos en cuanto a los valores de las variables, lo que indicaría un comportamiento diferente del río en cada periodo estacional. Según esto la componente principal 1 (PC1) discriminaría por periodo estacional, apreciándose una línea imaginaria de izquierda a derecha que iría desde el periodo húmedo G(1) a los periodos secos G(2) y G(3). De esta manera, se podría pensar que la característica principal que captura la PC1, son las condiciones ambientales e hidrológicas en cada periodo estacional (principalmente caudal y temperatura). El grupo G(1) correspondiente a las muestras del verano húmedo está más a la izquierda y claramente separado de los otros dos grupos (G(2) verano seco y G(3) invierno seco), que entre ellos dos tendrían mayor semejanza debido a que ambos son estación seca, lo cual se podría interpretar como una mayor disparidad en la calidad del agua entre periodos húmedos y periodos secos. En cuanto a la componente principal PC2 se observan, en la parte superior del panel A, dos grupos diferentes correspondientes al clúster G(1) de verano húmedo (con un caudal del río Alagón de 4,95 m³/s) y el grupo G(3) invierno seco (caudal de 3,62 m³/s) que corresponden con los grupos de mayor caudal, mientras que el grupo G(2) correspondiente a verano seco (caudal de 3,45 m³/s), aparece en la parte inferior del panel, a este grupo corresponde al periodo de menor caudal, por lo que cabría pensar que esta componente PC2 discrimina por el caudal de agua que lleva el río en cada periodo estacional, que sería el segundo factor de mayor influencia en la calidad del agua.

Por su parte en el panel B de la figura 4.16 se han representado las cargas (*loadings*), es decir los “pesos” o contribuciones de todas las variables a las componentes PC1 y PC2, denominadas *loading 1* y *loading 2*. La interpretación de las cargas se hace según la posición que ocupan las variables dentro del gráfico indicando que las variables próximas son semejantes entre sí, mientras que las variables que se encuentran a mayor distancia de otras se consideran diferentes entre sí. Para facilitar la interpretación de este panel B, se hará referencia a cada uno de los cuadrantes de dicho panel, los cuales se han numerado en la parte inferior izquierda de los mismos. Así, se observa en el cuadrante 1 que las variables correspondientes a los nutrientes (especies de nitrógeno y fósforo) se encuentran próximas entre sí, en el cuadrante 2 aparecen las variables físicoquímicas como la dureza, conductividad y otras especies iónicas (cloruros, fluoruros, etc.), las cuales como cabría esperar, son semejantes entre sí, al igual que el agrupamiento de los coliformes totales y fecales. En el cuadrante 4 se ve que las variables próximas entre si son el fitoplancton (cianofitas, bacilariofitas), la alcalinidad y la DBO₅ que también tendrán similitud entre ellas.

Otra interpretación basada en esta representación de cargas hace referencia a la correlación entre variables. Así las variables que están más cerca entre sí, están positivamente correlacionadas, mientras que las variables que se encuentran en cuadrantes opuestos a lo largo de una línea recta que pase por el origen (0,0), significaría que esos dos grupos de variables están negativamente correlacionadas entre ellas. Así, cabe destacar que las variables ecológicas (DBO₅, cianofitas y bacilariofitas), están negativamente correlacionadas con los nutrientes (nitrógeno total y fosfatos). Las correlaciones negativas entre las especies de nitrógeno y el fitoplancton, en especial las cianofitas, tienen su explicación en que este tipo de organismos son fijadores del nitrógeno del medio. Además cuando el nutriente limitante es el nitrógeno, se suele considerar la absorción preferencial del amonio con respecto al nitrato para la cinética del crecimiento del fitoplancton (Thomann y Mueller, 1987). Sin embargo, el agotamiento de amonio con el tiempo, hace que el fitoplancton se vea obligado a utilizar el nitrato para su crecimiento, pese dicha preferencia, lo que conlleva un aumento de este tipo de algas y en consecuencia una disminución de las especies de nitrógeno en especial del amonio. Por otro lado es común la asociación de las cianoficias con las

algas bacilariofitas, ya que entre ellas es conocido que se produce un epifitismo por parte de las bacilariofitas, es decir se refiere a plantas que crecen sobre otro organismo usándolo solamente como soporte, pero que no lo parasita nutricionalmente.

Se puede obtener una última interpretación de un estudio PCA mediante la superposición de los paneles A y B de la figura 4.16, esta superposición sirve para explicar la relación entre las variables medidas (*loadings*) y los puntos de muestreo (*scores*) en el río Alagón. Al superponer ambas representaciones se observa que el cuadrante 1 del Panel B, incluye las variables correspondientes a los nutrientes (especies de nitrógeno y fósforo) y el carbono orgánico total (COT), que se superponen con los puntos de muestreo correspondientes al periodo de verano húmedo (G(1) en el panel A), indicando que estas son las variables de mayor relevancia durante dicho periodo húmedo. En cuanto al cuadrante 2 del panel B, se observa que se superpone en el panel A con el periodo de invierno seco, siendo las variables predominantes el bacterioplancton (coliformes totales y fecales) y las variables fisicoquímicas, mientras que el periodo correspondiente al verano seco G(2), parte inferior del panel A, estaría relacionado con las variables correspondientes a los cuadrantes 3 y 4 del panel B, es decir, principalmente con las algas (fitoplancton), la DBO₅, la alcalinidad, la turbidez y la temperatura del agua. Cabe destacar, como se había indicado en apartados anteriores, la gran importancia que tiene las variables ecológicas, que suelen predominar sobre las variables fisicoquímicas en los periodos estacionales secos, sobretodo en el verano seco, en contraposición con lo que se observa en el verano húmedo.

En un análisis de PCA en el que las componentes principales PC1 y PC2 no capturan un elevado porcentaje de la varianza, se suele analizar también las representaciones de las puntuaciones y de las cargas considerando la PC1 frente a la PC3. La componente principal PC3 captura una variabilidad adicional del 10,10 %, porque lo que es interesante su interpretación. La variabilidad total de la PC1 (27,86 %), PC2 (19,48 %) y PC3 (10,10 %) es del 57, 44 %. Así, la figura 4.17 se muestra las representaciones de las componentes principales PC1 en abscisas y de la PC3 en ordenadas. Hacer notar que en el panel A de la figura 4.17 se han representado los puntos experimentales, aunque en este caso no se han enmarcado con elipses los grupos correspondientes a cada periodo estacional.

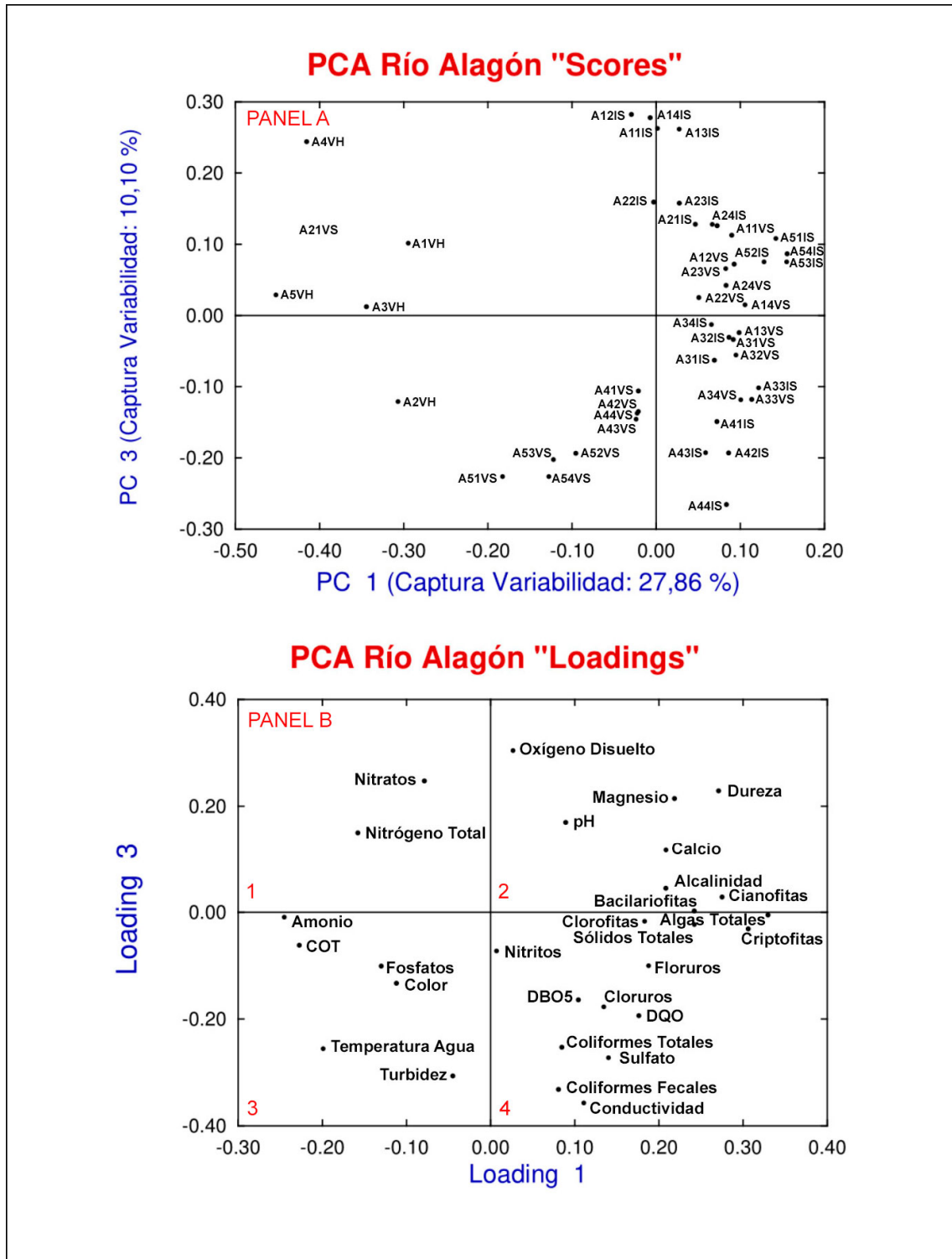


Figura 4.17 Representación de las componentes PC1 y PC3 del Río Alagón, mostrando las puntuaciones de los puntos de muestreo (Panel A) y de las cargas de las variables (Panel B).

Como se ha indicado, la componente principal PC1 sigue discriminando por periodo estacional, observando en este caso, al igual que en la figura 4.16, que los puntos del

periodo estacional verano húmedo (VH) se sitúan principalmente a la izquierda del panel A, mientras que a su derecha se sitúan los dos periodos secos (IS y VS), los cuales se encuentran mezclados entre sí corroborando la gran variabilidad que hay entre los dos periodos secos estudiados, que son semejantes entre sí, frente al periodo de verano húmedo (VH) que sería distinto. En el panel A, la componente principal PC3 agrupa los puntos de muestreo según su evolución a lo largo del cauce del río, ya que en la parte superior del panel están los puntos de muestreo de comienzo del cauce (A1 y A2) y en la parte inferior los puntos del final del cauce (A4 y A5), en especial en los periodos estacionales secos. Por lo tanto, la componente PC3 estaría discriminando según la posición geográfica de los puntos de muestreo a lo largo del cauce del río.

En el panel B, relativo a las cargas, se observan grupos de similitud semejantes a los observados en el panel B de la figura 4.16 para la PC1 vs PC2. Destacar también en este panel las diferencias que se observan entre los nutrientes (nitratos y nitrógeno total) y el bacterioplancton (coliformes fecales y totales), que se localizan en cuadrantes cruzados (1 y 4), lo que significa que ambos tipos de variables se encuentran negativamente correlacionadas.

Por último, cabe mencionar que cuando se superponen los paneles A y B se observa, atendiendo a la componente principal PC3 (eje de ordenadas), que la parte superior derecha del panel A (comienzo del río, puntos A1 y A2) se superpone en el panel B con variables como el oxígeno disuelto y el pH (cuadrante 2). Los tramos intermedios del río puntos (A3) en el panel A se superponen en el panel B con las variables relacionadas con los distintos tipos de algas estudiados (fitoplancton), mientras que en la parte final del río (puntos A4) en el panel A se superponen con variables en el panel B como la conductividad, los coliformes totales y fecales, y la DQO, lo que sugiere, de acuerdo con estas variables, que a lo largo del río cobran importancia las variables relativas al grado de contaminación del cauce, situándose al final del cauce las variables que indican un mayor grado de contaminación o mineralización del agua.

Aunque no se van a interpretar las relaciones entre las componentes principales PC2 y PC3, por tener un menor interés debido a la baja captura de variabilidad entre ambas componentes (29,58 %), se presentan sus resultados en la figura 4.18. También en la

misma figura se muestran los resultados de los *scores* de los puntos de muestreo en 3 dimensiones, con una captura total de variabilidad del 57,44 %. Las proyecciones de los puntos de muestreo sobre cada una de las caras del cubo 3D vienen a significar las representaciones 2D de los resultados antes mostrados en la figura 4.16 (representación de scores para la PC1 y PC2) y figura 4.17 (cara con representación de scores de la PC1 y PC3), junto con las representaciones de los scores de la PC2 vs PC3 representados en la parte superior de la figura 4.18. Las correspondientes representaciones simétricas en las otras 3 caras del cubo, completarían las 6 caras del cubo.

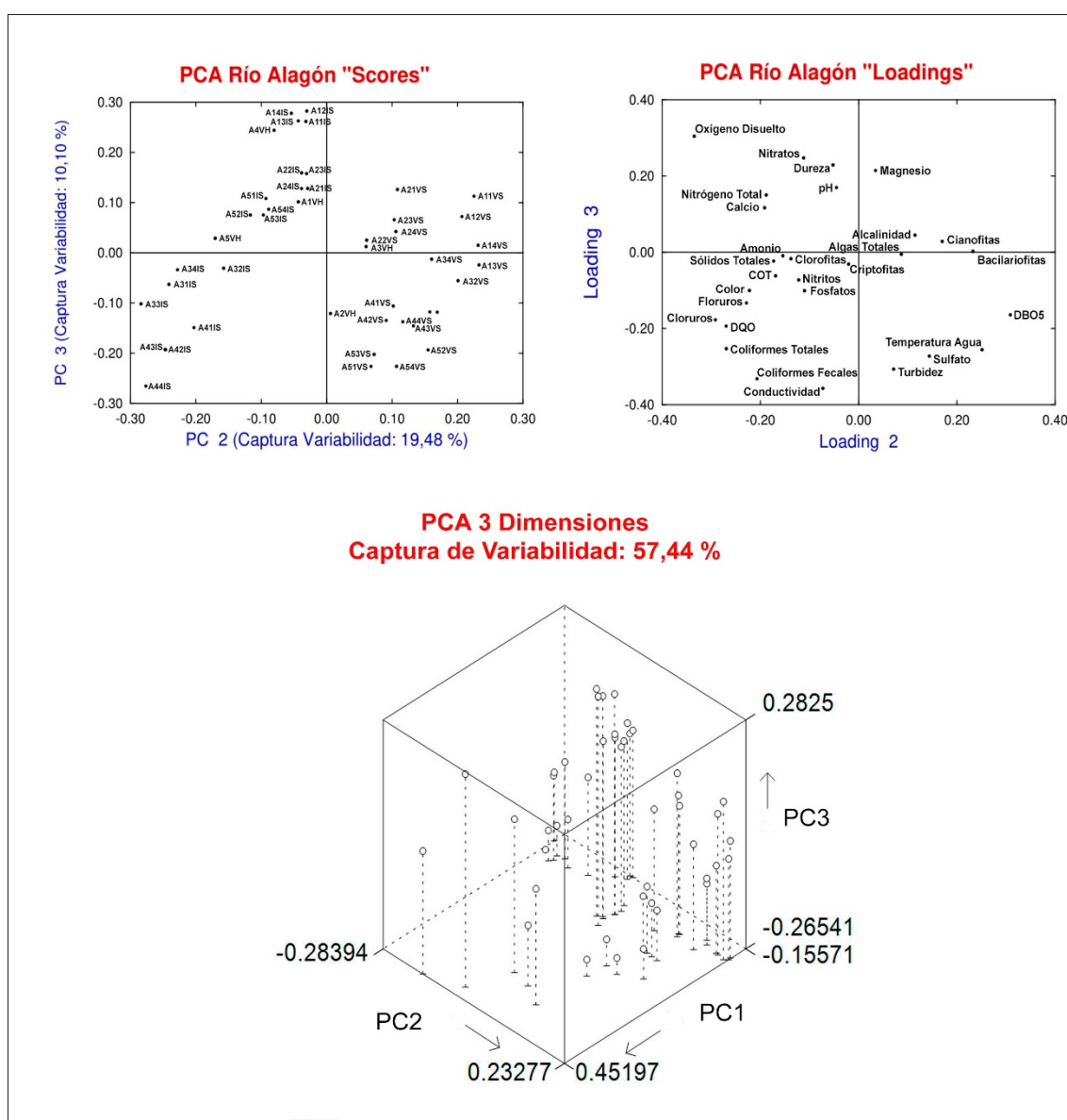


Figura 4.18 Representación de las componentes PC2 y PC3 del río Alagón correspondiente a las puntuaciones de los puntos de muestreo y a las cargas de las variables (Paneles superiores). Representación 3D del análisis PCA para los puntos de muestreo del río Alagón (Panel inferior)

IV.2.4.2 Resultados de PCA del río Águeda en los distintos periodos estudiados

Al igual que en el apartado anterior, la nomenclatura seguida en la representación gráfica para los puntos de muestreo, usa el mismo código de notación que la ya mostrada en la figura 3.2 del apartado “Materiales y Métodos”. Esta nomenclatura ese recuerda en la tabla 4.2, se indica primero el nombre del río (AG) seguido de un número que significa la numeración de la réplica y finalmente aparecen las siglas VH (Verano Húmedo), VS (Verano Seco) y IS (Invierno Seco) que indican el periodo estacional de muestreo en cada caso. Así por ejemplo la abreviatura AG23VS significa Alagón en el punto 2 “Sanjuanejo”, réplica 3 y periodo estacional denominado “Verano seco” (VS).

Tabla 4.2 Nomenclatura puntos de muestreo del Río Águeda

Nomenclatura ríos	Nombre	Código	Replica	Periodo Estacional
	Águeda – Embalse de Iruña	AG1	1,2,3,4	VH, VS, IS
Águeda - Sanjuanejo	AG2	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Águeda - Ciudad Rodrigo	AG3	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Águeda - Ivanrey	AG4	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Águeda - Siega Verde	AG5	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Águeda - Fregeneda	AG6	1,2,3,4	VH, VS, IS	

La figura 4.19 la representación de las puntuaciones (Panel A) y de las cargas (Panel B) de las componentes principales PC1 y PC2. En este caso, la PC1 capturo un 29,70 % de varianza y la PC2 lo hizo en un 18,45 %, lo que supone una captura total del 48,15 % que debido al numeroso grupo de variables contempladas se ha considerado aceptable. De manera análoga al apartado anterior del río Alagón los puntos de muestreo del río Águeda se agrupan ahora en 3 grupos de semejanza o *clusters* que coinciden con los distintos periodos estacionales estudiados (Verano Húmedo, Verano Seco e Invierno Seco). Así cada grupo de casos enmarcados dentro de las elipses como G(1), G(2) y G(3) representan cada uno de los distintos periodos estacionales.

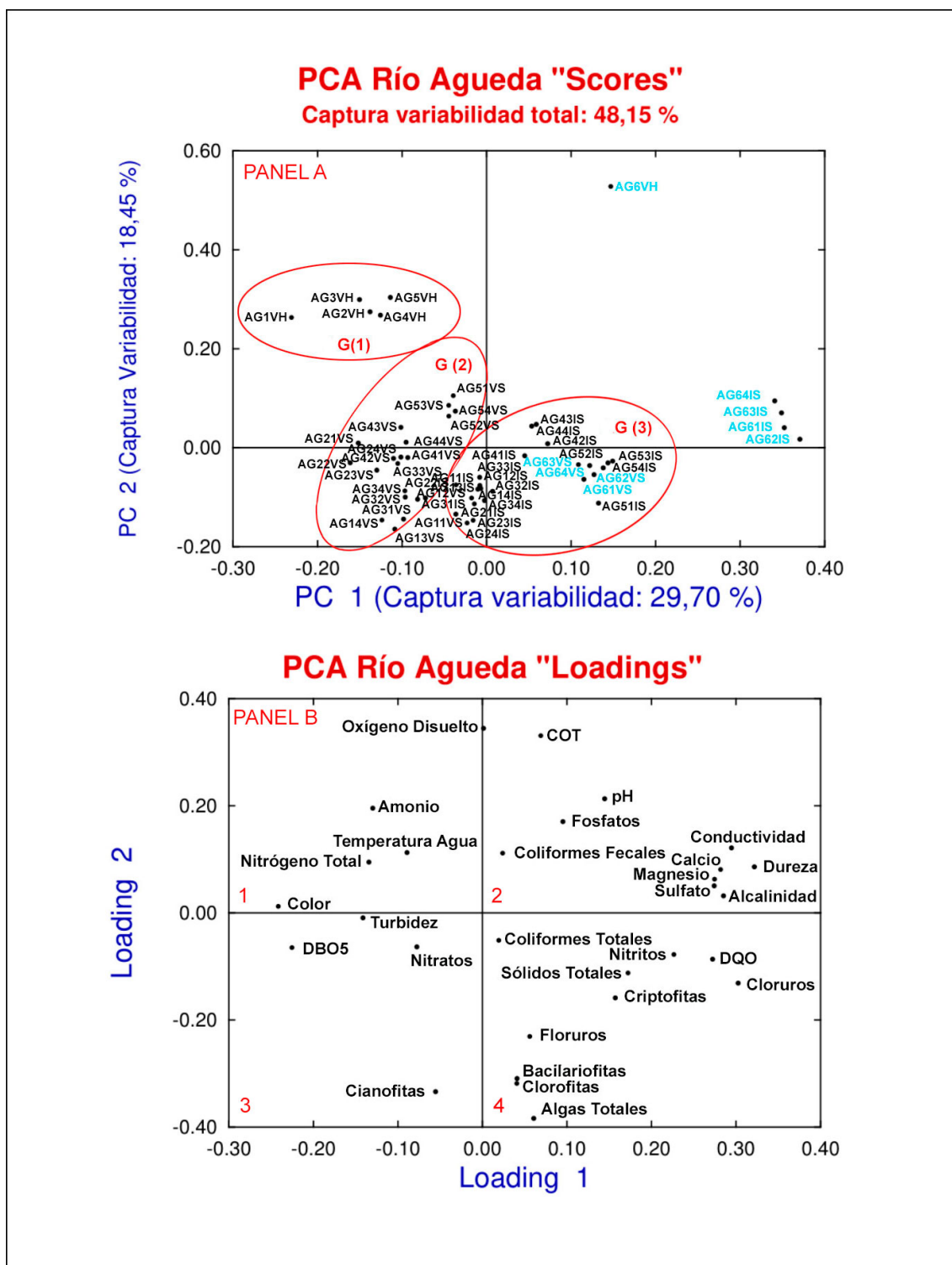


Figura 4.19 Representación de las componentes PC1 y PC2 del Río Águeda, mostrando las puntuaciones de los puntos de muestreo (Panel A) y de las cargas de las variables (Panel B).

Hacer notar que los puntos AG6, todos ellos marcados en azul, correspondiente al punto de muestreo del río Águeda en la Fregeneda, no han seguido un patrón definido sino que se sitúan separados del resto de los puntos de muestreo del mismo periodo estacional. De esta manera, el punto AG6VH en la estación Verano húmedo, como los puntos correspondientes al Verano seco (AG6*VS), cuyos puntos están dentro del grupo G(3), y los puntos correspondientes al Invierno seco (AG6*IS) no tienen semejanza con los valores medidos en el mismo periodo estacional en el resto del cauce del río. Por lo tanto, se puede indicar que el comportamiento de este punto de muestreo en la Fregeneda, que coincide justo en la desembocadura del Águeda al río Duero, tiene un comportamiento diferente al resto del río Águeda seguramente por el aporte de las aguas del río Duero sobre las aguas del río Águeda. Salvo esta diferencia de comportamiento, se puede indicar que la componente PC1 que captura la mayor variabilidad representa la estacionalidad del río que se visualiza de izquierda a derecha en el panel A. En cuanto a la segunda componente principal PC2 se observa en la parte superior del panel A al grupo G(1) que corresponde al periodo estacional verano húmedo con mayor caudal ($2,91 \text{ m}^3/\text{s}$), mientras que los otros dos periodos (G(2) y G(3)) se encuentran en la parte inferior del panel que a su vez presentan un menor caudal (Invierno seco ($2,39 \text{ m}^3/\text{s}$) y verano seco ($2,64 \text{ m}^3/\text{s}$)), ya que al ser un río regulado por una presa de cabecera (embalse de Iruña) mantiene el caudal de una forma más constante. Al igual que en el río Alagón, esta componente PC2 está relacionada con el caudal de agua que lleva el río en cada periodo estacional, que sería el segundo factor de mayor influencia en la calidad del agua después de la estacionalidad.

El panel B representa las cargas de las variables en las componentes PC1 y la PC2. Al igual que sucedía con el río Alagón, en el cuadrante 1 se agrupan las variables de temperatura y especies de nitrógeno (amonio y nitrógeno total) que están negativamente correlacionadas con el fitoplancton (bacilariofitas, clorofitas y cianofitas). También se observa una correlación negativa entre el oxígeno disuelto y el Carbono Orgánico Total con el fitoplancton. La predominancia del fitoplancton está relacionado con un deterioro de la calidad del agua, ya mencionado, conocido como eutrofización. Así, el aumento del nitrógeno y la materia orgánica junto con altas temperaturas producen un crecimiento excesivo del fitoplancton, consumiendo estas especies de nitrógeno y el

oxígeno disuelto del agua, ahí estas correlaciones negativas, provocando graves daños sobre el medioambiente, como la mortandad de especies vegetales y peces por esta disminución del oxígeno disuelto del agua.

Las relaciones entre las cargas de las variables y la puntuación de los puntos de muestreo se lleva a cabo superponiendo los paneles A y B. Así, se observa que serían las variables de temperatura y especies de nitrógeno (amonio y nitrógeno total), las variables de mayor influencia en el periodo de verano húmedo (Grupo G(1)). En el cuadrante 2 destaca la correlación entre la dureza (calcio y magnesio), alcalinidad, conductividad y los sulfatos, y al superponer estas variables con el panel A, se observa que corresponde a los puntos de muestreo de final del río Águeda en La Fregeneda. Estas variables fisicoquímicas que en muchos casos se asocian a la naturaleza hidrogeológica de las aguas, indican diferencia, en cuanto a la naturaleza de las aguas, entre este punto de muestreo de La Fregeneda y el resto del cauce del río. También hacer notar que en la parte inferior del panel B (cuadrantes 3 y 4) se sitúan, agrupándose entre sí, las variables correspondientes al fitoplancton que siguiendo la metodología de superponer ambos paneles A y B se aprecia que coinciden con los puntos de muestreo correspondientes a los periodos secos, en especial destacando las cianofitas como una variable predominante durante el verano seco. Así la eutrofización de los sistemas de agua dulce también se ve reforzada por las condiciones de sequía y las cianobacterias, en particular son frecuentes en aguas eutróficas (Van Der Gucht *et al.*, 2005; Wiedner *et al.*, 2007).

Para este río Águeda, se ha analizado también la componente PC3 frente a la PC1. Así, en la figura 4.20 se muestran los resultados para los *scores* (panel A) y para las *loadings* (panel B). Se ha considerado tener en cuenta estas relaciones, ya que la PC3 captura una variabilidad del 11,46 % que junto con la variabilidad que captura la PC1 (29,70 %) y la variabilidad que captura la PC2 (18,45 %) se obtiene un captura de variabilidad total para estas tres componentes del 59,61 %, semejante a la variabilidad total capturada en el caso del río Alagón.

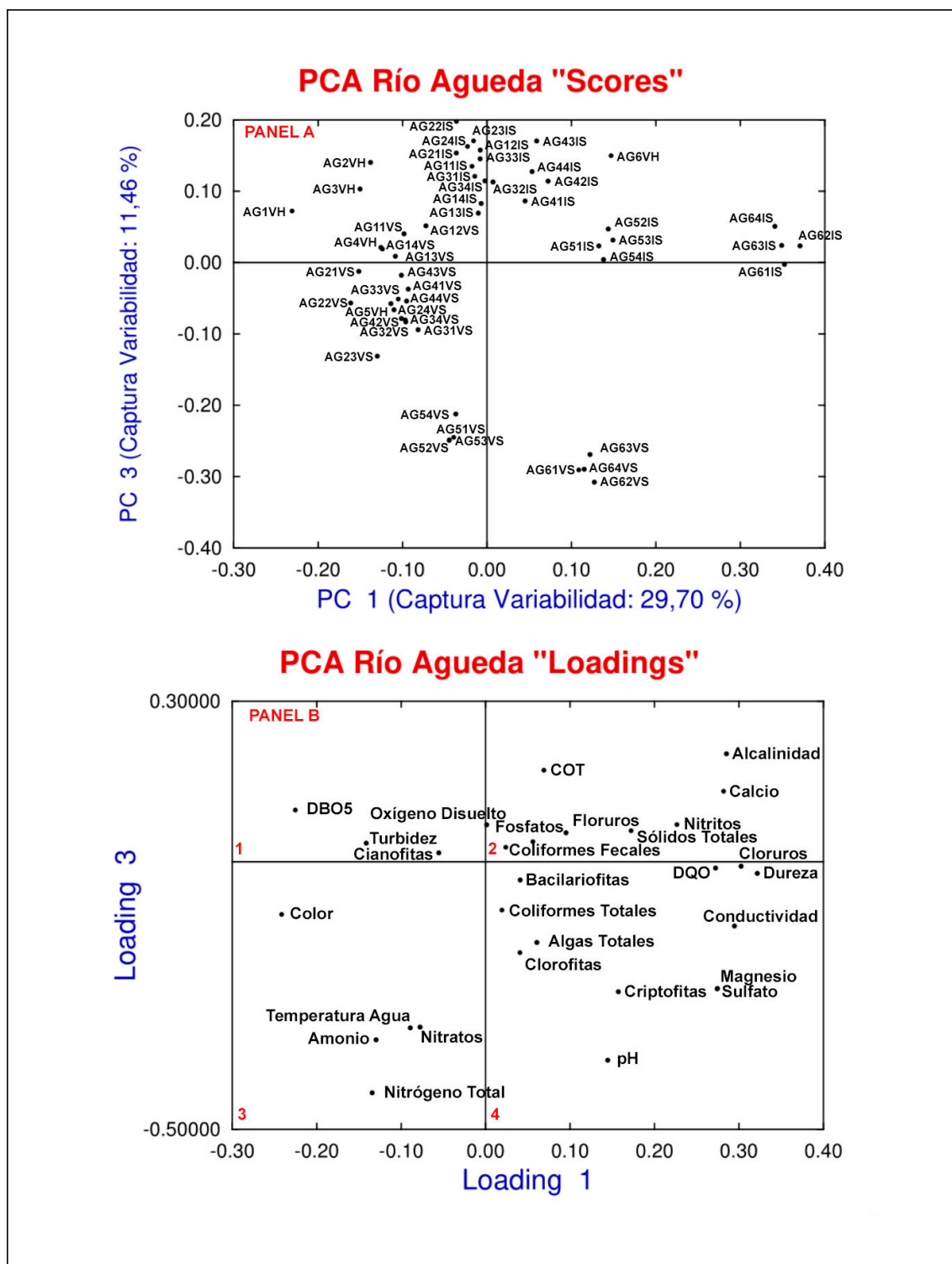


Figura 4.20 Representación de las componentes PC1 y PC3 del Río Águeda, mostrando las puntuaciones de los puntos de muestreo (Panel A) y de las cargas de las variables (Panel B).

En el panel A de la figura 4.20 se representa el mapa de los *scores*. La componente principal PC1, como ya se ha indicado, discrimina entre los distintos periodos estacionales, situándose más a la izquierda del eje de la PC1 el periodo húmedo, en el centro se colocan los puntos de muestreo correspondientes al invierno seco y a la derecha estarían los puntos del verano seco. En cuanto a la PC3 se observa que sigue discriminando por la posición geográfica de los puntos de muestreo a lo largo del cauce del río, como se vio en el río Alagón, coincidiendo con el hecho que este río Águeda está regulado con un embalse en cabecera, lo cual hace que el caudal sea más constante y por lo tanto sus variables medidas son más homogéneas a lo largo del cauce del río y los puntos de muestreo quedan más agrupados.

En el panel B se representan el mapa de las cargas para las variables en las componentes PC1 vs PC3. Se observan asociaciones de las variables en grupos semejantes a los observados en la figura 4.19, lo cual resulta coherente. Destacar la proximidad entre el bacterioplancton (coliformes totales y fecales) y el fitoplancton (algas) lo que indica similitud en cuanto a su comportamiento.

La interpretación para la PC3 (eje de ordenadas), en cuanto a las relaciones entre los puntos de muestreo y las variables, se puede hacer superponiendo ambos paneles A y B, exceptuando los puntos de muestreo del final del río (A6) y teniendo en cuenta que las variables en este río son más homogéneas al ser un cauce regulado. Destacar el grupo de variables que se observa al final del río (cuadrante 3 del panel B) que coincide con el punto A5*VS (puntos de muestreo en Siega verde en el Verano Seco) formado por las variables de las especies de nitrógeno (amonio y nitratos) y la temperatura del agua, que como se ha indicado anteriormente, su exceso es indicativo de los procesos de eutrofización del agua.

Como el objetivo buscado en un análisis PCA es que las nuevas componentes capturen la mayor variabilidad posible de las variables originales, se representa a modo ilustrativo en la figura 4.21 los resultados de la captura de variabilidad para las tres primeras componentes (59,61 %). Con este fin, en la parte inferior de dicha figura se ha representado en un gráfico 3D las tres componentes principales PC1, PC2 y PC3. Como

se ha indicado cada cara del hexaedro representa el PCA en 2 dimensiones mostrados en las figuras 4.19 y 4.20 para el río Águeda respecto de los puntos de muestreo. Igualmente se representa en la parte superior de la figura la cara correspondiente a los resultados de PCA de la componente PC2 con la componente PC3.

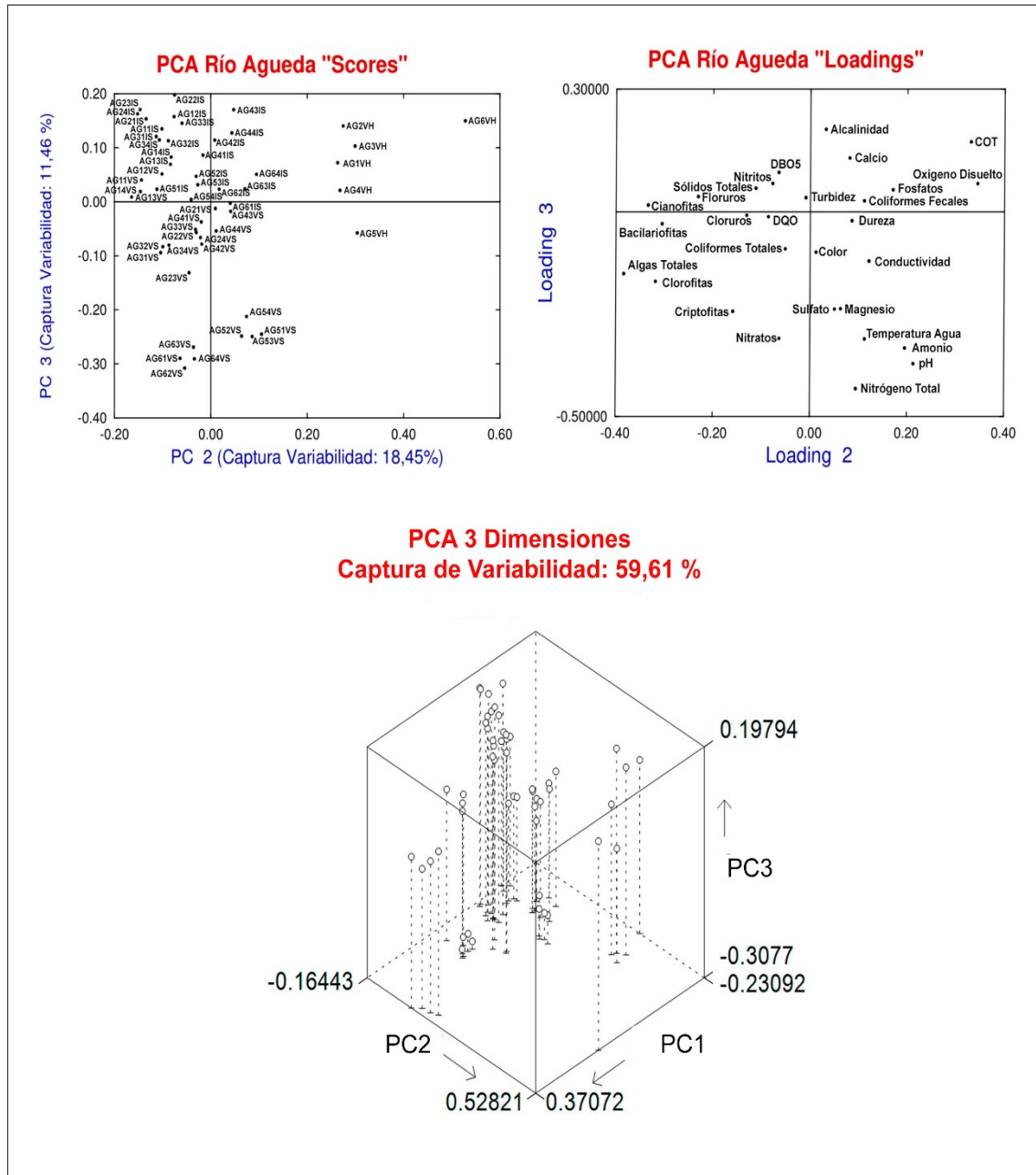


Figura 4.21 Representación de las componentes PC2 y PC3 del río Águeda correspondiente a las puntuaciones de los puntos de muestreo y a las cargas de las variables (Paneles superiores). Representación 3D del análisis PCA para los puntos de muestreo del río Águeda (Panel inferior)

IV.2.4.3 Resultados de PCA del río Huebra en los distintos periodos estudiados

La nomenclatura seguida en la representación gráfica de los puntos de muestreo del río Huebra utiliza el mismo código que el mostrado en la figura 3.2 del apartado de “Materiales y Métodos”. Esta nomenclatura se recuerda en la tabla 4.3. Así por ejemplo la abreviatura H43IS significa Alagón en el punto 4 “Antes de Yecla”, réplica 3 del periodo estacional denominado “Invierno seco” (IS).

Tabla 4.3 Nomenclatura puntos de muestreo del Río Huebra

Nomenclatura ríos	Nombre	Código	Replica	Periodo Estacional
	Huebra - Tamames	H1	1,2,3,4	VH, VS, IS
Huebra - Muñoz	H2	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Huebra - Cubo de Don Sancho	H3	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Huebra - Antes de Yecla	H4	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Huebra - Después de Yecla	H5	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Huebra - Cerralbo	H6	1,2,3,4	VH, VS, IS	
Huebra - Saucelle	H7	1,2,3,4	VH, VS, IS	

De manera similar a lo observado en los otros dos ríos estudiados, en la figura 4.22 se han representado los resultados obtenidos de las componentes principales PC1 y PC2, por un lado los valores de las puntuaciones para los puntos de muestreo (panel A) y por otro lado las cargas de las variables (panel B). Igualmente se han observado 3 grupos correspondientes a cada una de los periodos estacionales estudiados (G(1) verano húmedo, G(2) verano seco y el grupo G(3) invierno seco), aunque mientras los valores del periodo del verano húmedo y seco se agrupan muy bien mostrando que el comportamiento del río Huebra es homogéneo en estos periodos, los puntos de muestreo correspondientes al invierno seco están más dispersos, lo que indica un comportamiento más heterogéneo en este periodo. Indicar que la PC1 es la componente que captura

mayor variabilidad (29,74 %), la segunda componente principal PC2 captura una variabilidad del 22,50 %, que en total supone un aceptable 52,25 %.

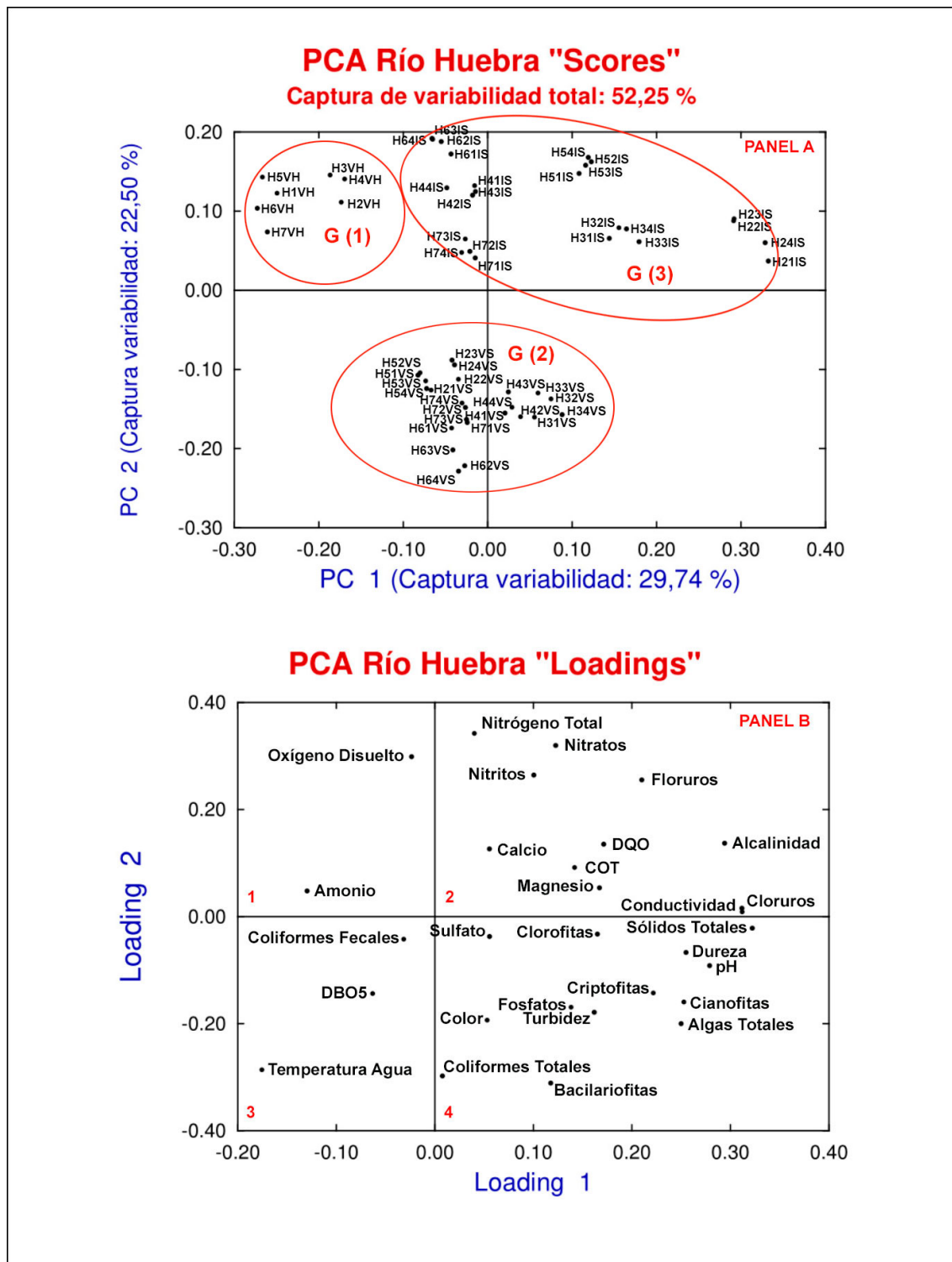


Figura 4.22 Representación de las componentes PC1 y PC2 del Río Huebra, mostrando las puntuaciones de los puntos de muestreo (Panel A) y de las cargas de las variables (Panel B).

En el panel A, al igual que en el caso de los otros dos ríos, la variable que captura mayor variabilidad PC1 representa la estacionalidad del río, siendo el periodo más a la izquierda, periodo húmedo, diferente a los otros dos periodos secos que siguiendo la línea ficticia marcada por el eje de la PC1 (abscisas) se sitúan en el mismo plano. También como se indicado se aprecia que los puntos de muestreo se agrupan más juntos en los grupos G(1) y G(2) que el grupo G(3), indicando una mayor heterogeneidad en los puntos de muestreo del invierno seco frente a los otros dos periodos estacionales. En cuanto a la segunda componente principal PC2 se observa en la parte superior del panel A, al grupo G(1) correspondiente al periodo estacional (Verano Húmedo) con un caudal de $1,18 \text{ m}^3/\text{s}$ y al grupo G(3) Invierno Seco (IS) con un caudal de $0,11 \text{ m}^3/\text{s}$ mientras en la parte inferior del panel se sitúa el verano seco con un caudal de $0,094 \text{ m}^3/\text{s}$, con lo que también se puede considerar que la componente principal PC2 representa la variación de caudal.

En el panel B destacar la relación que existe entre los nutrientes, mientras el fósforo se encuentra junto al grupo de los distintos tipos de algas (cuadrante 4 del panel B), las especies de nitrógeno se encuentran alejadas (en el cuadrante 2), lo que sugiere que para ríos de muy bajo caudal, ríos intermitentes, que estas dos especies (nitrógeno y fósforo) se comportan de manera diferente, teniendo gran influencia sobre el crecimiento de las algas. Así los fosfatos están positivamente correlacionados mientras que los compuestos de nitrógeno están inversamente correlacionados. Por último indicar las relaciones entre los puntos de muestreo y las variables. Al superponer los paneles A y B se observa que en el cuadrante 1 destaca el oxígeno disuelto como variable principal del periodo correspondiente al verano húmedo. En el cuadrante dos, que siguiendo la misma metodología indicada correspondería a los puntos de muestreo del periodo estacional invierno seco, se agrupan por un lado las variables correspondientes a la especies de oxidadas nitrógeno y las relacionadas con la materia orgánica como variables más importantes en este periodo estacional. Por otro lado indicar, que al igual que sucedía con los 2 ríos anteriores estudiados, en la parte inferior de ambos paneles, se observa la unión de los puntos de muestreo correspondientes al verano seco con las variables ecológicas como son las algas y los coliformes totales, junto con la temperatura, lo que sugiere la importancia que cobran estas variables en los periodos de mayor sequía.

La siguiente figura 4.23 se muestran los resultados de la PCA respecto de las componentes principales PC1 y PC3:

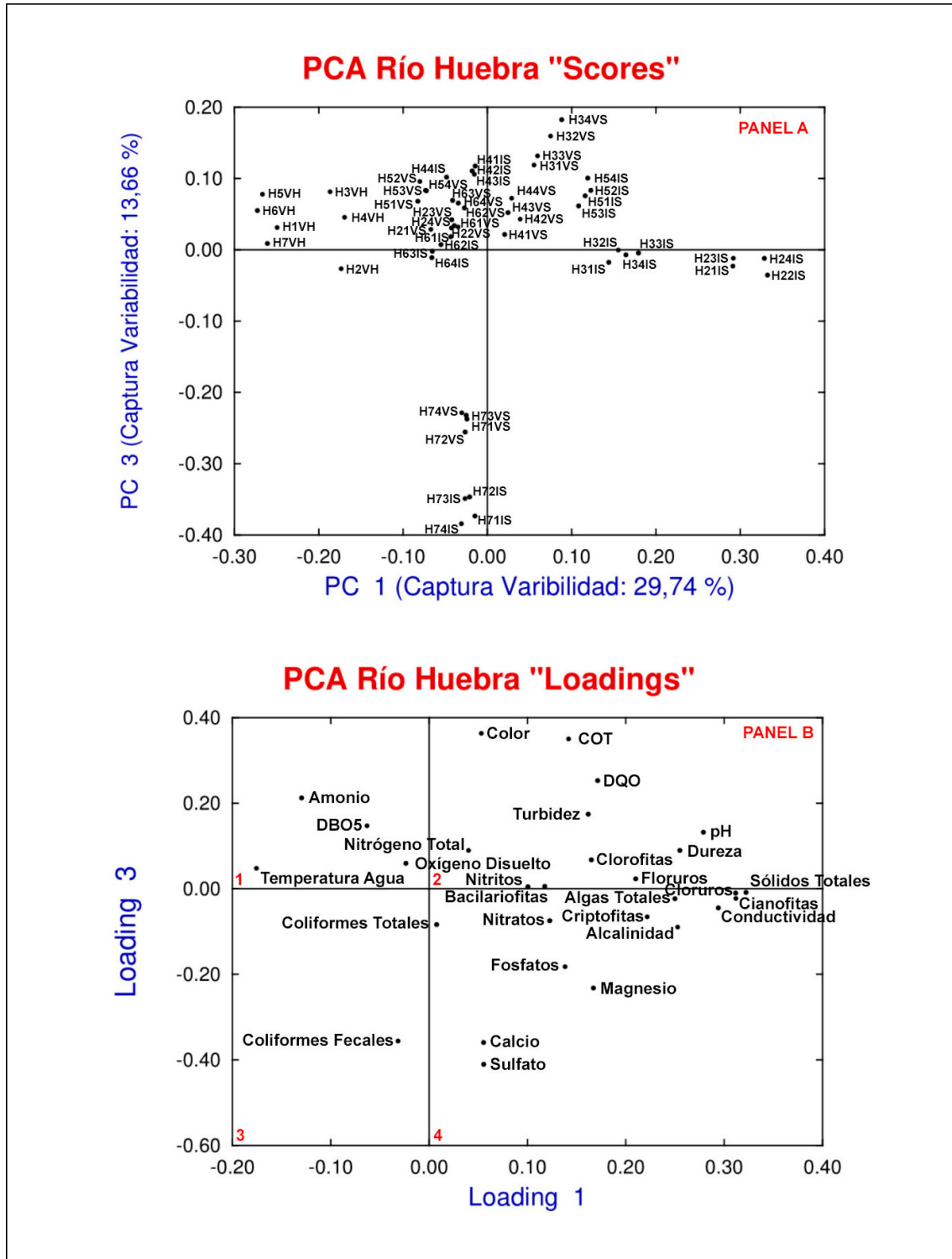


Figura 4.23 Representación de las componentes PC1 y PC3 del Río Huebra, mostrando las puntuaciones de los puntos de muestreo (Panel A) y de las cargas de las variables (Panel B).

Al igual que en los otros dos ríos anteriormente estudiados, es de interés incorporar al estudio las representaciones de los resultados del análisis de las componentes principales, PC1 y PC3. La PC1 captura una variabilidad del 29,74 % que junto con la variabilidad que captura la PC3 13,66 % y la variabilidad que capturaba la PC2 del 22,50 % obtenemos una captura de variabilidad total del 57,44 %. Como ya se ha indicado no se consideran las relaciones de la PC2 con la PC3, ni de las posteriores componentes principales (PC4 y superiores) porque la captura de variabilidad de estas componentes es muy baja, inferior al 10 %.

En el panel A, la componente principal PC1 discrimina entre los periodos estacionales, mostrando la misma tendencia que el Alagón y el Águeda situándose el verano húmedo a la izquierda frente a los otros dos periodos secos que se encuentran mezclados en el mismo plano, lo que indica la semejanza de estos periodos secos frente al húmedo y por tanto su distinto comportamiento. De igual manera, la PC3 nos marca la evolución de los puntos de muestreo a lo largo del cauce estudiado, situándose los puntos correspondientes al final del río (H7 Saucelle) en la parte inferior del citado panel.

En cuanto al panel B, se observan relaciones semejantes a los otros dos ríos estudiados, destacando las correlaciones negativas que hay entre el carbono orgánico disuelto y la DQO y los coliformes totales indicadores de contaminación antropogénica. Superponiendo los paneles A y B en su parte superior, revela que coinciden estos elevados valores de materia orgánica con los puntos intermedios del río (H2 y H3) del periodo estacional seco, lo que sugiere que en ríos estacionales intermitentes, como es el Huebra en los periodos secos, siendo estos puntos intermedios donde se estanca más el agua, mayor tiempo de retención hidráulico, hay una mayor contaminación del agua y un mayor crecimiento del fitoplancton, en especial de las cianofitas, frente a los puntos finales desembocadura en el río Duero donde hay mayor circulación del agua. En cuanto a la observación de la evolución de las variables en función de la PC3, posición geográfica de los puntos de muestreo, no se observa una tendencia clara, pero variables como son los coliformes fecales, el calcio y el sulfato se sitúen cerca de esos puntos (H7) puede indicar también una mayor contaminación de tipo antropogénica al final del cauce del río Huebra.

Al igual que en los dos ríos anteriores se muestran en la figura 4.24 los resultados de la PCA respecto de las componentes principales PC2 y PC3, y la representación en tres dimensiones del análisis PCA para los puntos de muestreo del río Huebra (Panel inferior) en el que se observa que la máxima variabilidad alcanzada con las 3 componentes principales de mayor peso PC1, PC2 y PC3 es de un 57,44 %.

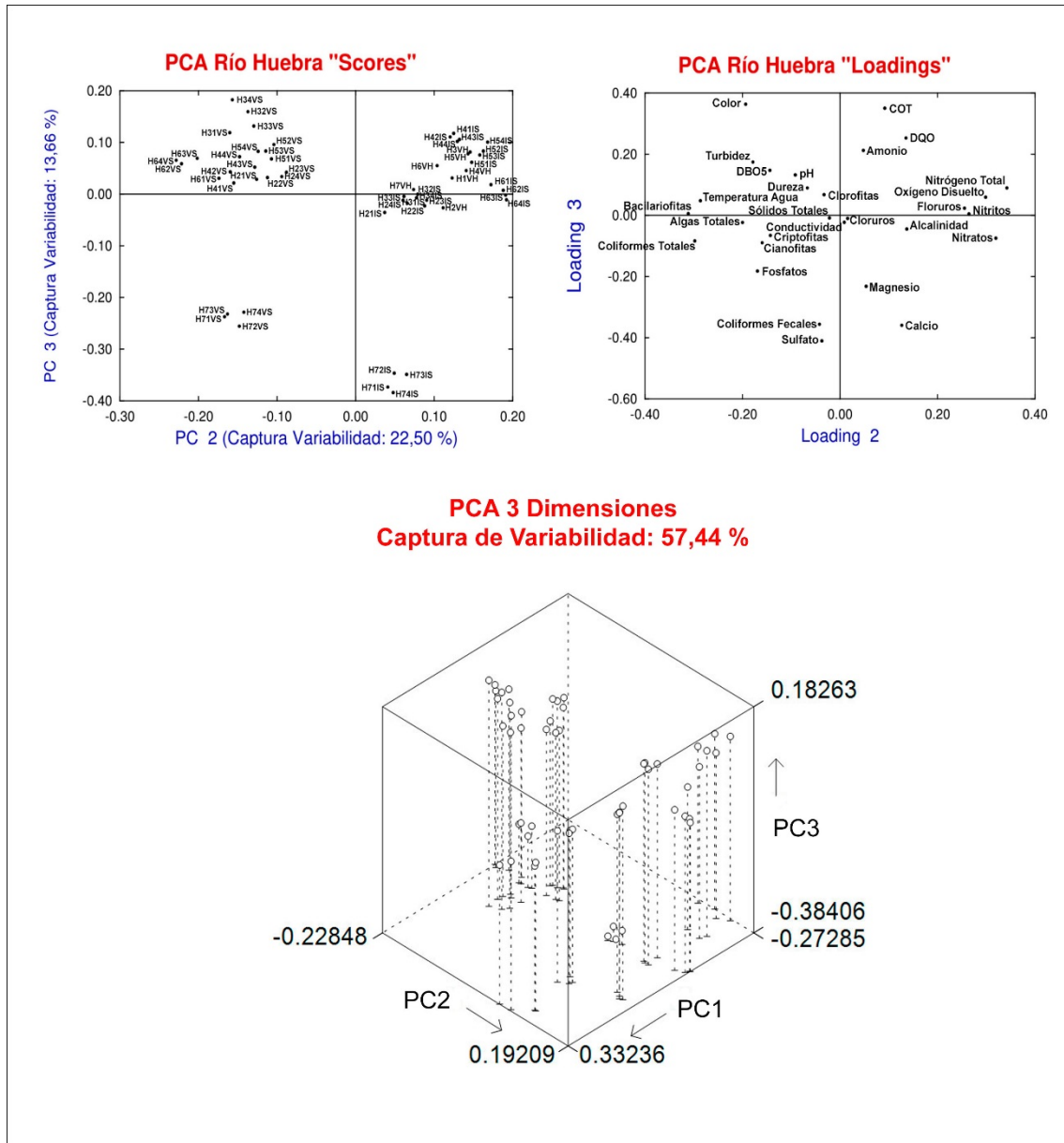


Figura 4.24 Representación de las componentes PC2 y PC3 del río Huebra correspondiente a las puntuaciones de los puntos de muestreo y a las cargas de las variables (Paneles superiores). Representación 3D del análisis PCA para los puntos de muestreo del río Huebra (Panel inferior).

IV.2.5 Análisis Multivariante simultaneo de variables y puntos de muestreo mediante técnicas BIPLLOT

La técnica de Biplot (Gabriel, 1971), es una técnica estadística multivariante que permite el análisis exploratorio simultaneo de las variables y de los casos (puntos de muestreo), superponiendo en un mismo gráfico los puntos de muestreo y las variables, con el fin de visualizar simultáneamente las relaciones existentes entre ambos. Los gráficos biplot son un método complementario al análisis de componentes principales (PCA) realizado en el apartado anterior, ya que sirve para confirmar y ampliar las interpretaciones de los estudios PCA. Como ya se ha expuesto en “Materiales y Métodos”, la técnica biplot tiene unas características matemáticas distintas a las de un análisis PCA, si bien comparten el objetivo de reducir el elevado número de variables a dos o tres variables hipotéticas que faciliten la interpretación de los datos. Para ello, al igual que la técnica de análisis de componentes principales, se recurre a la captura de la variabilidad en coordenadas principales por el procedimiento matemático de factorización de la matriz de datos originales por descomposición en valores singulares (SVD).

Los análisis biplot se realizaron mediante el paquete estadístico SIMFIT (Bardsley, 2017) utilizando los datos de los tres ríos estudiados en el presente trabajo, pero en este caso se ha analizado cada periodo estacional por separado, con el fin de centrarnos más en los puntos de muestreo a lo largo de cada río y en la asociación entre variables. Se prepararon las correspondientes matrices de datos con las variables en columnas y los puntos de muestreo en las filas (cuatro replicas por periodo estacional, excepto para el periodo húmedo que tenía una réplica). Las variables analizadas fueron 29 en total (21 fisicoquímicas y 8 ecológicas). Debido a que las magnitudes de las variables eran bastante diferentes, se vio la necesidad de estandarizarlas a media cero (centrado) y desviación estándar uno (escalado), con el fin de que los valores fueran homogéneos y no predominaran unas variables frente a otras. Los biplots han sido del tipo llamado simétrico que da el mismo énfasis a los puntos que a las variables (ver “Materiales y Métodos”).

IV.2.5.1 Resultados del análisis multivariante biplot del río Alagón en los distintos puntos de muestreo y estaciones estudiadas

Con el fin de hacer representaciones 2D, se han representado los dos primeros factores (F1 y F2), que son los que extraen la mayor variabilidad de los datos. El porcentaje de varianza capturado se indica en los gráficos. Así mismo, para facilitar la comprensión de los gráficos se han representado las variables con vectores y los puntos de muestreo con asteriscos.

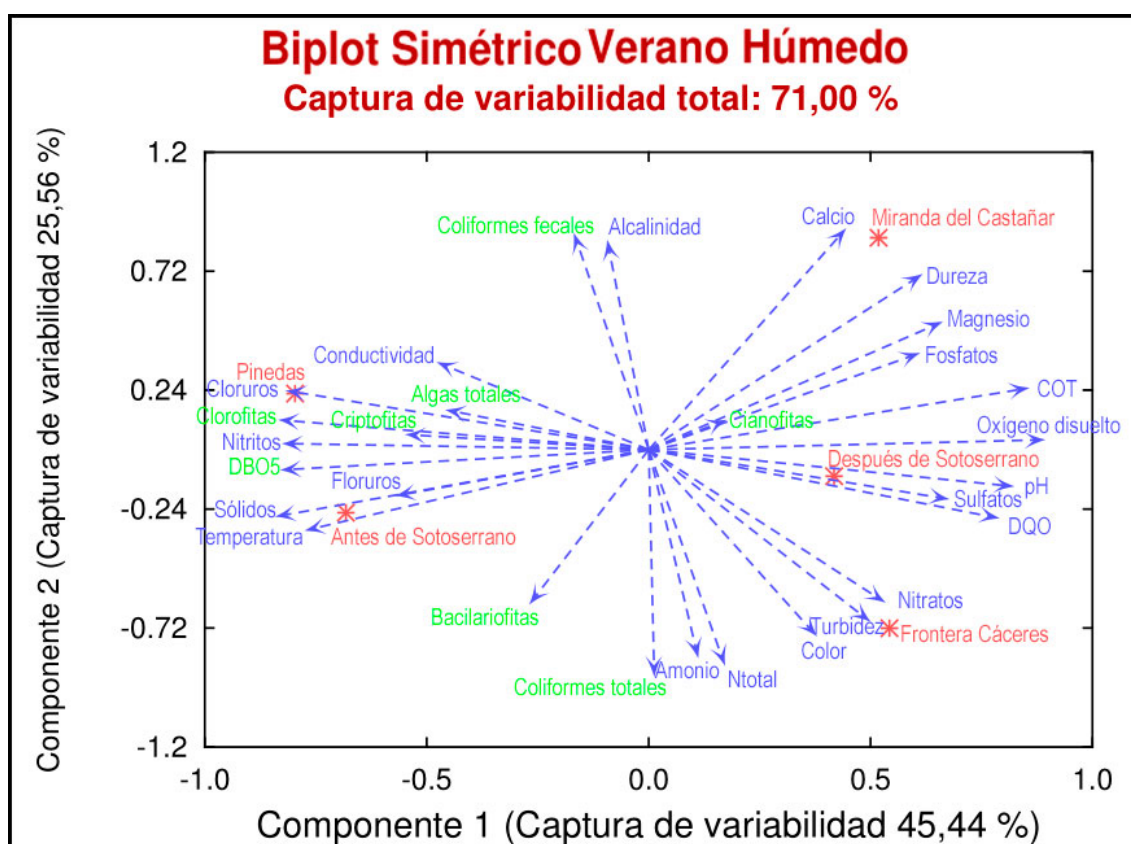
A la hora de interpretar los gráficos de acuerdo a lo que se indicó en el capítulo de “Materiales y Métodos”, los asteriscos (puntos de muestreo) que quedan próximos entre sí, significa que son muy similares en cuanto a los valores de las variables, y viceversa cuando los puntos se encuentran muy separados. Los vectores (variables) que aparecen cercanos, ángulos pequeños entre ellos, significan que las variables a las que se refieren están muy correlacionadas positivamente. Los vectores perpendiculares serán aquellos cuyas variables presentan correlación nula y los vectores en sentido contrario significan que las variables entre sí están correlacionadas negativamente. Los valores en cada variable para un punto de muestreo se interpretan proyectando perpendicularmente su asterisco sobre la línea del vector correspondiente.

Para la interpretación de estos gráficos se ha tenido principalmente en cuenta la dinámica del fitoplancton, que como se ha indicado en los apartados anteriores, implica diversas interacciones, incluyendo los ciclos del carbono, del fósforo, del nitrógeno, las condiciones ambientales, la cinética del oxígeno disuelto y sus relaciones con el bacterioplancton. Por ello, se estudiarán principalmente las relaciones entre las distintas variables antes citadas, explicando en cada caso estas interacciones entre ellas.

Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas. Los vectores con etiquetas en azul corresponden a las variables fisicoquímicas y mientras que los vectores que tienen las etiquetas en verde se refieren a las variables ecológicas.

a. Río Alagón en verano húmedo

En la figura 4.25 se muestra el gráfico biplot del río Alagón para el periodo estacional verano húmedo en el cual solo se realizó una réplica en cada punto de muestreo. En el verano húmedo el factor 1 capturó una variabilidad del 45,44 % y el factor 2 capturó una variabilidad del 25,56 %, lo que supone una captura global del 71,00 % lo que es bastante aceptable.



4.25 Gráfico biplot del río Alagón en el periodo estacional verano húmedo. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas.

Pasando a interpretar este gráfico se observan las siguientes características:

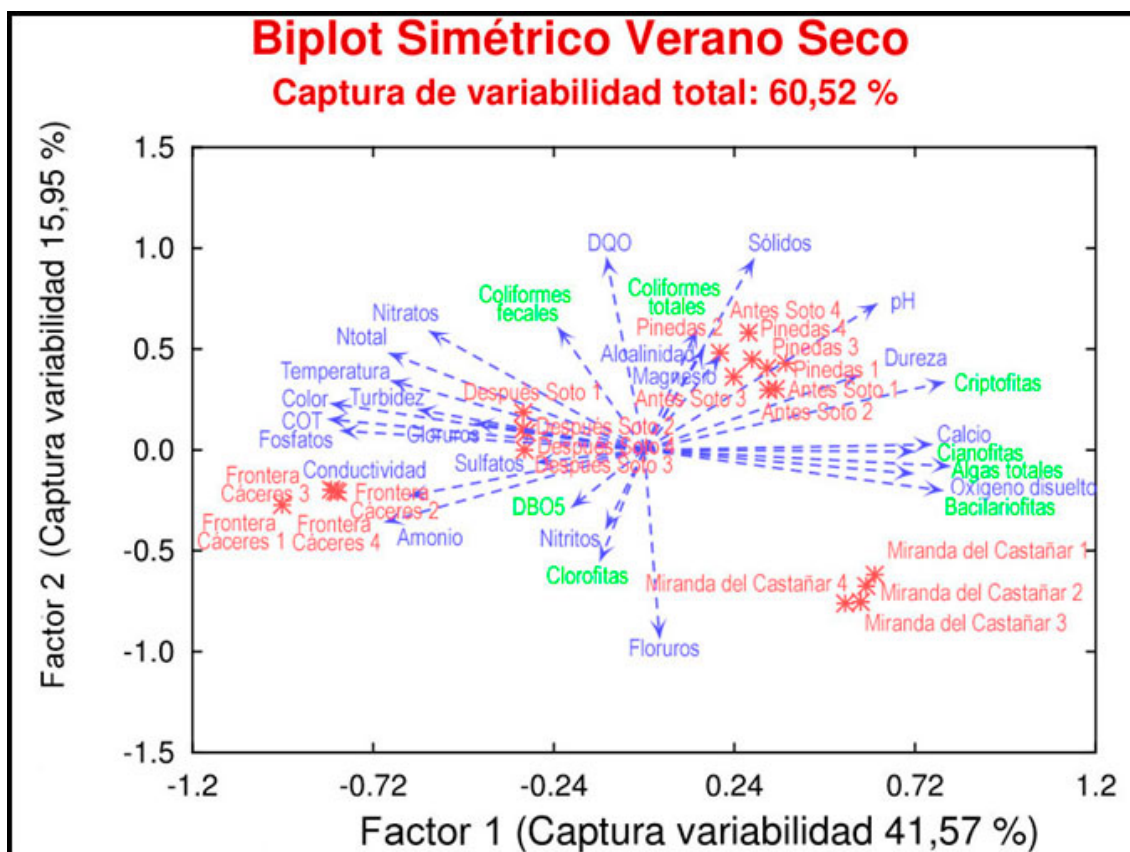
- En cuanto a las variables se observa que las algas clorofitas y las criptofitas (que son las algas predominantes) están directamente correlacionadas con las algas totales en este periodo estacional, mientras que las cianofitas o cianobacterias están

inversamente correlacionadas con las clorofitas y las criptofitas. Con respecto a estas algas (clorofitas y criptofitas), los vectores se orientan en un grupo relativamente compacto a la izquierda del gráfico, que está directamente asociado con variables como son la temperatura, la DBO₅ y los nitritos, e inversamente correlacionado con los fosfatos, la materia orgánica (COT y DQO) y el oxígeno disuelto.

- La correlación inversa entre la DBO₅ y el oxígeno disuelto es coherente ya que un aumento de la DBO₅ implica una disminución del oxígeno disuelto.
- Las cianofitas están directamente correlacionadas con la materia orgánica y el oxígeno disuelto e inversamente correlacionadas con la temperatura, la DBO₅ y los nitritos. Estas relaciones están de acuerdo con el hecho que estos organismos fueron los primeros fotosintetizadores oxigénicos, y por lo tanto contribuyeron de manera decisiva a la oxigenación de la atmósfera primitiva terrestre.
- Por otro lado, llama la atención la correlación inversa entre los coliformes fecales y los coliformes totales, bacterias que se han tomado como modelo para el estudio del bacterioplancton. Como es obvio, las bacterias coliformes incluyen a las bacterias coliformes fecales, por lo que esta correlación negativa indicaría que otros tipos de coliformes aumentan mientras que las bacterias coliformes fecales disminuyen en este periodo estudiado. Conviene también destacar que tanto los coliformes fecales como los coliformes totales presentan ausencia de correlación con las algas bacilariofitas, criptofitas y cianofitas o cianobacterias (vectores perpendiculares). Así mismo, se aprecia ausencia de correlación entre estas clases de algas y las especies de nitrógeno (amonio y nitrógeno total)
- En cuanto a los puntos de muestreo, se observa que al comienzo del río en “Pinedas” destacan las algas clorofitas y criptofitas, mientras que “después de Sotoserrano”, punto de muestreo en el tramo final del río destaca una mayor contaminación en materia orgánica (COT y DQO), debida el vertido del municipio, y al crecimiento de cianobacterias o cianofitas.

b. Río Alagón en verano seco

Para el verano seco los porcentajes de captura de variabilidad para el factor 1 y el factor 2 fueron del 41,57 % y del 15,95 % respectivamente, que supone un global de 60,52 %, lo cual se considera aceptable. Los resultados se muestran en la figura 4.26, cuya interpretación es la siguiente:



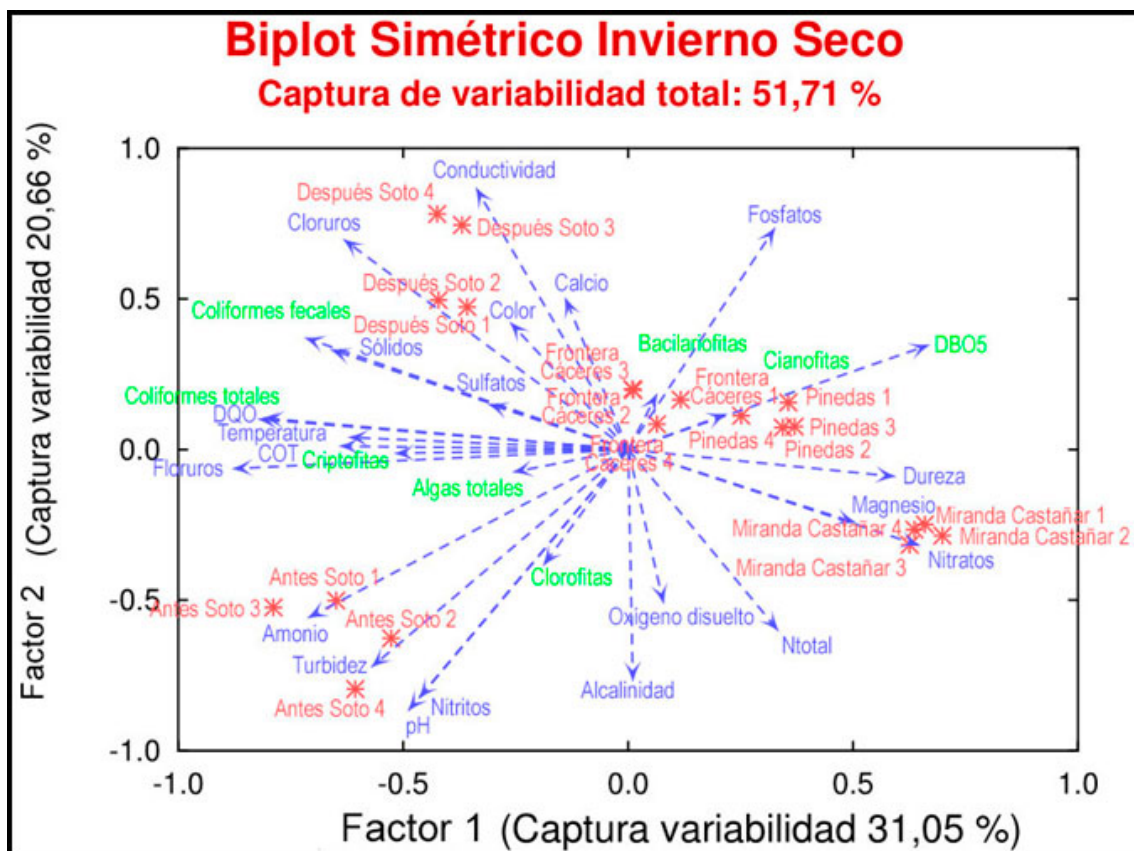
4.26 Gráfico biplot del río Alagón en el periodo estacional verano seco. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas

- En este periodo estacional, destaca como fitoplancton predominante son cianobacterias, criptofitas y bacilariofitas, y se observa que no guardan correlación con las algas clorofitas. Estas algas están inversamente correlacionadas con las especies de nitrógeno (nitratos y amonio), la materia orgánica, los fosfatos y la temperatura y directamente asociadas con el oxígeno disuelto.
- Al igual que sucedía en el periodo de verano húmedo no se observa correlación entre el fitoplancton y el bacterioplancton (coliformes), ya que sus vectores se sitúan perpendicularmente entre sí.

- En este periodo el fitoplancton está asociado a la primera parte del río (Miranda del Castañar, Pinedas y Soto), mientras que en la parte final del río (después de Sotoserrano y Frontera Cáceres) presentan valores altos en las variables que tienen sus vectores cercanos, como son la turbidez, color, conductividad, especies de nitrógeno, fosfatos y materia orgánica, lo que parece indicar que hay un aumento de la contaminación del agua a lo largo del cauce estudiado.

c. Río Alagón en invierno seco

En la figura 4.27 se muestra el gráfico biplot del río Alagón para el periodo estacional invierno seco. Para este periodo el porcentaje de captura de variabilidad para el factor 1 fue del 31,05 % y el del factor 2 fue del 20,66 %, lo que supone un global de 51,71 % que aunque no es óptimo, puede considerarse aceptable a efectos de la interpretación de ciertos patrones en el río. Estas interpretaciones serían las siguientes:



4.27 Gráfico biplot del río Alagón en el periodo estacional invierno seco. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas.

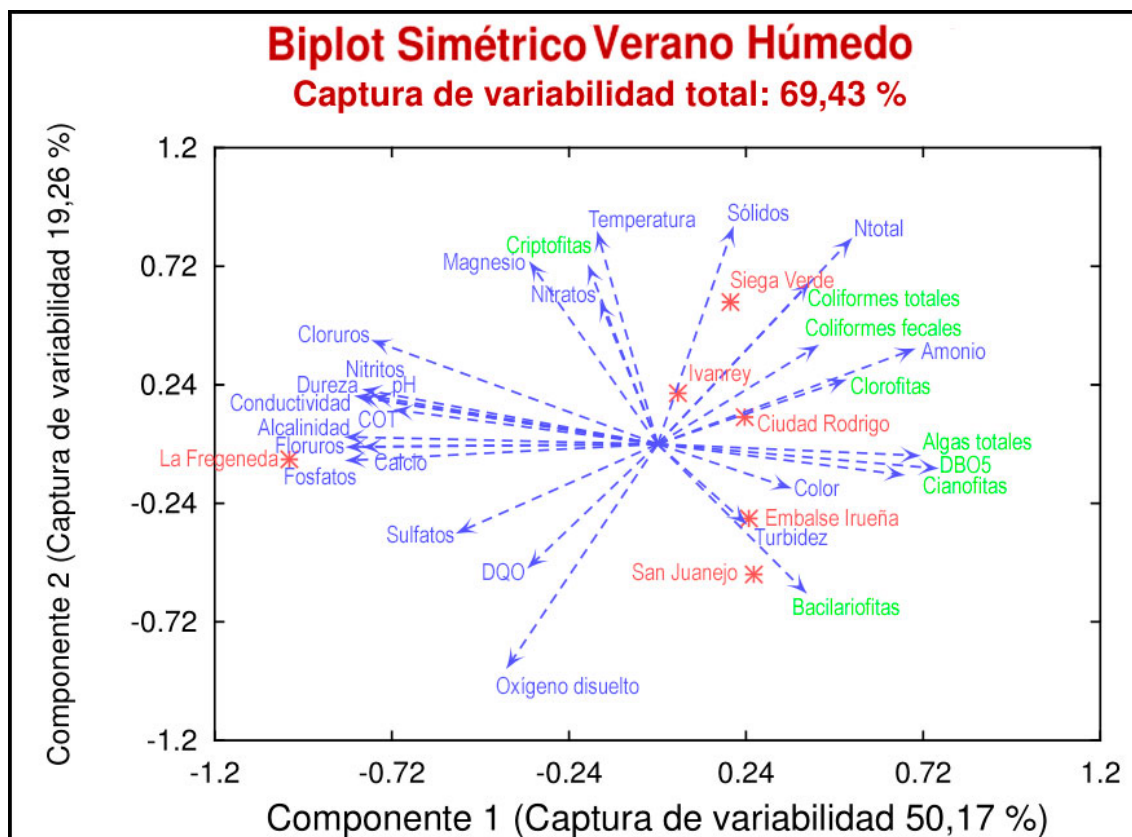
- Se observa que, de manera similar a lo que ocurría en otros periodos estacionales, en este río las cianobacterias y las algas bacilariofitas se asocian inversamente a las algas clorofitas y criptofitas. Estas cianobacterias y algas bacilariofitas están inversamente correlacionadas con el amonio, nitritos y la materia orgánica (COT y DQO) y positivamente asociado con la DBO₅ y los fosfatos.
- Por el contrario las algas clorofitas están directamente correlacionadas con el amonio, nitritos, el oxígeno disuelto y la materia orgánica. Cabría pensar, que hay una selectividad por parte de las cianobacterias, como organismos fijadores de nitrógeno, por las especies reducidas de nitrógeno como es el amonio.
- No se observa una correlación clara de las cianobacterias y algas bacilariofitas con los coliformes fecales y totales, al igual que ocurría en los periodos estacionales anteriormente comentados. Este bacterioplancton (coliformes totales y fecales) está directamente correlacionado con las algas criptofitas y clorofitas, la temperatura y la materia orgánica (COT y DQO). Esto es coherente con el hecho de que la temperatura es uno de los factores ambientales más importantes que influyen en la proliferación y supervivencia de los microorganismos, ya que a medida que aumentan las reacciones enzimáticas y las tasas de reproducción, aumenta el bacterioplancton. Cabe destacar también la fuerte relación que se observa entre la materia orgánica y el bacterioplancton.
- En este periodo estacional no se aprecia una tendencia clara entre los puntos de muestreo y las cianofitas, ya que los puntos se sitúan próximos entre sí, es decir, puntos comienzo del río (Pinedas) y del final del río (Frontera Cáceres). Aunque eso sí, los puntos de muestreo que aparecen con cuatro réplicas por punto, las cuatro réplicas siempre aparecen próximas entre sí como es razonable. En cambio, se sigue observando que las clorofitas se sitúan en puntos con aguas menos contaminadas, como es el punto de muestreo “Antes de Sotoserrano”, localizado antes del vertido de esa localidad, que es la más importante en el tramo de río estudiado.
- Igualmente no se observa una tendencia clara a lo largo del cauce de los puntos de muestreo con respecto a la contaminación, por lo anteriormente citado.

IV.2.5.2 Resultados del análisis multivariante biplot del río Águeda en los distintos puntos de muestreo y estaciones estudiadas

Se ha seguido la misma metodología que la llevada a cabo anteriormente en el análisis del río Alagón, intentando mostrar los nexos de unión entre las diferentes clases de fitoplancton entre sí y con el bacterioplancton, así como su vinculación con las diferentes variables fisicoquímicas medidas.

a. Río Águeda en verano húmedo

En la figura 4.28 se muestra el gráfico biplot del río Águeda para el periodo estacional verano húmedo. En este caso, solo se realizó una réplica en cada punto de muestreo. El factor 1 capturo una variabilidad del 50,17 % y el factor 2 del 19,26 %, lo que supone una captura global del 69,43 %, que resulta bastante aceptable considerando el alto número de variables analizadas. Este gráfico biplot se interpreta a continuación:



4.28 Gráfico biplot del río Águeda en el periodo estacional verano húmedo. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas

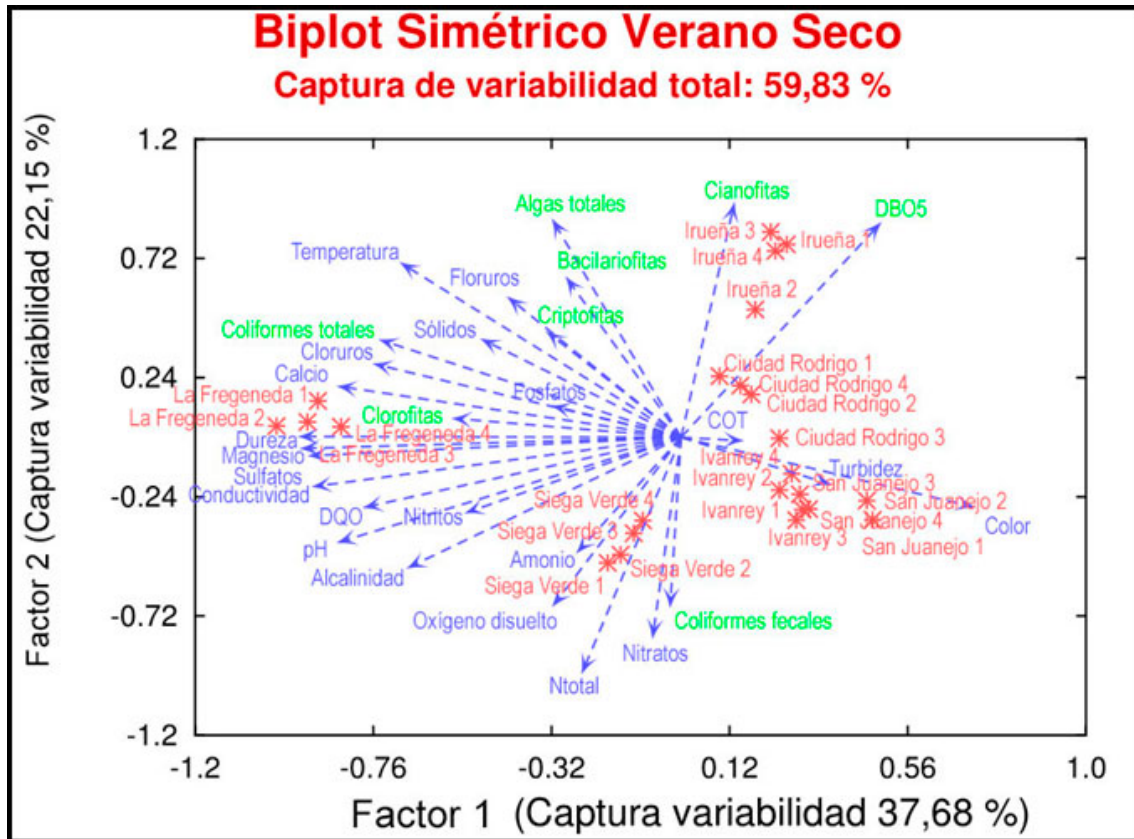
- En este río y durante este periodo, se pone de manifiesto, de nuevo, la asociación entre las cianofitas y las bacilariofitas, y en este caso también la cercanía de ambas bacterias con las algas clorofitas, mientras que las algas criptofitas se pueden considerar negativamente correlacionadas con las cianofitas y en especial con las bacilariofitas (vectores opuestos). Estas algas clorofitas y bacilariofitas, así como las cianofitas, están positivamente correlacionadas con la DBO₅, y con las especies de nitrógeno como el amonio pero están inversamente correlacionados principalmente con la materia orgánica y los fosfatos, nitritos y la conductividad. Así mismo las algas están poco asociadas con la temperatura y el oxígeno disuelto, cuyos vectores son prácticamente ortogonales a los de las algas, indicando que no están o están poco correlacionados con el fitoplancton.
- También hay que destacar cierta correlación entre el bacterioplancton (coliformes) y las algas clorofitas, como se había visto anteriormente en el caso del río Alagón. A su vez, el bacterioplancton (coliformes) está positivamente correlacionado con el amonio y nitrógeno total y correlacionado negativamente con la materia orgánica (COT y DQO).
- En cuanto a los puntos de muestreo, lo más destacable es la diferencia entre el punto final del río “La Fregeneda”, colocado a la izquierda del gráfico, frente a los otros 5 puntos de muestreo que están colocados a la derecha. Este punto de muestreo de “La Fregeneda” está próximo a vectores que indican variables como la conductividad, la alcalinidad y distintos iones (cloruros, fluoruros, etc.), lo que denota unas características de las aguas distintas a las del resto del cauce (Iruña, Sanjuanejo, Ciudad Rodrigo, Ivanrey y Siega Verde), hecho que puede ser debido a la influencia de las aguas del río Duero sobre las aguas del río Águeda, ya que este punto de muestreo de La Fregeneda se encuentra junto a la desembocadura del río Águeda en el río Duero, por lo que es posible una cierta mezcla de sus aguas.
- La producción de algas es la principal fuente primaria de carbono que entra al medio acuático, aunque este elemento también puede entrar a los sistemas a través de cargas externas, como son los vertidos de aguas residuales a los cauces.

Así, cabría pensar que la explicación a la correlación positiva entre el bacterioplancton (coliformes totales y fecales) y las algas clorofitas es debido, como se ha mencionado con anterioridad, a que el carbono orgánico disuelto (COT) desprendido en los procesos biológicos, como es la respiración de estas algas clorofitas, es aprovechado para el desarrollo bacteriano. Este hecho es coherente con la correlación negativa, como se observa en el gráfico biplot, entre la materia orgánica (DQO y COT) y el bacterioplancton (bacterias coliformes totales y fecales) lo que indica un consumo de la materia orgánica por parte del bacterioplancton. Además, la correlación positiva, entre el bacterioplancton (coliformes) y las algas clorofitas, se produce en aguas poco contaminadas, sin exceso de carbono, de manera que estas algas son utilizadas en la actualidad como indicador de la calidad del agua porque su presencia se asocia con aguas limpias.

- Alternativamente, se ha descrito el efecto contrario en aguas contaminadas, ya que es conocido que la actividad bacteriana tiende a aumentar con el incremento en el estado trófico (Biddanda *et al.*, 2001), por lo que en aguas eutrofizadas, con exceso de carbono, también darán lugar a un aumento de la actividad bacteriana, en especial de los coliformes fecales, es decir, existiría en este caso una correlación positiva materia orgánica (DQO y COT) y el bacterioplancton (coliformes totales y fecales) que no es observable en el gráfico biplot de la figura 4.28, por lo que se podría pensar que en este caso se tratan de aguas limpias.

b. Río Águeda en verano seco

Para este periodo de verano seco en el río Águeda, los resultados del gráfico biplot se muestran en la figura 4.29. Como se muestra la figura, el factor 1 capturó una variabilidad del 37,58%, el factor 2 una variabilidad del 22,15 %, lo que implica una variabilidad total moderada del 59,83 %. La interpretación de los resultados que se observan sería la siguiente:



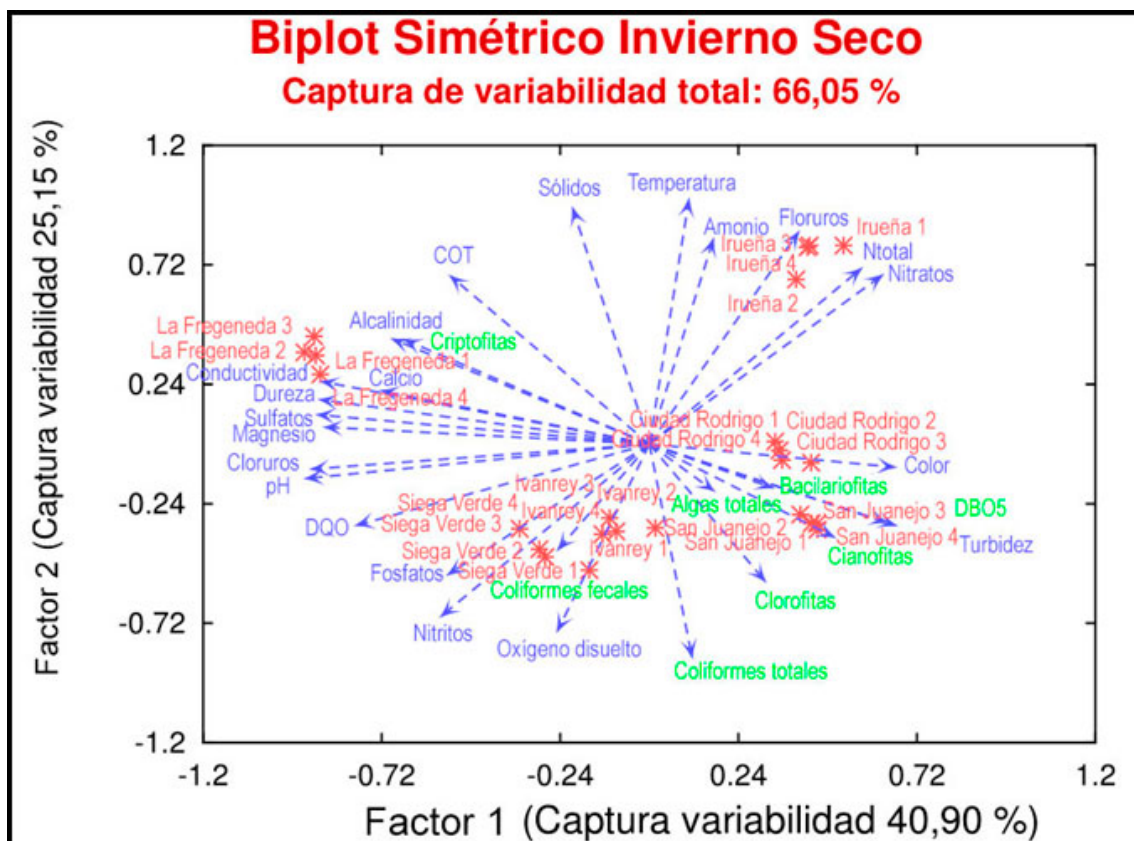
4.29 Gráfico biplot del río Águeda en el periodo estacional verano seco. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas

- En cuanto a la relación entre las diferentes clases de fitoplancton, se aprecia una correlación positiva alta entre las bacilariofitas y las criptofitas (vectores cercanos) y menos acusada con las cianofitas (cuyo vector está más alejado), mientras que no se observa una asociación de las cianofitas con las algas clorofitas (vectores casi perpendiculares). Destacar, como se había observado en el Alagón durante los periodos secos, la asociación negativa de las cianofitas con las especies de nitrógeno (nitrógeno total, amonio y nitratos), así como con el oxígeno disuelto (vectores con sentidos opuestos). A su vez las cianofitas presentan cierta correlación positiva con la DBO₅ y las criptofitas y las bacilariofitas aparecen en el gráfico con una cierta asociación positiva con la temperatura (vectores cercanos en el mismo sentido). También se observa una ausencia de correlación entre las cianofitas, con los fosfatos y la materia orgánica. Por otro lado, destaca la asociación negativa entre las cianobacterias con los coliformes fecales (vectores opuestos).

- En cuanto a los puntos de muestreo, destaca la diferente naturaleza del agua que se aprecia en el punto final del río “La Fregeneda” con altos valores de dureza, sulfatos, alcalinidad, etc. diferentes a los que se aprecian en otros puntos de muestreo del río. Por su parte, las cianofitas presentan valores elevados en la zona del embalse de Iruña, que es el punto de mayor volumen de agua del río Águeda.

c. Río Águeda en invierno seco

El último análisis biplot corresponde al río Águeda se refiere al periodo invierno seco, cuyos resultados se han representado en la figura 4.30. Para este periodo el factor 1 captura una variabilidad del 40,90 %, el factor 2 por su parte una variabilidad del 25,15 %, lo que supone una captura total de variabilidad aceptable del 66,05 %. Las interpretaciones de este gráfico se exponen a continuación.



4.30 Gráfico biplot del río Águeda en el periodo estacional verano invierno seco. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas

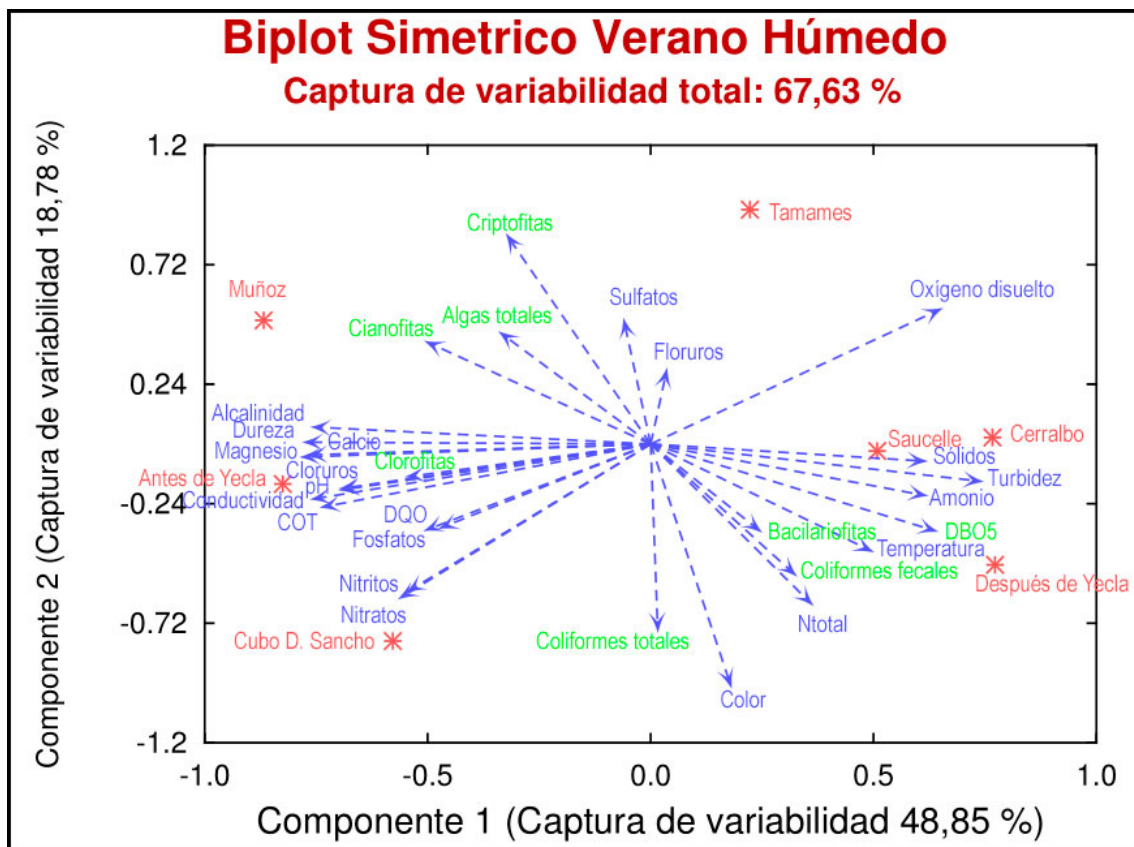
- De nuevo, se advierte la correlación positiva entre las bacilariofitas con las clorofitas y las cianofitas mientras que todas ellas están inversamente relacionadas las algas criptofitas. También destaca la asociación entre el fitoplancton y el bacterioplancton, en especial las clorofitas con los coliformes totales. Estas algas clorofitas, cianofitas y bacilariofitas, están positivamente correlacionadas con la DBO₅ e inversamente asociadas con el carbono orgánico total (COT). Por el contrario si se comparan los vectores de las cianofitas, bacilariofitas y criptofitas con los vectores que representan a la temperatura, amonio, nitratos, fosfatos y oxígeno disuelto, se observa una cierta tendencia a la ortogonalidad, lo que indica ausencia de correlación.
- Por su parte, el bacterioplancton, sobre todo los coliformes totales, están directamente asociados al oxígeno disuelto e inversamente relacionados con la materia orgánica (COT y DQO) y las especies de nitrógeno (amonio y nitritos).
- Destaca también la correlación negativa entre el fósforo y las especies de nitrógeno (amonio, nitratos y nitrógeno total). Generalmente la escasez de nitrógeno se asocia a su consumo por parte de fitoplancton y en menor medida a las posibles pérdidas de las especies de nitrógeno a la atmósfera por los procesos de desnitrificación bacteriana, que se producen principalmente por anaerobiosis en aguas estancadas. En particular hay que mencionar que el consumo por parte del fitoplancton del fósforo, en forma de fosfatos en medio acuoso, es muy baja en relación al consumo de nitrógeno y del carbono, estando la relación C/N/P aproximadamente en 109/16/1 (relación de Redfield, 1958). Cuando el consumo de nitrógeno se acentúa y se tiene una baja relación nitrógeno/fósforo (N/P), se induce el crecimiento de la biomasa de algas y de las bacterias fijadoras de nitrógeno atmosférico, lo que implica un fuerte crecimiento de las cianofitas o cianobacterias (Anderson *et al.*, 2002).
- Por último, en cuanto a las relaciones de los puntos de muestreo con las variables medidas, hay que indicar que el comienzo del río (embalse de Irueña) está asociado principalmente con las especies de nitrógeno (nitrógeno total, amonio y nitratos), la parte intermedia del río (Sanjuanejo, Ciudad Rodrigo, Ivanrey y Siega Verde) con los diferentes clases de fitoplancton y bacterioplancton, y la parte final del río (La Fregeneda) con las variables que dependen de la naturaleza del agua como son la dureza, alcalinidad y la conductividad, así como con las algas criptofitas.

IV.2.5.3 Resultados del análisis multivariante biplot del río Huebra en los distintos puntos de muestreo y estaciones estudiadas

Para finalizar el estudio de la conexión existente entre las diferentes variables fisicoquímicas y las variables ecológicas en los distintos periodos estacionales estudiados, se muestran a continuación los resultados obtenidos para el río Huebra.

a. Río Huebra en verano húmedo

En la siguiente figura 4.31 se representa el biplot correspondiente al periodo estacional de verano húmedo. En este gráfico, el Factor 1 captura una variabilidad del 48,85 %, el factor 2 captura una variabilidad del 18,78 %, lo que supone una captura total de variabilidad del 67,63 %, porcentajes semejantes a los encontrados en el resto de cauces estudiados. La interpretación de este biplot se comenta a continuación:

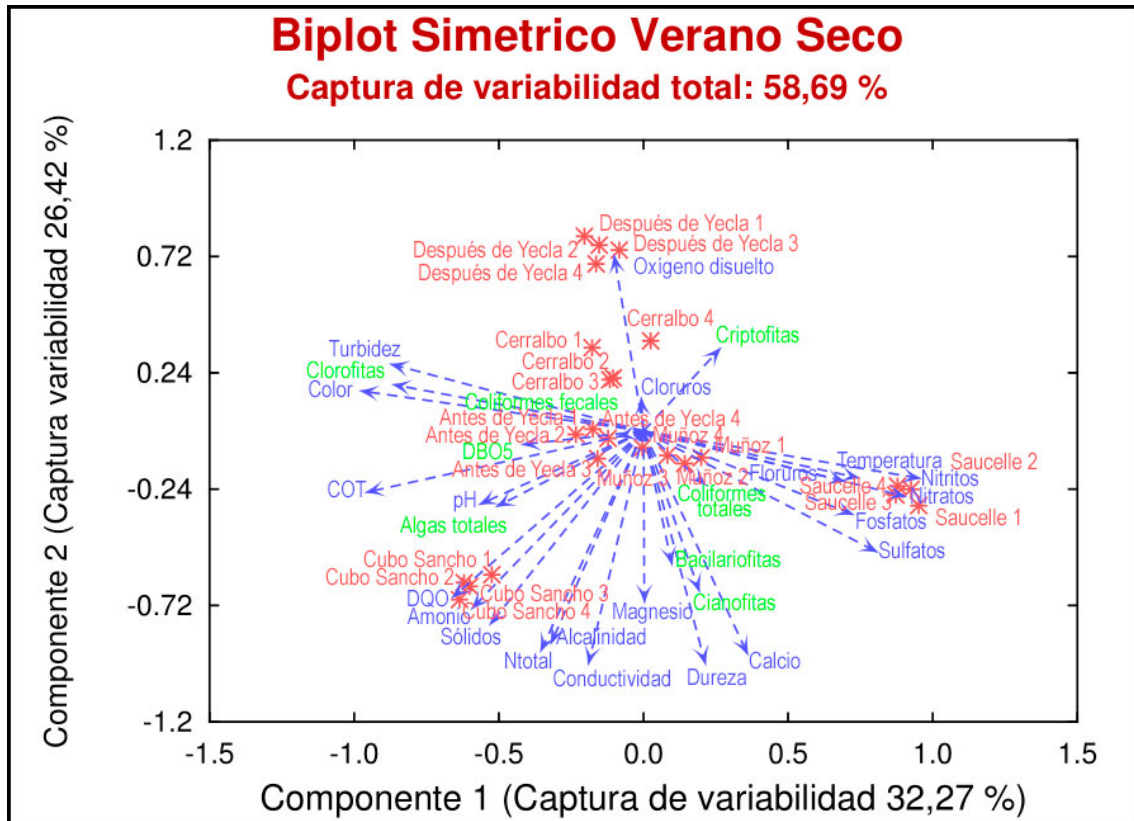


4.31 Gráfico biplot del río Huebra en el periodo estacional verano húmedo. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas

- Siguiendo con la misma metodología que en apartados anteriores, destaca la correlación entre las algas criptofitas y las cianobacterias o cianofitas, que a su vez están inversamente correlacionadas con las algas bacilarofitas. También se observa una correlación negativa de las algas criptofitas y las cianobacterias con la temperatura, la DBO₅, el amonio, el nitrógeno total y los coliformes fecales. Así mismo, los coliformes están directamente correlacionados con las variables temperatura, DBO₅ y amonio. En cambio, se aprecia una asociación positiva de los coliformes con los nitratos, materia orgánica y los fosfatos.
- En cuanto a los puntos de muestreo, destaca que los puntos finales del río (Después de Yecla, Cerralbo y Saucelle) se colocan a la derecha del gráfico, a la vez que se sitúan cercanos a los vectores que se refieren a las variables coliformes fecales, temperatura, DBO₅ y amonio, lo cual podría indicar un aumento de la contaminación de tipo antropogénica al final del río.
- Es interesante observar que los puntos “Antes de Yecla” y “Después de Yecla” están situados uno en el extremo derecho de biplot y el otro en el extremo izquierdo. “Antes de Yecla” presenta valores altos alcalinidad, dureza, calcio, COT, DQO, fosfatos, nitritos y nitratos, mientras que “Después de Yecla” los valores de dichas variables serían bajos, siendo allí altos los valores de sólidos, la turbidez, la DBO₅ y los coliformes totales. Esto se podría atribuir a que entre ambos puntos ha tenido lugar la entrada del afluente río Yeltes.

b. Río Huebra en verano seco

El estudio de este río en el verano seco, se muestra en el gráfico biplot de la figura 4.32 que incluye ahora 4 réplicas por punto de muestreo. En este caso, el factor 1 captura una variabilidad del 32,27 %, el factor 2 una captura de variabilidad del 26,42 % que en total supone una captura de la variabilidad del 58,69 %, la cual aunque es un poco inferior a la encontrada en otros casos, se considera todavía aceptable.

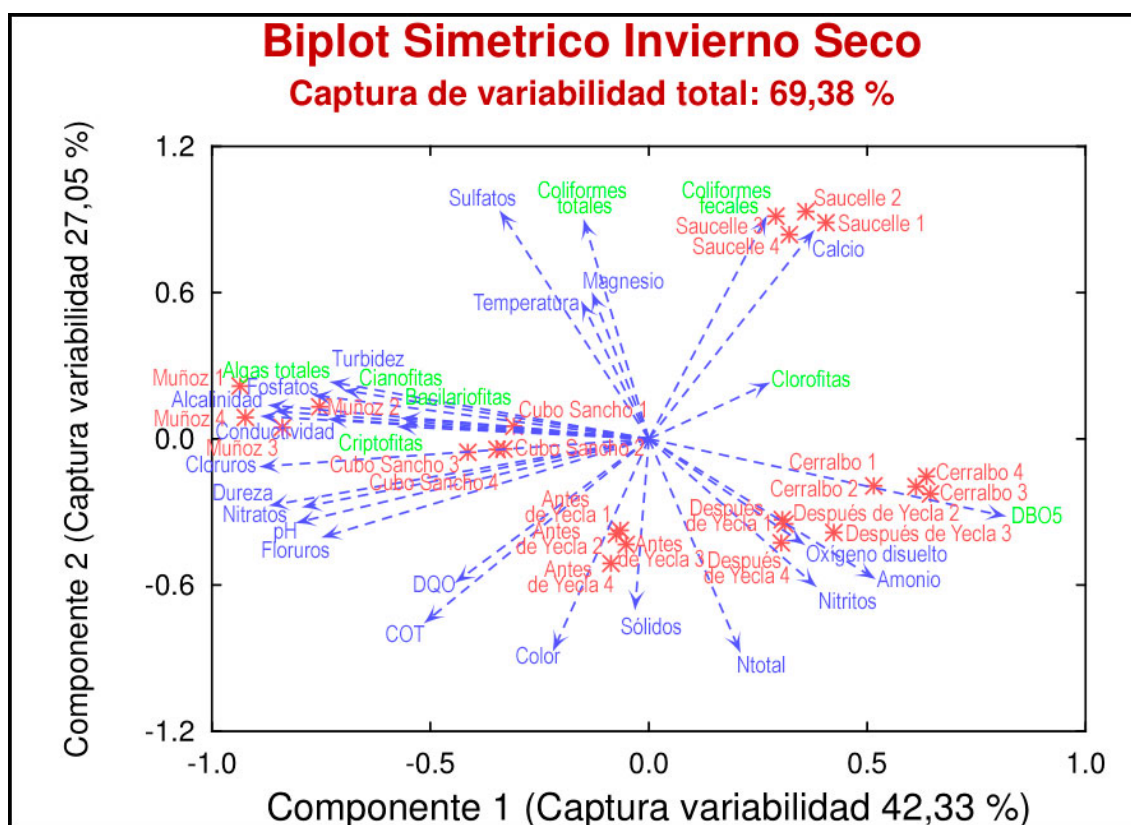


4.32 Gráfico biplot del río Huebra en el periodo estacional verano seco. Los asteriscos se refieren a los puntos de muestreo a lo largo del río y los vectores a las variables medidas

- Como se puede observar en el gráfico, las algas bacilariofitas se asocian con las cianobacterias o cianofitas, también se puede apreciar una relación negativa de estas con las algas clorofitas y con las algas criptofitas. Las algas clorofitas por su parte se asocian con la materia orgánica, la DBO₅ y los coliformes fecales, mientras que están negativamente correlacionados con la temperatura, nitratos, fosfatos y sulfatos.
- En cuanto a las relaciones entre variables y puntos de muestreo se observa que se siguen asociando los puntos de muestreo de “Después de Yecla” y “Cerralbo” asociados con variables como el oxígeno disuelto y las algas criptofitas y clorofitas. En cuanto al final del río (Saucelle), este punto del cauce se asocia con las variables nitratos, nitritos, fosfatos y la temperatura. Cabe destacar que en esta estación del verano seco no se aprecian tantas diferencias entre los puntos “Antes de Yecla” y “Después de Yecla”, a diferencia de lo observado en el apartado anterior para el verano húmedo, posiblemente porque en este caso el afluente, río Yeltes, lleve menos caudal.

c. *Río Huebra en invierno seco*

Por último, se representa en la figura 4.33 los resultados para un periodo de invierno seco, también con 4 réplicas por punto de muestreo. El gráfico biplot tiene una captura de variabilidad total del 69,38 %, con capturas de variabilidad del factor 1 y 2 respectivamente del 42,33 % y del 27,05 %. Su interpretación se discute a continuación:



4.33 Gráfico biplot del río Huebra en el periodo estacional invierno seco

- En este periodo estacional aparecen próximas entre si las algas bacilariofitas, criptofitas y las cianofitas, mientras que el vector de las algas clorofitas está en sentido contrario lo que indica correlación negativa con las algas anteriores. Por su parte, las algas bacilariofitas, criptofitas y las cianofitas están inversamente relacionadas con el nitrógeno total, los nitritos, nitratos, amonio y la DBO₅, pero están directamente asociadas con los fosfatos y la materia orgánica (COT y DQO). En cuanto a las relaciones entre el fitoplancton y el bacterioplancton, se aprecian correlaciones positivas entre las algas clorofitas y los coliformes totales y fecales.

- Respecto a la relación con los puntos de muestreo se vuelven a asociar los puntos intermedios del río (“Después de Yecla” y “Cerralbo”) con variables como el oxígeno disuelto, DBO₅, nitritos, amonio y las algas clorofitas. En cuanto al final del río en “Saucelle” se observa como este punto presenta valores altos en las variables algas clorofitas, coliformes fecales y coliformes totales.

Como resumen de lo anteriormente analizado con los biplots y con el fin de relacionar todos los resultados obtenidos para los diferentes ríos y estaciones, se proponen las siguientes conclusiones:

- a) En los periodos secos se asocian positivamente las cianofitas con las algas bacilariofitas, mientras que las cianofitas están inversamente correlacionadas con las algas criptofitas y clorofitas. En los periodos húmedos no hay una relación clara entre las cianofitas y las bacilariofitas. Las clorofitas parecen asociadas a aguas poco contaminadas, mientras que las cianofitas son más usuales en tramos de los ríos con aguas más contaminadas.
- b) Las cianofitas, que son fijadoras de nitrógeno, tienen correlación negativa con las especies de nitrógeno, principalmente con el amonio. Mientras que las clorofitas, en los periodos de veranos secos, tienen correlación positiva con nitritos y amonio. Esta dinámica sugiere que en general, el incremento del nitrógeno favorece a las clorofíceas, mientras que su disminución es más favorable a las cianobacterias o cianofitas. Por su parte, el fósforo y el fitoplancton (algas y cianobacterias) tienen correlación positiva en el invierno (bajas temperaturas), pero presentan correlación negativa en verano (altas temperaturas), lo que sugiere que la asimilación del fósforo como nutriente por el fitoplancton está condicionado por la temperatura. Como el nitrógeno disminuye en relación al fitoplancton, ya que ambos están inversamente correlacionados, y considerando que la relación N/P, inicialmente es 16/1 (relación de Redfield), se deduce que dicha relación N/P será cada vez más bajas, en particular en periodos húmedos e invierno. Según esto se podría considerar que el nitrógeno es el nutriente limitante sobre el fósforo en el crecimiento del fitoplancton.

- c) En cuanto al carbono orgánico (COT y DQO), se ha observado una correlación negativa con el fitoplancton, en especial con las clorofitas, lo que indica un alto consumo de la materia orgánica por las algas, es decir, un aumento de las algas conlleva una disminución de la materia orgánica presente en el cauce.
- d) Respecto al oxígeno disuelto se observan correlaciones positivas para la DBO₅ y negativas para las algas clorofitas, criptofitas y bacilariofitas, en especial en las algas clorofitas, lo cual indica consumo de oxígeno en presencia de estas algas. En cuanto a las cianobacterias o cianofitas se observa una correlación positiva con el oxígeno disuelto, lo que indica que estas cianobacterias aportan oxígeno al medio.
- e) Aunque no hay una correlación clara entre el bacterioplancton y el fitoplancton, parece observarse una correlación negativa entre las cianofitas y los coliformes fecales, lo cual sugiere que podría haber competencia entre ambas especies. También se ha detectado correlación positiva entre los coliformes totales y las clorofitas, lo que indicaría una simbiosis entre ellos.
- f) Igualmente no se ha observado una dependencia clara del bacterioplancton con las especies de nitrógeno y fósforo. Respecto a las especies de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos) parece haber con respecto al bacterioplancton una correlación positiva en los periodos de verano con el amonio y correlación negativa en los periodos de invierno con el nitrato. No se ha detectado una correlación entre el bacterioplancton y el fósforo.
- g) Por último, se observó una correlación negativa entre los coliformes totales y el carbono orgánico (COT y DQO). También se encontró una correlación positiva entre los coliformes totales y la temperatura y una correlación negativa entre los coliformes totales y el oxígeno. Todo ello hace pensar que el bacterioplancton y el fitoplancton responden independientemente a los nutrientes y otras sustancias químicas presentes en el agua.

IV.3 Estudios de la calidad del agua en los ríos Alagón, Águeda y Huebra utilizando índices de calidad

La evaluación del estado de las aguas es un elemento esencial en la aplicación de la legislación de aguas nacional y europea. Es necesario conocer el estado de las aguas; identificar la salud de los ecosistemas acuáticos atendiendo a su sostenibilidad, riqueza y biodiversidad; determinar el grado de contaminación de las aguas; valorar las consecuencias de la emisión de contaminantes procedentes de fuentes de contaminación puntual y difusa; evitar o reducir el deterioro producido por la presencia de sustancias prioritarias; evaluar el efecto de las alteraciones hidromorfológicas; etc.

El estado de una masa de agua es el grado de alteración que presenta respecto a sus condiciones naturales y viene determinado por el peor valor de su estado químico y ecológico. El **estado químico** es una expresión de la calidad de las aguas superficiales que refleja del grado de cumplimiento de las Normas de Calidad Ambiental (NCAs) de las sustancias químicas prioritarias y otros contaminantes. El **estado ecológico** es una expresión de la calidad y el funcionamiento de los ecosistemas acuáticos asociados a las aguas superficiales, en relación con ciertas condiciones de referencia, previamente establecidas para esos ecosistemas.

Con esta intención de medir la calidad de las aguas se han desarrollado unos indicadores llamados “Índices de Calidad del Agua” (ICAs). Se han propuesto diferentes ICAs según las administraciones y el uso al que se va a destinar el agua, con especial atención al uso para consumo humano. Así se han propuesto varios índices de calidad del agua, pero recientemente ha cobrado interés la elaboración de índices para evaluar la calidad del agua para consumo humano previo tratamiento en plantas potabilizadoras. Los índices de calidad, en general, incluyen dentro de su cálculo variables fisicoquímicas y microbiológicas directamente relacionadas con el nivel de riesgo sanitario presente en el agua, pero no incluyen variables relacionadas con el estado ecológico del cauce que puedan influir en la calidad del agua de consumo humano, como es el caso de las cianobacterias o cianofitas. Por otro lado, de forma tradicional, la calidad de las aguas en cuanto a su estado químico y ecológico se ha establecido solamente mediante análisis

fisicoquímicos, que son más precisos en valor absoluto, pero proporcionan una información parcial. La principal ventaja de introducir variables ecológicas en un ICA es proporcionar una visión más integrada sobre la calidad del agua. Por ello, lo más conveniente es combinar en un ICA las variables fisicoquímicas con las biológicas, ya que pueden definir mejor el estado ecológico de las aguas superficiales. De hecho, la Directiva Marco del Agua (DMA) propone como medida de la calidad de los ecosistemas acuáticos establecer su estado químico y ecológico mediante el empleo de indicadores biológicos, hidromorfológicos y fisicoquímicos.

En España, dicha Directiva Marco se transpuso en el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. En dicho Real Decreto se establece que el estado de las aguas superficiales quedará determinado por el estado químico y ecológico. En cuanto al estado químico de las aguas superficiales sólo se consignará si se alcanza o no se alcanza el buen estado, es decir, no se han de superar los valores límites establecidos en las Normas de Calidad Ambiental (NCAs) para las sustancias prioritarias y preferentes establecidas en dicha legislación.

Para clasificar el estado ecológico se utilizan diferentes elementos como la composición y abundancia de fauna bentónica de invertebrados, la composición y abundancia de flora acuática y la composición, abundancia y estructura de edades de fauna ictiológica. Para ello el Real Decreto propone utilizar alguno de los diferentes índices de calidad biológicos que se citan en el mismo, como el índice IPS (diatomeas) donde se analiza el elemento de la flora acuática, el índice IBMWP relacionado con el elemento de la fauna bentónica, el índice IBICAT asociado al elemento fauna ictiológica, y así como otros 8 índices citados en dicho RD 817/2015. Estos índices tiene poca sensibilidad temporal, son muy difíciles de cuantificar y difíciles de estandarizar, por lo que es necesario una propuesta de un índice biológico fácil de medir y estandarizar. En este trabajo se va a proponer un nuevo índice biológico basado en la medida del fitoplancton, en base a la determinación de la clorofila a, que es una medida rápida y fácil para la determinación del fitoplancton.

En el Real Decreto 817/2015 establece un diagrama de flujo seguir para valorar el estado de una masa de agua, según el esquema de la figura 4.34:

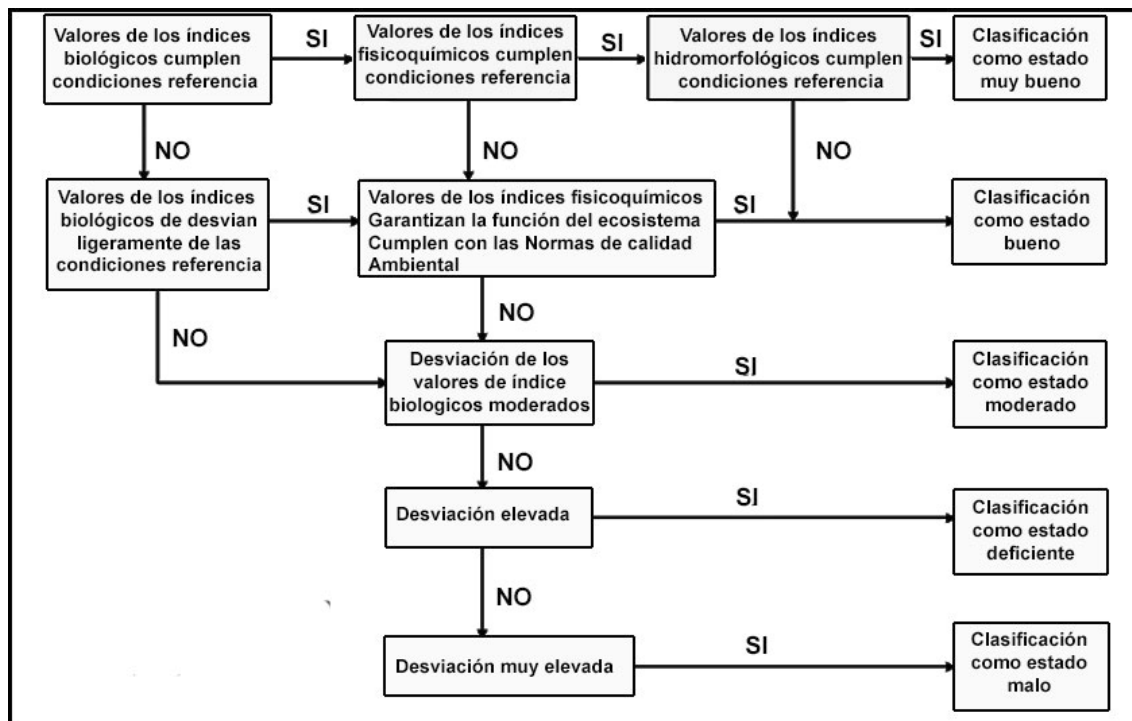


Figura 4.34 Procedimiento de clasificación de la calidad de las aguas superficiales según el RD 817/2015

IV.3.1. Índices de calidad general que incluyen el fitoplancton para la evaluación del estado ecológico de las aguas en los cauces de los ríos estudiados

El fitoplancton es un indicador biológico ampliamente utilizado, por su sensibilidad frente a los cambios temporales y de la calidad del agua. Además, como se ha mencionado es uno de los cinco indicadores biológicos citados en la Directiva Marco del Agua. Una característica fundamental de estos organismos es la presencia, entre los pigmentos antena, de una familia de compuestos capaces de captar longitudes de onda de la luz que normalmente son diferentes en los distintos organismos fotosintéticos (Figura 4.35). La realización de la asignación de los distintos grupos algales se basa en el diferente espectro de excitación/emisión que los organismos presentan. Los diferentes grupos algales se caracterizan por presentar diferentes y característicos pigmentos en sus sistemas fotosintéticos. El método fluorométrico se basa en las diferentes

características ópticas de los pigmentos y la emisión de fluorescencia de la clorofila-a a que dan lugar al ser excitados a diferentes longitudes de onda, permitiendo así una asignación de proporción de clorofila-a total que pertenece a cada uno de estos grupos. La sonda de fluorescencia utilizada, en el presente trabajo, posee 5 LEDs que emiten en 5 longitudes de onda diferentes, 450 nm (clorofitas), 525 nm (Bacilariofitas), 570 nm (Critopfitas), 590 nm y 610 nm (cianofitas) y finalmente la sonda mide la fluorescencia emitida a la longitud de onda de 680 nm debida a la clorofila-a. Estas medidas son muy rápidas y simples a partir de la utilización de un fluorímetro que analice la muestra en continuo.

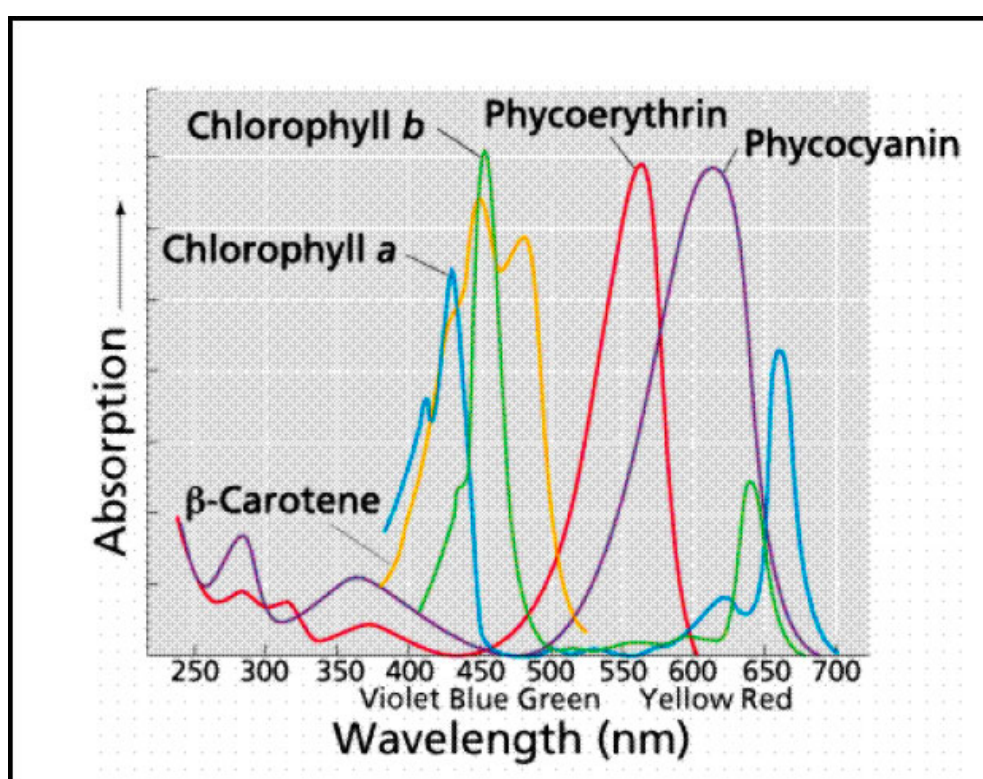


Figura 4.35 Espectro de absorción de los principales pigmentos fotosintéticos de los grupos algales (Purves *et al.*, 1992).

Hay que destacar, que existen normas de calidad que determinan la clasificación de la calidad de las aguas superficiales, en base a la medida de estas variables, por lo que son un candidato óptimo a introducir como indicador biológico dentro de los ICAs.

Existen dos índices generales muy utilizados para la determinación del estado de la calidad de las aguas superficiales, como son, a nivel internacional el índice WQI de la

NFS, y a nivel de España el IGC que es el índice que utilizan habitualmente las Confederaciones Hidrográficas para la determinación de la calidad de las aguas superficiales. Ambos índices incluyen variables fisicoquímicas y variables microbiológicas (bacterioplancton), pero no incluyen variables de indicadores biológicos relacionados con el fitoplancton, a pesar de que son necesarios para determinar el estado ecológico de los cauces de acuerdo al Real Decreto 817/2015.

Diversas organizaciones han tabulado los valores de fitoplancton para la clasificación del estado trófico de las aguas superficiales, una de las más utilizadas es la aplicada por el Programa Internacional para la Organización, Cooperación y Desarrollo Económico de aguas interiores (OECD, 1982), el cuál proporciona los valores límites del fitoplancton en función de la clorofila-a. Estos valores se exponen en la tabla 4.4

Tabla 4.4 Clasificación del estado trófico propuesta por la OECD en función de la clorofila a y su asignación al estado de las masas de aguas de acuerdo al RD 817/2015.

Grado de Eutrofia	Clorofila a ($\mu\text{g/L}$)	Clasificación	Escala de Calidad
Ultraoligotrófico	< 1	Muy Buena	100-90
Oligotrófico	1 – 2,5	Buena	90-80
Mesotrófico	2,5-7,9	Moderado	80-70
Eutrófico	8 - 25	Deficiente	70-60
Hipertrófico	> 25	Mala	< 60

A partir de esta escala se establece una función de equivalencia que transforma las concentraciones iniciales en $\mu\text{g/L}$ en valores adimensionales que van desde cero a cien que constituyen los valores del subíndice q_i para la clorofila-a

En este caso, se utilizó como función de equivalencia un polinomio de grado 3 obtenido por regresión no lineal que ajusta muy bien la curva de la concentración de clorofila-a frente a la escala de normalización establecida. El ajuste se llevó a cabo con el programa POLINOM del paquete estadístico SIMFIT. En la figura 4.36 se muestra el ajuste a la curva.

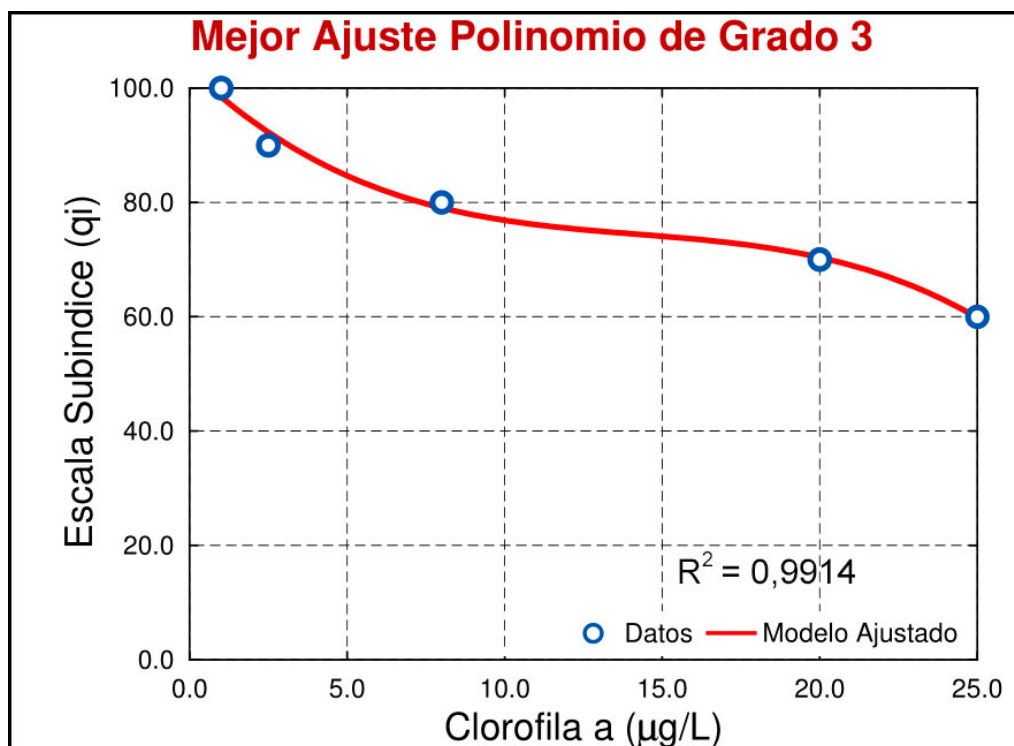


Figura 4.36 Función de equivalencia del subíndice que relaciona al fitoplancton con el estado ecológico de las aguas superficiales

El ajuste a un polinomio de grado 3 dio lugar a la obtención de la siguiente función de equivalencia:

Si $x < 1$ entonces q_i se hace arbitrariamente igual a 100

Si $1 < x < 25$ entonces $q_i = -0,0079 x^3 + 0,3362 x^2 - 5,2216 x + 103,35$

Si $x > 25$ entonces q_i se hace arbitrariamente igual a 0

Siendo x el valor de la concentración de la “Clorofila a” medida en µg/L.

El aspecto nuevo que se propone en este trabajo es adicionar este subíndice q_i de la clorofila-a a los subíndices de las variables clásicas incluidas en los índices WQI y IGC. Para ello, se debe realizar primero la asignación de los factores de ponderación (w_i) de todas las variables, dependiendo de la importancia de los usos pretendidos para el agua y de la incidencia de cada variable en cada índice. Los valores de los pesos w_i de cada uno de los subíndices se calcularon, manteniendo los rangos de importancia definidos en cada variable por los autores de estos índices, pero considerando la introducción de un nuevo subíndice que representa al fitoplancton. A esta nueva variable fitoplancton se

le dio un valor de importancia máxima $a = 1$ y se recalcularon los pesos (w_i) de cada variable mediante la fórmula:

$$w_i = \frac{1/a_i}{\sum_{i=1}^n 1/a_i}$$

donde a_i es la ponderación de la importancia de cada variable y n el número de variables consideradas en cada índice.

En las tablas 4.5 y 4.6 se muestran los valores de los pesos w_i para cada subíndice q_i original de los índices WQI e IGC y sus valores recalculados al tener en cuenta la introducción del nuevo subíndice q_i relacionado con el fitoplancton y que se propone por primera vez en este trabajo.

Tabla 4.5 Pesos relativos (w_i) para los subíndices del índice WQI después de añadir el subíndice del fitoplancton

VARIABLES	a_i	w_i autor	w_i modificado
Oxígeno Disuelto	1	0.175	0.149
pH	1.6	0.109	0.093
DBO ₅	1.6	0.109	0.093
Temperatura	1.6	0.109	0.093
Fosfatos	1.8	0.097	0.083
Nitratos	1.8	0.097	0.083
Turbidez	2.3	0.076	0.065
ST	2.5	0.070	0.059
Coliformes Fecales	1.1	0.159	0.135
Fitoplancton	1		0.149
Suma w_i		1.00	1.00

Como se observa al final de la tabla, el sumatorio de los valores del peso relativo w_i tiene que ser igual a la unidad

Tabla 4.6 Pesos relativos (w_i) para los subíndices del índice IGC después de añadir el subíndice del fitoplancton

Variabes	a_i	w_i autor	w_i modificado
Oxígeno Disuelto	1	0.143	0.125
ST	1	0.143	0.125
pH	1	0.143	0.125
Conductividad	1	0.143	0.125
DQO	3	0.047	0.042
DBO	1	0.143	0.125
Fosfatos	3	0.047	0.042
Nitratos	3	0.047	0.042
Coliformes Totales	1	0.143	0.125
Fitoplancton	1		0.125
Suma w_i		1	1

A partir de la nueva función de equivalencia del fitoplancton se compararon para cada río estudiado los valores de los índices de calidad WQI e IGC incluyendo esta nueva variable biológica, que es un indicador del estado ecológico del cauce y que los índices originales no contemplaban.

El IGC, como se indicó en el apartado “III.2.1.3 Métodos Índices de Calidad”, además de las 9 variables básicas citadas, incluye otras 14 variables complementarias las cuales solo se consideran en el cálculo del índice de calidad cuando el valor del subíndice de dichas variables (q_i) es menor de 60. Se calcularon en cada caso los subíndices para cada una de las 14 variables complementarias: Cadmio, Mercurio, Selenio, Cloruros, Sulfatos, Calcio, Magnesio, Cobre, Sodio, Cromo (VI), Plomo, Zinc, Cianuros y Fenoles. Se observó que los valores de los subíndices de cada una de estas variables fueron mayores de 60, para los 3 ríos y los diferentes periodos estacionales estudiados en este trabajo, por lo que para el cálculo del IGC, solo entraron las variables básicas. También se determinaron los valores de 280 sustancias diferentes, contaminantes emergentes y sustancias prioritarias, tanto PCBs, PHAs, pesticidas y herbicidas en los

ríos estudiados, pero no se encontraron cantidades significativas de estas sustancias en el agua, siendo el límite de detección de las sustancias estudiadas de 50 ng/L.

A modo de ejemplo, se muestran en la tabla 4.7 los valores de los subíndices de las variables complementarias del IGC para la estación verano seco (periodo más desfavorable en cuanto a la calidad del agua).

Tabla 4.7 Valores de los subíndices (q_i) de las variables complementarias del índice general de la calidad (IGC) para los puntos de muestreo del río Agueda en el periodo de estudio verano seco.

	Iruña	Sanjuanejo	Ciudad Rodrigo	Ivan Rey	Siega Verde	Fregeneda
Cadmio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Mercurio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cianuro	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Fenoles	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Selenio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cloruros	98.3	99.2	98.7	98.2	99.0	96.7
Sulfatos	98.2	97.8	98.0	98.0	92.6	75.2
Calcio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Magnesio	99.1	99.5	99.2	99.1	98.3	97.3
Sodio	97.4	99.4	99.3	99.2	98.9	97.9
Cobre	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cromo (VI)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Plomo	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Zinc	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cadmio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Estos valores, como se puede observar son mayores de 60, por lo que no se consideran en el cálculo de índice IGC. De forma similar ocurre con el resto de los ríos que se estudian a continuación, por lo que las variables complementarias no fueron consideradas para el cálculo del índice IGC en ninguno de los casos.

Río Águeda

Se determinó primero por separado el estado ecológico del cauce en los distintos periodos estacionales estudiados: verano húmedo (VH), verano seco (VS) e invierno seco (IS), calculando para ello el valor del subíndice del fitoplancton de acuerdo a las funciones de equivalencia antes definidas. Así, en la figura 4.37 se muestran los valores del subíndice del fitoplancton, como indicador biológico en los distintos puntos de muestreo a lo largo del cauce. Se observa que los valores para la estación húmeda (VH), indican una calidad excelente o muy buena, correspondiente a un grado de eutrofia igual a “ultraoligotrófico”, mientras que en las estaciones secas (VS y IS), se constata una calidad intermedia o moderada, la cual se asocia con el nivel “mesotrófico”.

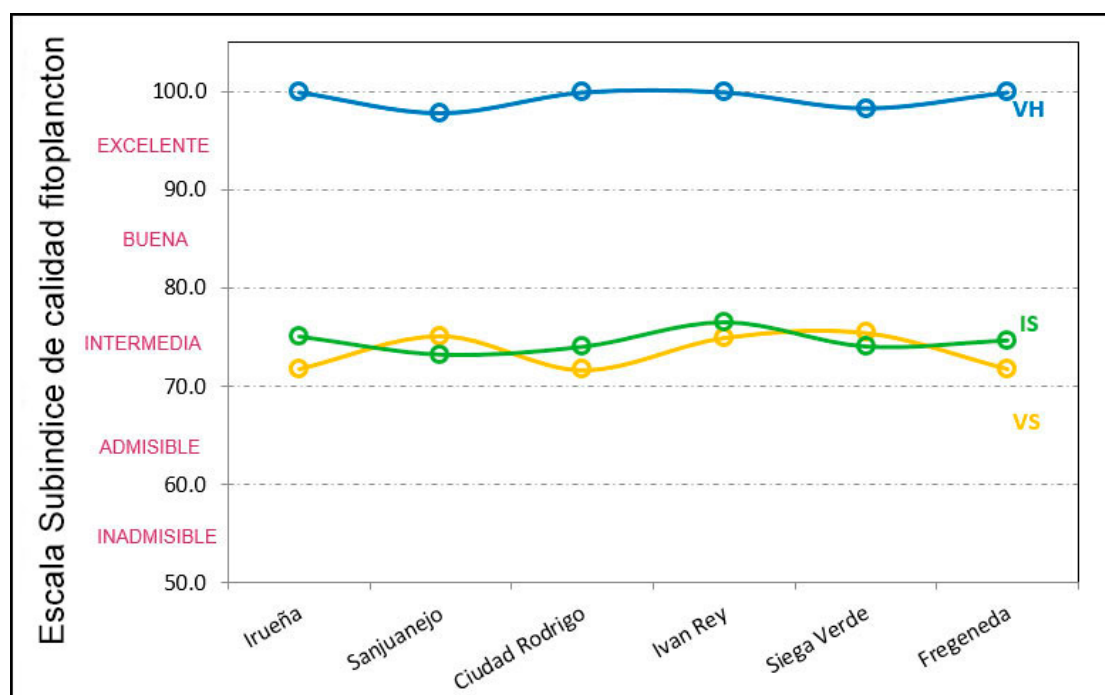


Figura 4.37. Subíndice de la calidad biológica del agua en función del fitoplancton presente a lo largo del cauce del río Águeda

A continuación se calcularon los índices de calidad del estado químico de las aguas superficiales del río Águeda tanto para los índices clásicos WQI y IGC como para estos mismos índices después de añadir la nueva variable del fitoplancton propuesto en este trabajo, y que es un indicador biológico que tiene el objetivo de introducir el estado ecológico del agua dentro de los índices clásicos WQI e IGC.

En la figura 4.38 se muestran los resultados del cálculo de los 2 ICAs considerados (panel superior), junto con los valores de su versión modificada al añadir la variable fitoplancton (panel inferior), en los diferentes periodos estacionales estudiados. La nomenclatura utilizada es indicar el nombre del índice WQI (líneas continuas) o IGC (líneas punteadas) seguido de las siglas indicando la estación de estudio VH (Verano Húmedo), VS (Verano Seco) e IS (Invierno Seco). En dichas gráficas, no se observan claras diferencias entre los valores resultantes de la aplicación de los índices clásicos y los valores de los índices modificados incluyendo el fitoplancton como nuevo subíndice. Esto era de esperar, ya que los valores del nuevo subíndice (q_i) correspondientes al fitoplancton (Figura 4.37) son semejantes a los valores resultantes del cálculo de los índices de la calidad del estado químico en cada periodo estacional, mejorando ligeramente el valor de la calidad del agua en la aplicación del nuevo índice modificado frente al índice clásico. En cambio, es posible observar una clara diferencia entre los valores que indican la calidad del agua para el índice WQI y el IGC, siendo más restrictivos los valores del IGC, ya que la ponderación de las variables en este índice, especialmente en el periodo seco, dan lugar a valores de la calidad del agua inferiores a los encontrados con el índice WQI.

De acuerdo a la metodología utilizada por el RD 817/2015, el indicador biológico (Figura 4.37) para el periodo húmedo se consideraría que cumple las condiciones de referencia, mientras que para los periodos secos hay una desviación de los valores del indicador considerados como moderados o intermedios. En cuanto a los ICAs clásicos fisicoquímicos (Figura 4.38 Panel superior) se observa que el periodo húmedo cumple con los valores de referencia a lo largo del cauce, por lo que de acuerdo al esquema de la Figura 4.34, el valor de la clasificación del estado del agua debería de ser “estado bueno”. Por el contrario, para los periodos secos, especialmente cuando se utiliza el IGC clásico, se observa que los valores de los índices de calidad están, para los distintos puntos de muestreo, dentro del rango de admisible a intermedia. Con el nuevo índice propuesto (panel inferior de la Figura 4.38), se observan valores semejantes a los obtenidos en el panel superior, pero tiene la ventaja que cumple con la metodología indicada en el Real Decreto 817/2015 de clasificación de masas de agua al incorporar el indicador biológico, siendo en este caso la clasificación entre “moderado a deficiente”.

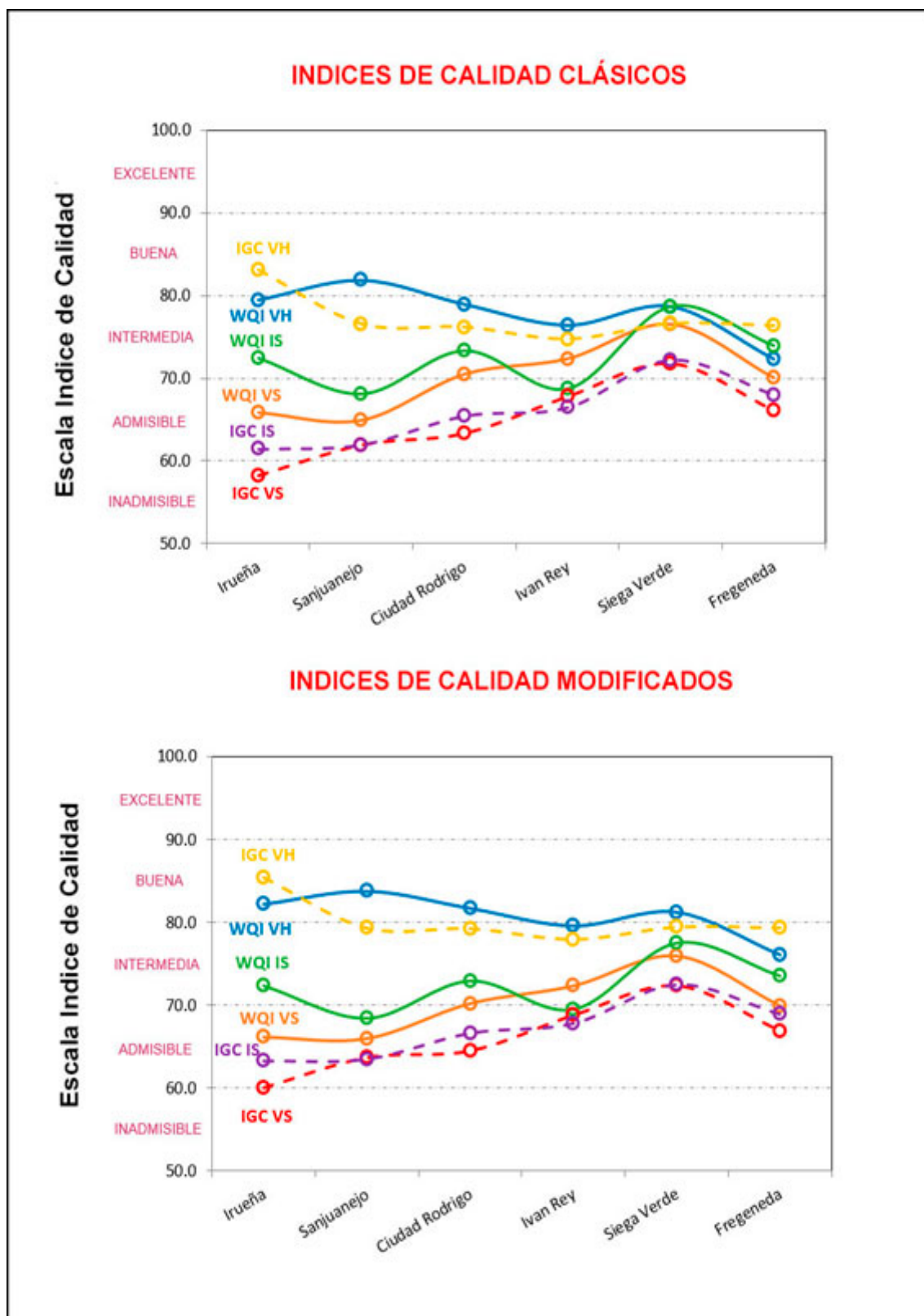


Figura 4.38 (Panel Superior) Aplicación de los índices de calidad WQI y IGC para el estudio de la calidad del agua superficial del río Águeda. (Panel Inferior) Aplicación de los índices modificados de calidad WQI e IGC, incluyendo como indicador biológico el fitoplancton, para el estudio de la calidad del agua superficial del río Águeda.

Río Alagón

En la figura 4.39 se muestra, el cálculo del subíndice de calidad biológico del estado de las masas de agua correspondientes al río Alagón. Al igual que se observaba para el río Águeda, el estado ecológico del cauce es excelente en el periodo húmedo (ultraoligotrófico), mientras que en periodos estacionales con sequía, hay una gran desviación de este estado considerándose como moderado o intermedio (mesotrófico). Es destacable también observar, que el estado ecológico se mantiene a lo largo del cauce del río, con ligeras variaciones con respecto al punto de vertido, lo que indica poca influencia de vertidos y aportes de afluentes y una mayor influencia de las condiciones climáticas.

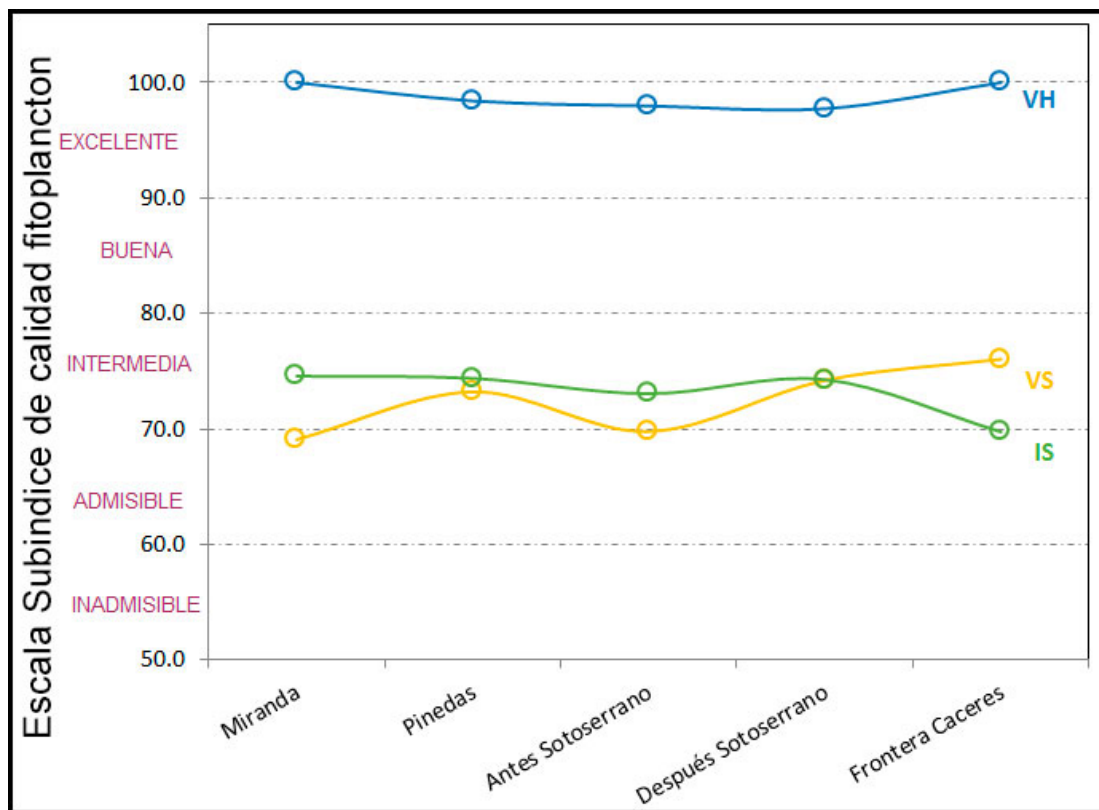


Figura 4.39. Subíndice de la calidad biológica del agua en función del fitoplancton presente a lo largo del cauce del río Alagón

En la figura 4.40 se muestran los resultados de calcular los índices de calidad del estado químico de las aguas superficiales del río Alagón tanto para los índices WQI y IGC como para los nuevos índices modificados propuestos en este trabajo, a partir de la introducción del fitoplancton como una nueva variable, que añade la calidad del estado ecológico al índice clásico.

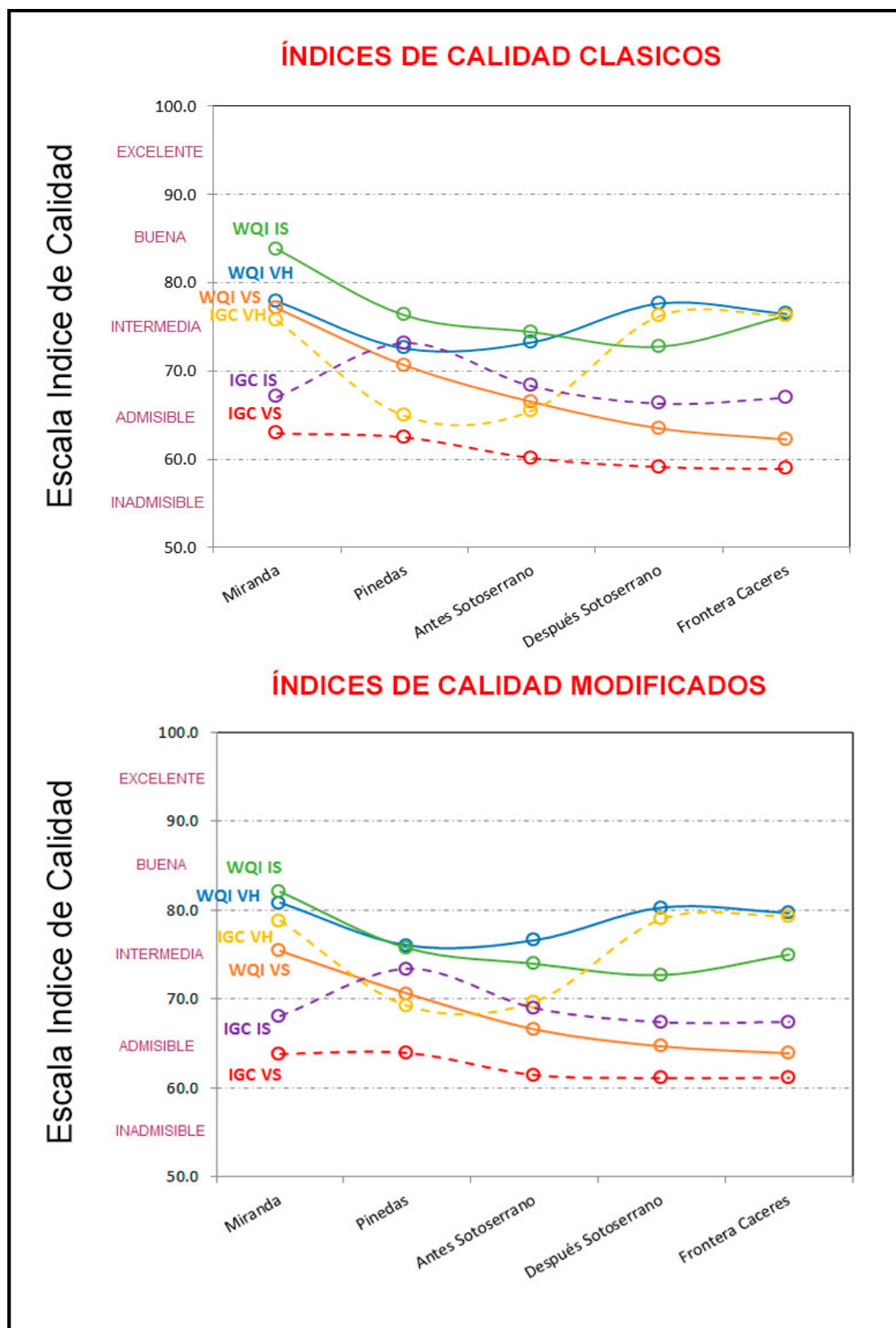


Figura 4.40 (Panel Superior) Aplicación de los índices de calidad WQI y IGC para el estudio de la calidad del agua superficial del río Alagón. (Panel Inferior) Aplicación de los índices modificados de calidad WQI e IGC, incluyendo como indicador biológico el fitoplancton, para el estudio de la calidad del agua superficial del río Alagón.

En el panel superior de la figura 4.40 se observa que para este río Alagón, al igual que sucedía con el río Águeda, que existen diferencias entre los dos índices aplicados, el índice WQI y el IGC. De manera similar se aprecia que los valores de la calidad del agua en los distintos puntos de muestreo son mayores utilizando el índice americano WQI que el índice español IGC. Por otra parte, se percibe que no hay grandes diferencias entre los índices de calidad clásicos y su modificación introduciendo la variable biológica del fitoplancton, siendo pequeña la variación de los respectivos resultados. También es de destacar, que mientras los valores del IGC tienen, independientemente del periodo estacional, una menor variación con respecto a los puntos de muestreo, en el caso del WQI sí que se nota una mayor variación de la calidad del agua a lo largo del cauce del río, observándose como en los periodos de sequía se produce una variación de la calidad del agua a medida que transcurre el agua a lo largo del cauce. Esto indica que hay una mayor influencia de los vertidos sobre el río Alagón. Esta influencia es mayor en comparación con el río Águeda, ya que mientras el río Águeda está regulado por un embalse en cabecera (embalse de Irueña), que mantiene un caudal más homogéneo tanto en los periodos húmedos como en los secos, en cambio el río Alagón al no ser un río regulado, estas variaciones de caudal son más acusadas. Por último, indicar que con la utilización del índice americano WQI, la calidad del agua en el periodo invierno seco (WQI IS) está por encima del periodo estacional verano húmedo (WQI VH), en muchos puntos de muestreo, igualándose más al introducir el nuevo subíndice biológico relacionado con el fitoplancton, aun así los valores de los índices están lejos de las diferencias que se observan al calcular solamente el indicador biológico (Figura 4.39) en ambas estaciones, lo que denota una mayor influencia de las variables fisicoquímicas sobre las variables biológicas.

Indicar en cuanto a la metodología indicada en el Real Decreto 817/2015, como se ha indicado, se trata de manera independiente los índices biológicos y fisicoquímicos para determinar el estado ecológico y químico de las masas de agua. En cuanto al indicador biológico del fitoplancton (Figura 4.39), solo se observa su variación en los periodos estacionales secos, mientras que las variables fisicoquímicas (Panel superior de la figura 4.40) se observan desviaciones tanto en el periodo húmedo como el periodo seco, lo que supone una clasificación de las masas de agua según el índice WQI de “moderada” en

las estaciones de verano húmedo e invierno seco y de “deficiente” en el periodo verano seco. Según el índice IGC, la clasificación de las masas de agua es “deficiente” en los tres periodos estacionales estudiados. Estas mismas clasificaciones se observan si se utilizan los índices modificados que introducen el fitoplancton (Panel inferior de la figura 4.40).

Río Huebra

En la figura 4.41 se muestran los valores del subíndice de calidad biológico fitoplancton a lo largo del cauce del río Huebra, obteniéndose resultados semejantes a los encontrados en los otros dos ríos estudiados.

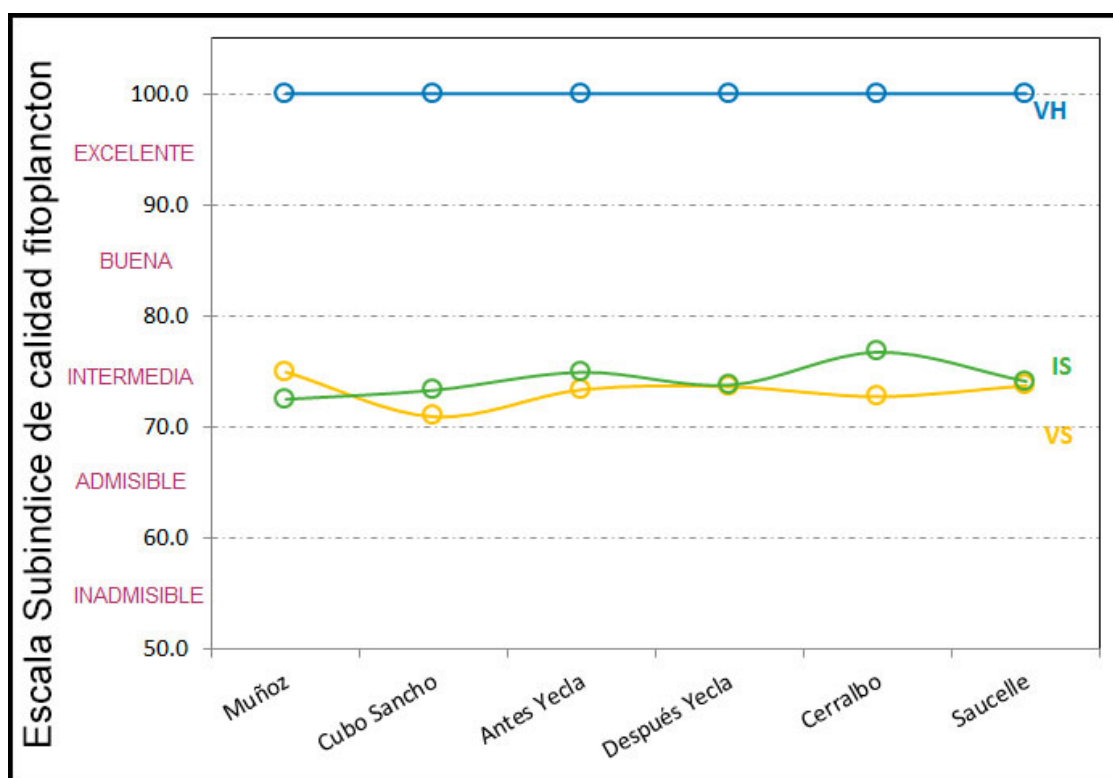


Figura 4.41. Subíndice de la calidad biológica del agua en función del fitoplancton presente a lo largo del cauce del río Huebra

En la figura 4.42 se muestran los resultados de los índices de calidad WQI e IGC clásicos y modificados al introducir el nuevo subíndice para el fitoplancton.

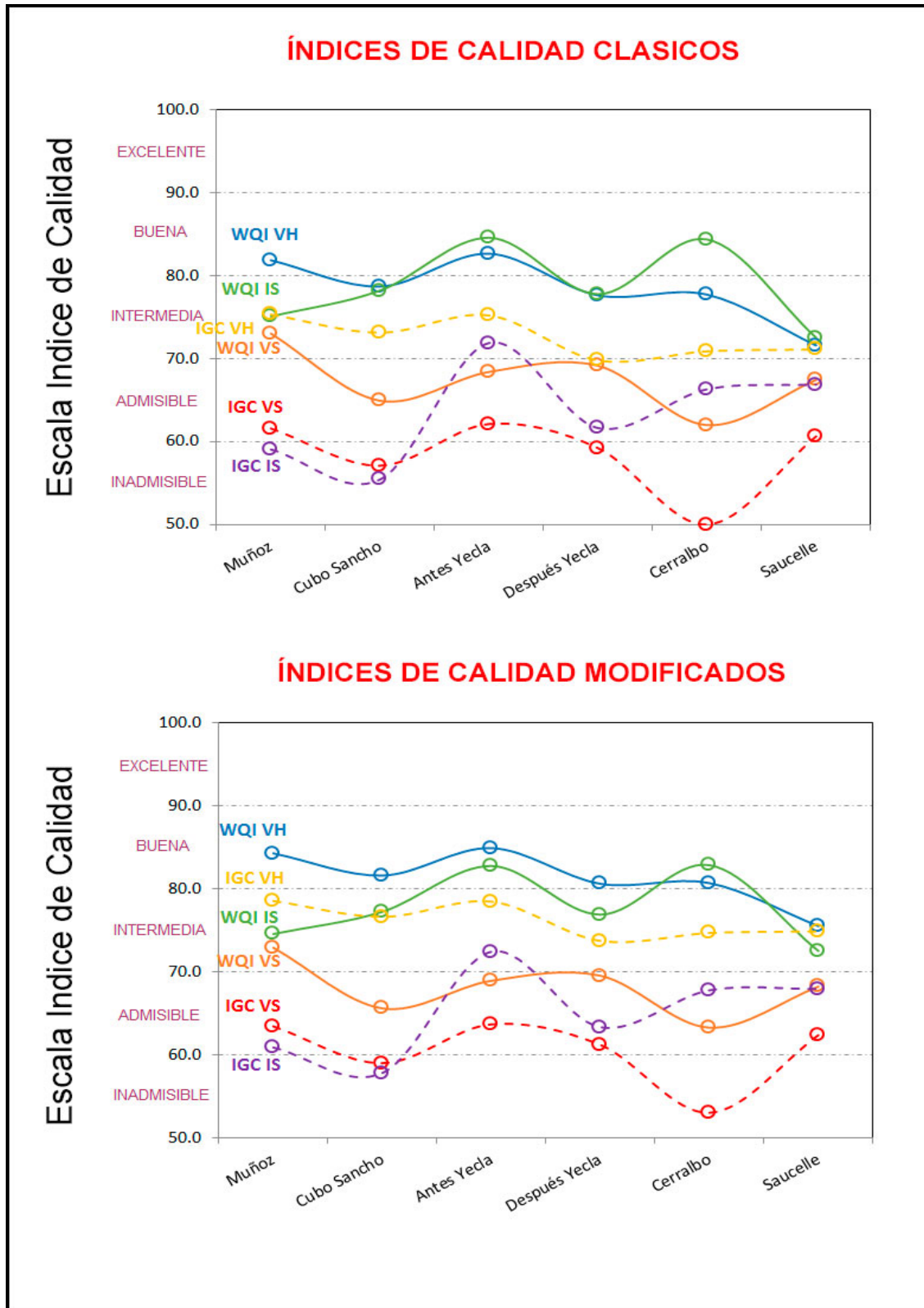


Figura 4.42 (Panel Superior) Aplicación de los índices de calidad WQI y IGC para el estudio de la calidad del agua superficial del río Huebra. (Panel Inferior) Aplicación de los índices modificados de calidad WQI e IGC, incluyendo como indicador biológico el fitoplancton, para el estudio de la calidad del agua superficial del río Huebra.

El río Huebra se observa los mismos patrones de comportamiento que en los otros dos ríos estudiados. Así se aprecia, que se obtienen mayores valores de la calidad del agua en la aplicación del índice WQI frente al índice IGC, así como un comportamiento similar en la variación de la calidad del agua entre la aplicación de los índices clásicos y los índices modificados al incluir el nuevo subíndice biológico del fitoplancton, como también un patrón similar en las diferencias apreciadas en los resultados obtenidos en los diferentes periodos estacionales, siendo el agua de mayor calidad en el periodo húmedo que en los dos periodos secos. Destacar también que en este río los valores de la calidad del agua son menores que en los otros dos ríos estudiados, en especial cuando se aplica el índice de calidad del agua IGC. Así, se observa en los periodos secos que en muchos puntos de muestreo la calidad del agua es inadmisibles. Esto puede ser debido a que este río es el que menor caudal presenta de los tres ríos estudiados, teniendo un efecto de dilución menor, lo que implica una mayor variación en la calidad del agua, lo que se traduce en una mayor variación en la contaminación del agua por culpa de la influencia de vertidos o aportes de agua por los afluentes que vierten al cauce del río Huebra. En este mismo sentido, hay que indicar la variación de tendencia que se observa entre los puntos de muestreo “Antes” y “Después de Yecla”, que es debido al aporte de las aguas provenientes de su afluente el río Yeltes.

En cuanto a la aplicación de la metodología del Real Decreto 817/2015, se aprecia que el indicador biológico (Figura 4.39) en el periodo de verano húmedo marca un estado de la masa de agua excelente frente a los dos periodos secos que se clasifica como moderado o intermedio. En cuanto a las variables fisicoquímicas (Panel superior de la figura 4.42) al igual que sucedía con el río Alagón, hay una gran diferencia entre el índice WQI y el IGC, estando la clasificación de estas variables para el índice WQI en un estado de la masa de agua en “moderada” en las estaciones verano húmedo e invierno seco y de “deficiente” en el periodo verano seco. Según el índice IGC la clasificación de las masas de agua es “moderada” en el periodo húmedo y “deficiente” e incluso “malo”, en algunos puntos de muestreo, en los periodos estacionales secos estudiados. Al aplicar los índices modificados (Panel inferior de la figura 4.40) se percibe una ligera mejora en la calidad de las aguas, valores de los índices, respecto de la aplicación de los índices clásicos.

Balance global de la introducción del nuevo subíndice fitoplancton en los índices clásicos WQI e IGC

Al aplicar la metodología basada en el Real Decreto español RD 817/2015, se sigue apreciando una fuerte influencia de las variables fisicoquímicas (estado químico), sobre las variables biológicas (estado ecológico) relacionadas con el fitoplancton y el bacterioplancton en los distintos ríos estudiados. Además, esta legislación, indica que la evaluación del estado químico se hará de acuerdo a las variables pH, oxígeno disuelto, amonio, fosfatos y nitratos, así como el no superar los valores máximos admisibles dados por las NCAs, por lo que a nivel general para los tres ríos estudiados, ríos intermitentes en diferentes condiciones climáticas, se proponen las siguientes conclusiones:

- a) Los resultados obtenidos para este tipo de ríos por el cálculo del índice de calidad WQI, variables y funciones de equivalencia (q_i), se adaptan mejor a la legislación vigente RD 817/2015 que los obtenidos por el cálculo del Índice general de la calidad (IGC), que es el actualmente utilizado por las Confederaciones Hidrográficas en España
- b) Para obtener una mayor correspondencia entre las desviaciones observadas en las variables biológicas (estado ecológico) frente a las variables fisicoquímicas (estado químico), se debe dar una mayor ponderación a las variables biológicas basadas en el fitoplancton y el bacterioplancton frente a las variables fisicoquímicas, es decir, se deben disminuir los valores de los coeficientes “a”, que indican la importancia en las variables fisicoquímicas, propuestos por los autores de estos índices, de tal manera que los pesos relativos (w_i) correspondientes a las variables biológicas de forma que aumenten con respecto a las variables fisicoquímicas.
- c) Se deben incorporar variables complementarias al índice WQI, ya que este índice no contempla variables complementarias, de manera que se tengan en cuenta los requerimientos marcados por el RD 817/2015 en relación a las Normas de Calidad Ambientales (NCAs).

IV.3.2. Índice de calidad basado en las cianobacterias para la evaluación de la calidad del agua superficial para su tratamiento como agua de consumo humano

Para la evaluación de la calidad del agua superficial con miras a su tratamiento posterior que el agua apta para el consumo humano, la selección de las variables indicadoras y los niveles de actuación en cuanto a su potabilización, se deben ajustar a la situación de cada país en cuanto a su ubicación geográfica, red hidrográfica, uso del suelo y niveles de productividad fitoplanctónica. Un índice que se utiliza para la evaluación del agua superficial para este uso es el índice universal europeo UWQI (Boyacioglu, 2007).

La concentración de ficocianina es usada como un indicador del nivel de riesgo de la presencia de cianobacterias en cuerpos de agua que se van a utilizar para consumo humano y para actividades recreativas, tanto por la Organización Mundial de la Salud (OMS), como en los protocolos de vigilancia y monitoreo en varios países del mundo (Alemania, Holanda, Brasil, Uruguay, Canadá, Nueva Zelanda, etc.). Así, se han asociado a las cianobacterias valores guía para niveles de riesgo, con el fin de prevenir efectos adversos para la salud (riesgo bajo o improbable, moderado y alto) (Chorus, 2012). Por otro lado, Holanda desarrolló un protocolo de evaluación y gestión de cianobacterias para aguas de consumo y recreativas midiendo entre otros parámetros la concentración de ficocianina que es el pigmento de las cianobacterias, estableciendo tres niveles de alerta en función, entre otros parámetros, de la concentración de ficocianina (Ibelings *et al.*, 2014). En la tabla 4.5 se muestra la clasificación holandesa del agua en función de la concentración de ficocianina.

Tabla 4.4 Nivel de alerta propuesta por Holanda en función de la ficocianina y su asignación la clasificación de la calidad de aguas de consumo de acuerdo al UWQI.

Nivel de alerta	Ficocianina ($\mu\text{g/L}$)	Clasificación	Escala de Calidad
Sin Riesgo	< 1	Excelente	100-90
Vigilancia	1 - 12.5	Buena	90-75
Riesgo Moderado	12,5 – 75	Moderado	75-25
Riesgo Elevado	> 75	Inadmisible	25-0

En base a la tabla 4.4 hemos diseñado una estrategia para el calcular un subíndice (q_i) que refleje el contenido de ficocianina en un agua. Para ello, se ajustó a un polinomio de grado 2 mediante el programa SIMFIT a los valores de dicha tabla 4.4. En la figura 4.43 se muestra la función de equivalencia.

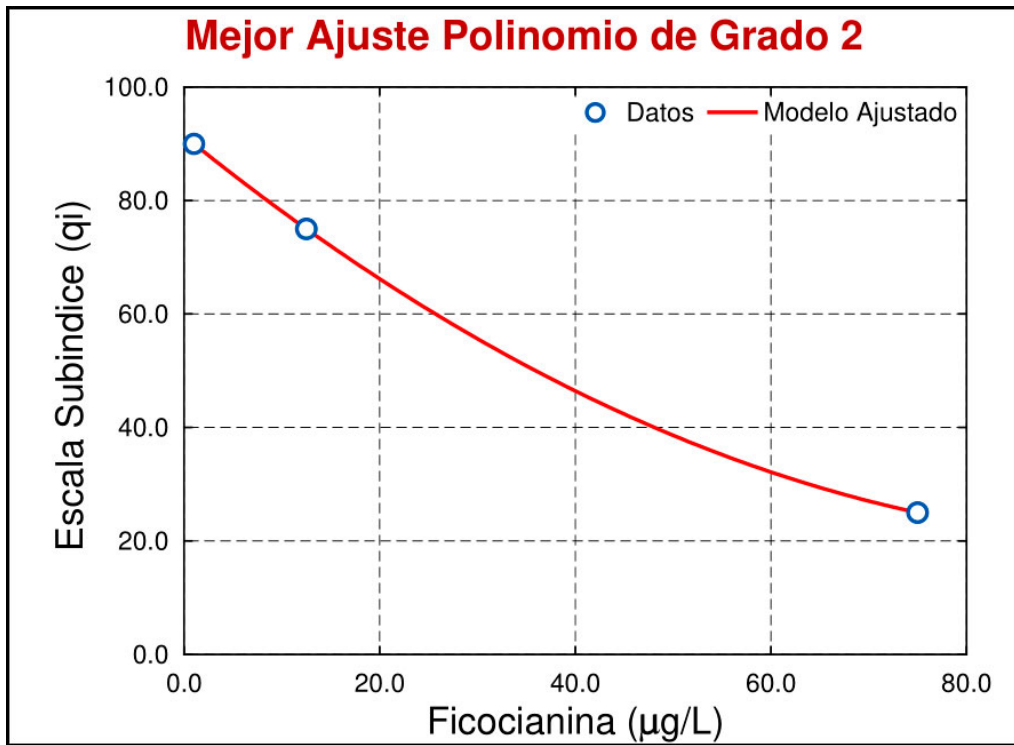


Figura 4.43 Función de equivalencia del subíndice que relaciona a las cianobacterias (ficocianina) con el uso de las aguas superficiales para consumo humano

El resultado del ajuste a un polinomio de grado 2 dio lugar a la obtención de la siguiente función de equivalencia:

Si $x < 1$ entonces s_i se hace arbitrariamente igual a 100

Si $1 < x < 75$ entonces $s_i = 0,0068 x^2 - 1,3964 x + 91,3895$

Si $x > 75$ entonces s_i se hace arbitrariamente igual a 0

Siendo x el valor de la concentración de ficocianina medida en $\mu\text{g/L}$.

Se agregó este subíndice relativo a la ficocianina al índice UWQI, para ello hubo que realizar previamente la asignación de los factores de ponderación o pesos relativos (s_i) de todas las variables incluidas dentro del índice UWQI. De manera análoga al procedimiento realizado con anterioridad, los valores de los pesos de cada uno de estos subíndices se recalcularon, manteniendo los rangos de importancia definidos en cada

variable por el autor del índice (Boyacioglu 2007) e introduciendo la ficocianina como nueva variable, la cual se le dio un valor de importancia máxima “a” = 4, de acuerdo a los rangos establecidos por el autor y se recalcularon los pesos (w_i) de cada variable mediante la fórmula:

$$w_i = \frac{a_i}{\sum_{i=1}^n a_i}$$

Donde a_i es la ponderación de la importancia de cada variable y n el número de variables consideradas en cada índice. Nótese que el cálculo de w_i se hace con los valores de a_i en lugar de los inversos de a_i como se había hecho en los índices WQI e IGC.

En la tabla 4.8 se muestra los valores de los pesos relativos de cada variable del índice UWQI y su valor modificado de acuerdo a la introducción de un nuevo subíndice q_i relacionado con las cianobacterias.

Tabla 4.5 Pesos relativos (w_i) de los índices UWQI y sus modificaciones

VARIABLES	a_i	w_i autor	w_i modificado
Oxígeno Disuelto	4	0.114	0.103
pH	1	0.029	0.026
DBO	2	0.057	0.051
Nitratos	3	0.086	0.077
Fosforo	2	0.057	0.051
Cadmio	3	0.086	0.077
Mercurio	3	0.086	0.077
Arsénico	4	0.114	0.103
Fluoruro	3	0.086	0.077
Coliformes Totales	4	0.114	0.103
Cianuro	3	0.086	0.077
Selenio	3	0.086	0.077
Cianofíceas	4		0.103
Suma w_i		1.000	1.000

Como se observa al final de la tabla el sumatorio de los valores del peso relativo w_i tiene que ser igual a la unidad

Río Águeda

De manera similar al procedimiento utilizado con anterioridad para el cálculo de los índices de calidad del estado químico y ecológico de las aguas superficiales, se determinó un subíndice biológico, de acuerdo a las funciones de equivalencia antes definidas, de la calidad del agua superficial para su uso como agua de consumo humano, previo tratamiento de potabilización, en el río Águeda en los distintos periodos estacionales estudiados: verano húmedo (VH), verano seco (VS) e invierno seco (IS). Los resultados de este cálculo, se muestran en la figura 4.44:

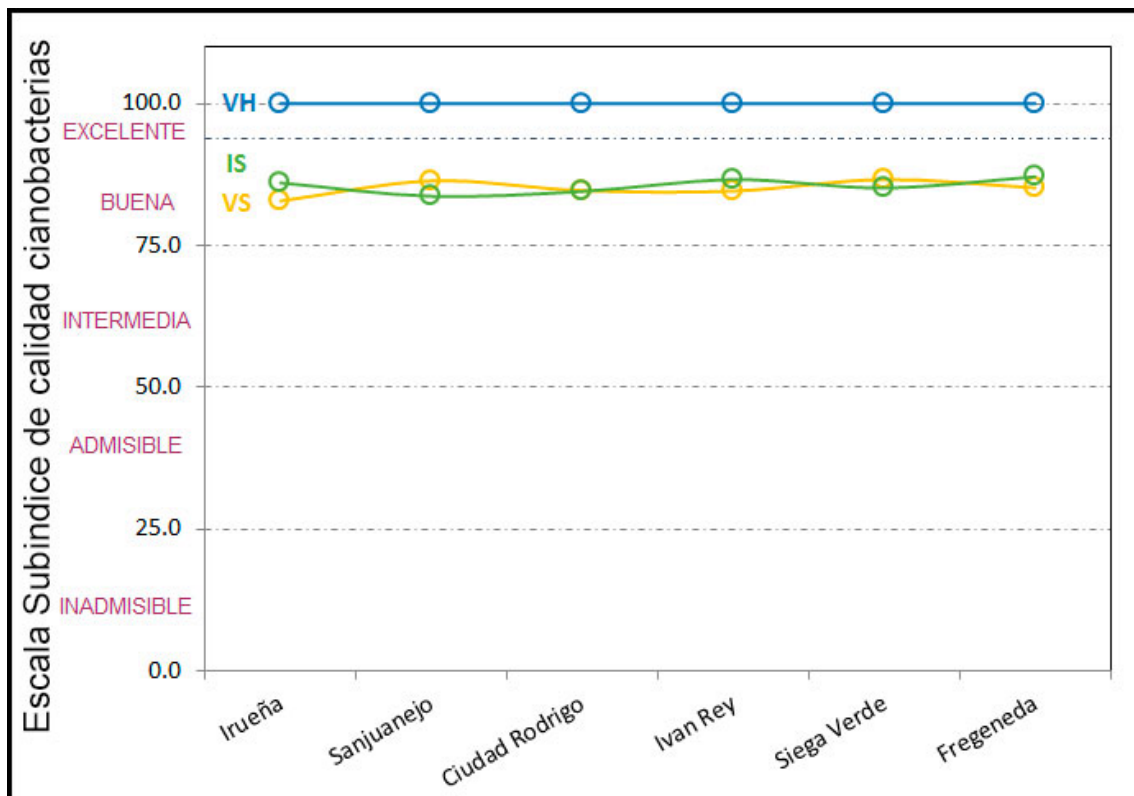


Figura 4.44. Subíndice de calidad agua de consumo en función de las cianobacterias para el río Águeda

Igualmente se determinó el índice universal de la calidad del agua (UWQI) dado por Boyacioglu en 2007 y su modificación al introducir el nuevo subíndice relacionado con las cianobacterias, como variable asociada al riesgo sanitario en las aguas de consumo humano. En la figura 4.45 se muestran los resultados de calcular los índices de calidad UWQI y su modificación, incluyendo el subíndice citado, en el río Águeda.

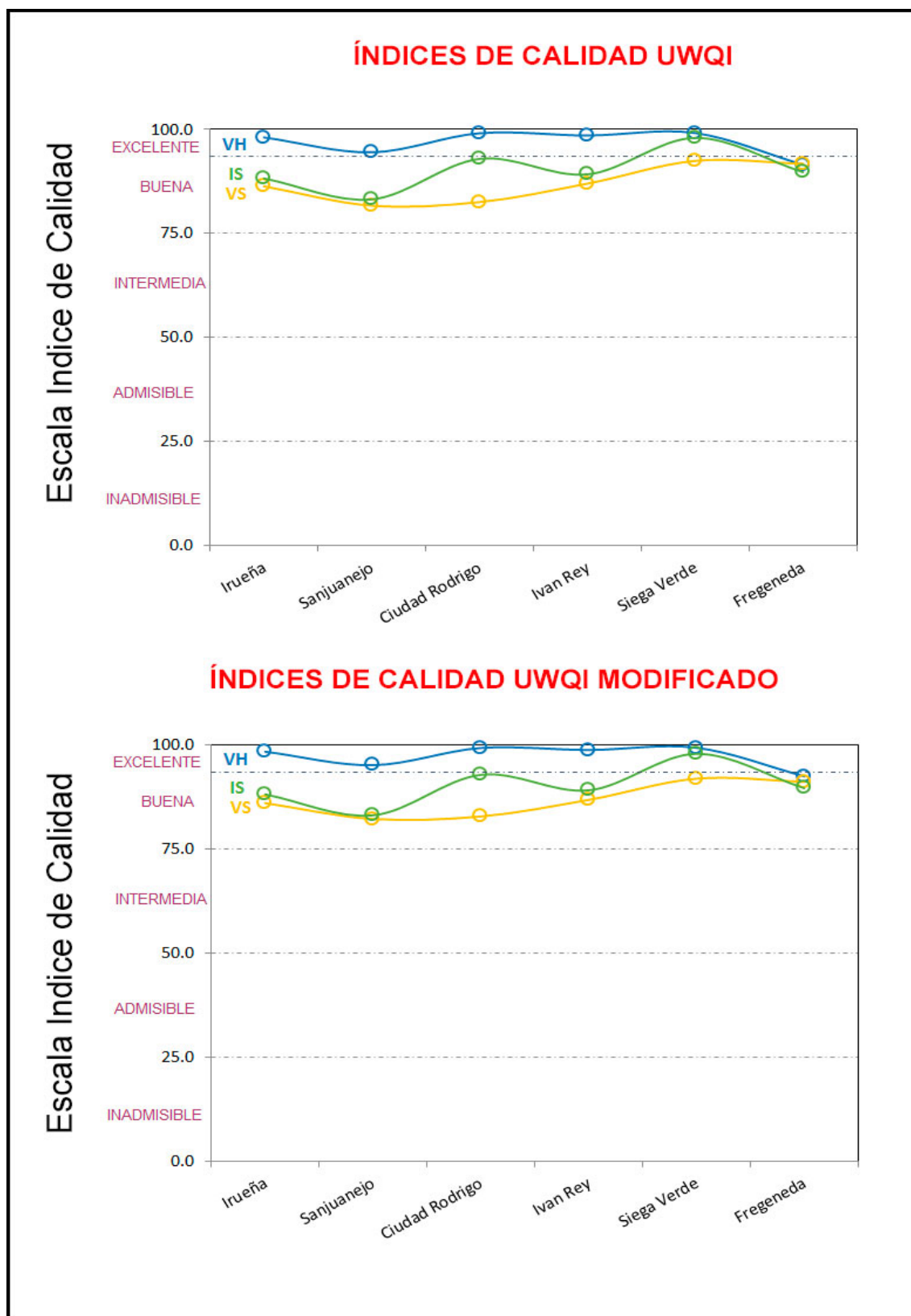


Figura 4.45 (Panel Superior) Aplicación de los índice UWQI para el estudio de la calidad del agua superficial del río Águeda. (Panel Inferior) Aplicación del índice modificado UWQI, incluyendo como indicador las cianobacterias para el estudio del uso de las aguas superficiales del río Águeda para consumo humano.

La aplicación del nuevo subíndice de la evaluación de la calidad del agua superficial para su uso para consumo humano, utilizando como indicador biológico las cianobacterias (Figura 4.44), arrojo como resultado una calidad del agua para el periodo estacional verano húmedo como excelente, que supone un agua sin riesgo para la salud pública (menor a 1 $\mu\text{g/L}$ de cianobacterias), mientras que el cálculo del subíndice para los periodos estacionales secos se obtuvieron valores de la escala alrededor de 80, lo que supone una calidad “buena” y un riesgo “bajo o improbable”

En la figura 4.45 se muestran los resultados del cálculo del índice de calidad UWQI clásico (panel superior de la figura) y el índice UWQI modificado propuesto en este trabajo a partir de la introducción de un indicador biológico basado en la medida del pigmento ficocianina como una nueva variable que añade el riesgo biológico de las cianobacterias al índice clásico (panel inferior de la figura). En este índice clásico UWQI se agregan un total 12 variables, de las cuales 8 variables (coliformes totales, cadmio, cianuro, mercurio, selenio, arsénico, fluoruros y nitrato) están relacionadas con el riesgo para la salud, que son las variables de mayor importancia dadas por el autor, es decir, mayores valores de “ a_i ” (4 y 3), 2 variables (pH y oxígeno disuelto) que están asociadas con la monitorización operacional del cauce y las otras dos variables (DBO y fósforo total) que están correlacionados con el consumo de oxígeno. Estas cuatro últimas variables, excepto el oxígeno disuelto, son las que menores valores de “ a_i ” tienen, entre 1 y 2, es decir, menor importancia y por lo tanto menor peso relativo (w_i). Los resultados de los subíndices (q_i) de las diferentes variables medidas dentro del índice UWQI y el índice modificado UWQI se muestran en la tabla 4.6 para el río Águeda en el periodo estacional verano seco. Los valores de los subíndices que más han disminuido la calidad del agua para su uso como consumo humano son los valores correspondientes a las variables coliformes totales, oxígeno disuelto, DBO y fosforo total que están relacionadas principalmente con la monitorización operacional del cauce y con el consumo de oxígeno, y que exceptuando los coliformes totales, no están relacionadas con las variables que tienen riesgo para la salud, por lo que corresponden con las variables que tienen menores pesos relativos, lo que significa que su influencia en el índice de la calidad de las aguas superficiales para el consumo humano es menor y

por eso el índice UWQI clásico y el índice UWQI modificado no tienen una importante variación y los resultados obtenidos para ambos índices son similares.

Tabla 4.6 Valores de los subíndices (qi) del índice UWQI para el río Águeda en el periodo estacional verano seco.

	Ciudad				Siega	
	Iruña	Sanjuanejo	Rodrigo	Ivan Rey	Verde	Fregeneda
Oxígeno Disuelto	37.7	43.1	58.8	86.5	83.5	68.3
pH	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
DBO	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	77.5
Nitratos	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Fosforo	93.2	79.2	62.9	94.3	94.3	68.7
Cadmio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Mercurio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Arsénico	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Fluoruro	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Coliformes Totales	95.2	56.2	56.1	51.6	52.6	85.7
Cianuro	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Selenio	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cianobacterias	82.8	86.4	84.6	84.6	86.6	85.1
UWQI	86.3	81.6	82.5	86.9	92.4	91.7
UWQI Corregido	86.1	82.3	82.9	86.8	92.0	91.2

Este patrón de comportamiento se ha observado para el resto de los periodos estacionales estudiados en el río Águeda. La inclusión de las cianobacterias, como variable con riesgo para la salud, tienen gran importancia, porque como se ha visto en el apartado del estudio estadístico, las cianobacterias son bacterias fijadoras de nitrógeno y aportan oxígeno al medio acuático, por lo que puede haber proliferación de estas cianobacterias y en cambio no haber desviaciones importantes en las variables fisicoquímicas, indicando una buena calidad del agua, sin tener en cuenta los riesgos que implica concentraciones elevadas de cianobacterias o cianofitas.

Río Alagón

En la figura 4.46 se exponen los resultados del cálculo del subíndice de calidad de las cianobacterias para el río Alagón en sus distintas estaciones. Al igual que en el río Águeda se aprecia una calidad del agua excelente para el periodo húmedo y valor bueno, con riego bajo o improbable para los periodos secos.

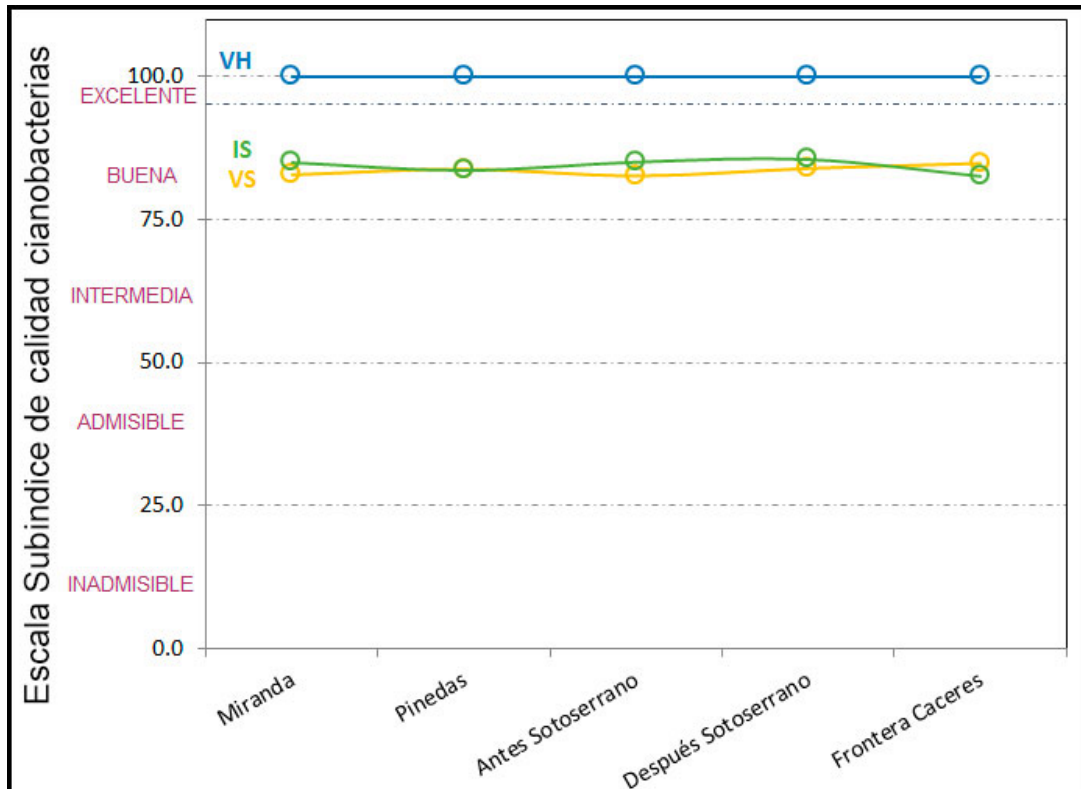


Figura 4.46. Subíndice de calidad agua de consumo en función de las cianobacterias para el río Alagón

En la figura 4.47 se observa semejanza en el comportamiento de los valores indicativos de la calidad del agua para su uso como consumo humano, utilizando el índice clásico (panel superior) y modificado (panel inferior). Igualmente se aprecia una buena calidad del agua cuando se aplica el índice UWQI, siendo peores los valores de la calidad del agua para el periodo estacional verano seco, debido al igual que en el río Águeda, a los valores más bajos de los subíndices correspondientes a las variables coliformes totales, oxígeno disuelto, DBO y fosforo total.

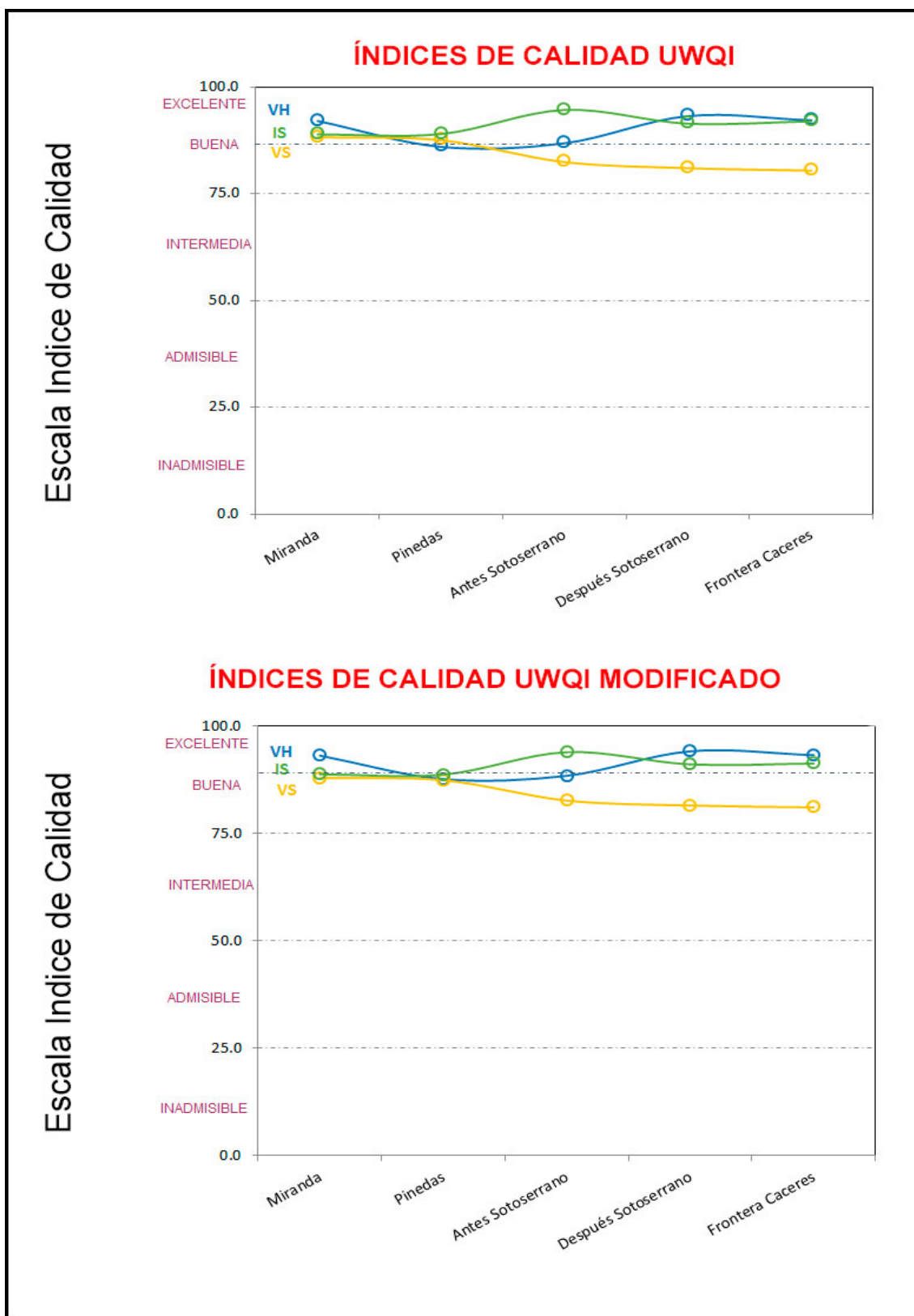


Figura 4.47 (Panel Superior) Aplicación de los índice UWQI para el estudio de la calidad del agua superficial del río Alagón. (Panel Inferior) Aplicación del índice modificado UWQI, incluyendo como indicador las cianobacterias para el estudio del uso de las aguas superficiales del río Alagón para consumo humano.

Río Huebra

En la figura 4.48 se presentan los valores del subíndice en función de las cianobacterias, de las aguas de superficiales del río Huebra para su uso como aguas de consumo. Los resultados obtenidos son semejantes a los otros dos ríos estudiados, con un valor para el periodo húmedo de excelente y para los periodos secos de bueno.



Figura 4.48. Subíndice de calidad agua de consumo en función de las cianobacterias para el río Huebra

En la figura 4.49 se muestra el cálculo del índice de calidad UWQI (panel superior) y del índice modificado (panel inferior) para el río Huebra. Los valores de calidad para ambos índices son semejantes, al igual que en los otros 2 ríos, notándose un aumento de la calidad en el periodo de verano seco en el punto de muestreo de “antes de Yecla” que puede ser debido al aporte de las aguas provenientes del río Yeltes, afluente del río Huebra.

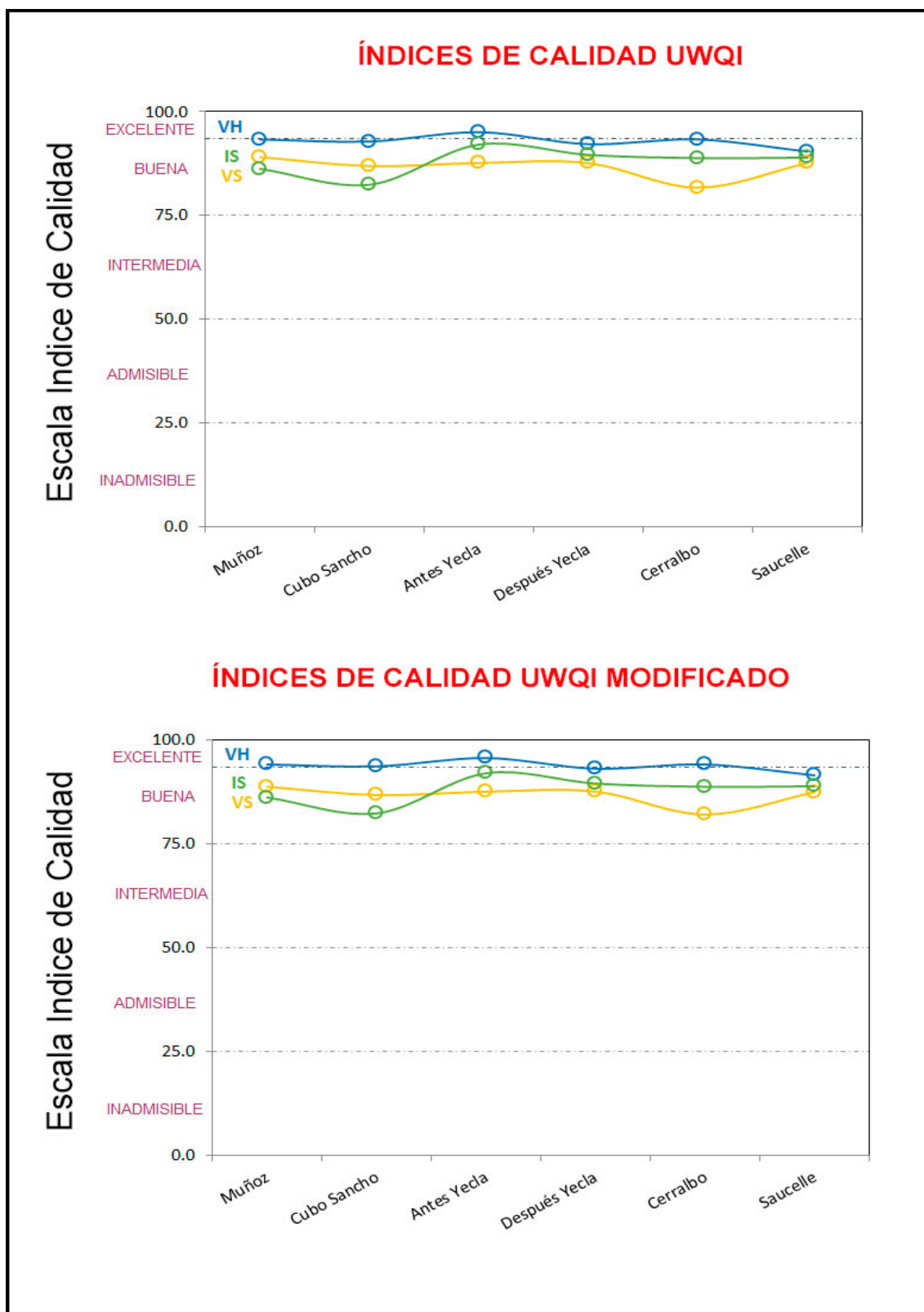


Figura 4.49 (Panel Superior) Aplicación del índice UWQI para el estudio de la calidad del agua superficial del río Huebra (Panel Inferior). Aplicación del índice modificado UWQI, incluyendo como indicador las cianobacterias para el estudio del uso de las aguas superficiales del río Huebra para consumo humano.

Balance global de la introducción del nuevo subíndice relacionado con las cianobacterias en el índice UWQI

Es necesario que los índices de calidad relacionados con riesgos sanitarios (químicos y/o biológicos) consideren aquellas variables biológicas que estén asociadas al riesgo, por lo que se considera importante, incluir un subíndice como las cianobacterias que están directamente relacionadas con los riesgos biológicos para la salud humana en las aguas de consumo. Esta modificación propuesta al índice UWQI se adapta perfectamente a los objetivos de calidad que se desean alcanzar con la aplicación del índice. Por un lado al incorporarse dentro de las variables con riesgo para la salud, tiene una mayor ponderación que otras variables y por lo tanto una mayor influencia en el resultado final de la aplicación del índice. Y por otro lado, es un indicador muy sensible a la calidad del agua en especial en condiciones climáticas severas, porque puede darse que haya concentraciones elevadas de cianobacterias combinadas con variables fisicoquímicas que den lugar a valores “aceptables” del índice, no indicando el riesgo.

También indicar que el índice estudiado presenta una estructura de cálculo que permiten una evaluación amplia e integral de la calidad del agua, ya que consideran la variación en el tiempo y en el espacio, permitiendo la comparación de las variables para el uso establecido, lo que hace que se integren con la legislación haciendo posible su aplicación a las condiciones particulares de cada país. La clasificación empleada para este índice, indica que aquellos cauces que tienen valores elevados de calidad, requieren tratamientos menores, como filtración y desinfección, mientras que para valores medios implican que el agua debe ser sometida a tratamientos convencionales y para valores del índice muy bajos a tratamientos especiales, por lo que este índice favorece las decisiones técnicas y económicas que con respecto al tratamiento del agua se pueda tomar, aunque no debe ser el único criterio para la toma de decisión y el manejo de los recurso hídricos. En el caso estudiado, los valores de la calidad en los periodos secos se clasifican como “buenos”, debido sobre todo a la concentración de coliformes totales. Un estado de “bueno” implica un tratamiento del agua superficial simple. Por lo que un tratamiento por filtración y desinfección, es suficiente para aguas que solo tienen contaminación de tipo microbiológico, pero en cambio, aguas con concentraciones elevadas con cianobacterias necesitarían tratamientos especiales.

IV.4 Modelos de predicción de indicadores ecológicos de calidad en los ríos estudiados mediante Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)

La evaluación de la calidad del agua de un río se realiza mediante mediciones en una serie de puntos de muestreo que se consideran representativos de cada zona del cauce del río. En algunos casos la evaluación se complementa mediante el uso de otras técnicas, como puede ser el uso de modelos predictivos. Para ello hay que establecer unas variables representativas denominadas indicadores que se ocupen de describir los estados y las principales dinámicas ambientales del sistema acuático estudiado y que sean sensibles a los cambios que estos sistemas puedan tener.

En el capítulo anterior IV.3 se han analizado nuevos índices de calidad del agua (ICAs) que incluían como variable el fitoplancton y las cianobacterias, ya que ambas variables contribuían a reflejar la degradación de los hábitats acuáticos producida por el hombre. Se aspira a que estas herramientas se estandaricen y sean válidas para ríos europeos en condiciones semejantes. En el presente apartado se pretende estudiar una nueva metodología que emplee unos descriptores ecológicos del medio fluvial, como son el fitoplancton en general y las cianobacterias en particular, y que sirva para predecir las desviaciones de la calidad del agua respecto a las condiciones biológicas de referencia, es decir, las condiciones naturales según los diferentes tipos de río. Esta nueva metodología consiste en obtener, por técnicas de Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS), modelos predictivos que pueden ser usados para predecir la concentración del fitoplancton y en especial de las cianobacterias en el medio acuático a partir de variables que sean fácilmente medibles, en continuo, en las estaciones de monitorización ambiental. Estos modelos predictivos de las concentraciones de fitoplancton y de las cianobacterias en los diferentes ríos y en las distintas estaciones estudiadas, pueden ser útiles para evaluar el estado ecológico de las masas de agua, en especial en el momento actual donde las condiciones adversas debidas al cambio climático, aumentan la eutrofización de los cauces, causa principal de la excesiva proliferación de cianobacterias y de los problemas que se pueden originar para la salud humana.

Como se ha expuesto en “Materiales y Métodos”, la técnica PLS considera dos tipos de matrices de variables, por un lado la matriz de variables predictoras **X** que estará compuesta, para cada uno de los ríos en cada una de las estaciones estudiadas, por los valores de las 22 variables medidas. En un principio, la potencia del algoritmo admite introducir un gran número de variables a la vez que permite discernir la influencia que van a tener cada una de ellas dentro del modelo de regresión, en base a los valores del estadístico VIP (Variable Influence on Project). Podría utilizarse dos estrategias, o bien considerar todas las variables (**X** medidas), o bien optar por un modelo supervisado con variables previamente definidas por el investigador. En los apartados anteriores se ha observado que el fitoplancton y las cianobacterias dependen de diversos factores, entre ellos los ambientales e hidromorfológicos, por lo que hemos optado por utilizar todas las variables analizadas en las aguas, que por otro lado potencia la capacidad de predicción del algoritmo. Las variables predictoras han sido pH, Color, Turbidez, Temperatura, Conductividad, Oxígeno disuelto, Sólidos totales, DBO, DQO, COT, Amonio, Nitratos, Nitritos, Fosfatos, Sulfatos, Alcalinidad, Cloruros, Fluoruros, Calcio, Magnesio, Coliformes Totales, Coliformes Fecales. Por otro lado, la matriz de variables respuesta **Y** engloba las dos variables a predecir, que son el fitoplancton, como medida de la clorofila-a, y las cianobacterias, como medida del pigmento ficocianina. Así mismo, para validar el modelo se ha repartido el conjunto de datos del que se disponía en dos grupos. Por un lado, un grupo con el cual se desarrollará el modelo y que suele abarcar dos terceras partes de la muestra y se denomina “*training set*” (serie de entrenamiento o de calibración). Por otro lado, la tercera parte restante se utilizará para validar el modelo y se denomina “*test set*” (serie de prueba o validación). Esta serie de prueba dispone de una matriz de variables predictoras **X_{predictores}** a partir de la cual se predecirá la matriz de las variables respuesta **Y_{predicha}** cuyos valores se compararán con los valores reales medidos **Y_{real}** de la serie de prueba, con el fin de calcular la bondad y sensibilidad del modelo.

A continuación se expone con detalle el cálculo de estos modelos predictivos para el río Águeda en el periodo estacional invierno seco, para luego utilizar esta metodología de manera similar a cada río en cada periodo estacional estudiado.

IV.4.1. Modelos predictivos por Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) del fitoplancton y las cianobacterias para el río Águeda en el invierno seco

PLS es una técnica que posee diferentes tipos de gráficos que ayudan a interpretar el comportamiento de las muestras y variables dentro del modelo. En la Figura 4.50 se muestra la varianza acumulada de los factores latentes, tanto para las variables **X** como las **Y** para el río Águeda en el periodo estacional Invierno Seco. Como puede apreciarse, se alcanza una especie de meseta donde la ganancia en la captura de la variabilidad es muy pequeña. En base a que esta captura de variabilidad considerada aceptable podemos admitir a efectos de calibración que 7 factores PLS son suficientes para el modelo (97 % de captura de variabilidad en **X** y un 92,94 % en **Y** para el fitoplancton y un 97 % en **X** y un 89 % en **Y** de captura de variabilidad para las cianobacterias) y este es el número elegido para los cálculos que seguirán después para los periodos secos, mientras que los periodos húmedos al disponer de menos muestras se eligió un número de factores latentes de 3.

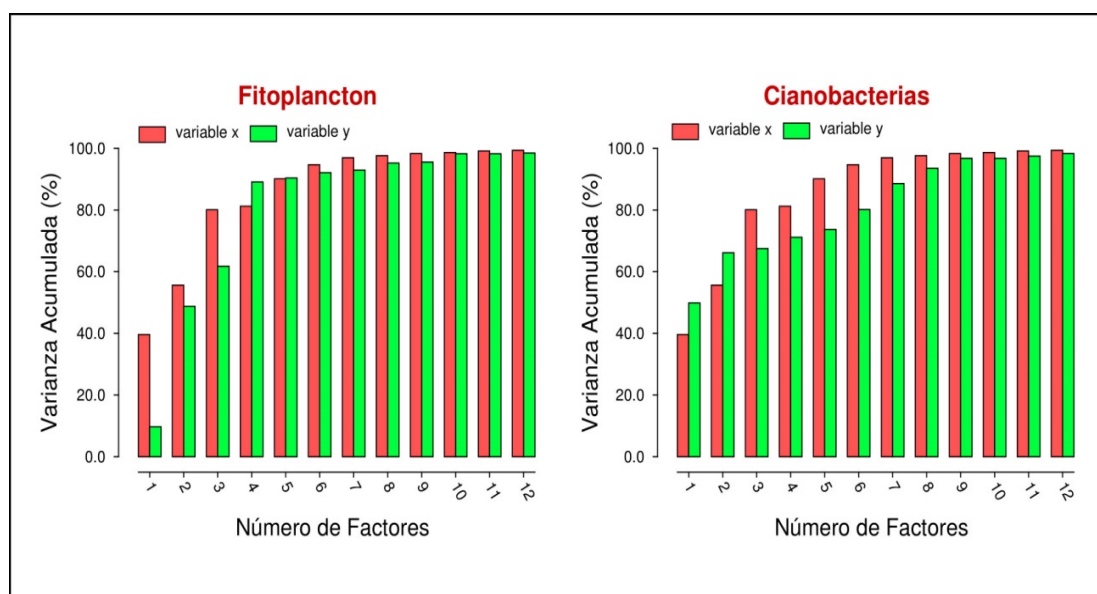


Figura 4.50 Varianza capturada acumulada frente al número de factores para las variables **X** y las variables **Y** tanto para el fitoplancton (izquierda) como para las cianobacterias (derecha). Los resultados corresponden al río Águeda en el periodo Invierno Seco.

Es fácil de apreciar que cuanto mayor es el número de factores latentes que se incluyan en el modelo, mayor será la bondad del ajuste para la serie de datos llamada de

entrenamiento, pero se puede llegar a una situación de hiperajuste que no sería deseable, sobre todo si se desea utilizar el modelo PLS para la predicción de las respuestas de una nueva matriz $X_{predictores}$. Para la determinación del número óptimo de factores, es necesario elegir un número de factores latentes y obtener el modelo de predicción para el citado número de factores, observando las diferencias entre las $Y_{predicha}$ en su comparación con Y_{real} de la serie de validación para ese modelo de predicción. Aquel número de factores con el que se obtenga una mejor bondad de predicción, se considerara como “el número óptimo de factores”. Con el fin de poder comparar los distintos ríos en los distintos periodos estacionales, una vez estudiados caso por caso, se elegirá el mismo número de factores latentes en todos los modelos de predicción utilizados. Para resumir la importancia de cada una de las variables x dentro del modelo de predicción se utiliza el estadístico denominado VIP. Los valores VIP para las 22 variables puestas en juego para los modelos de predicción se muestran en la figura 4.51.

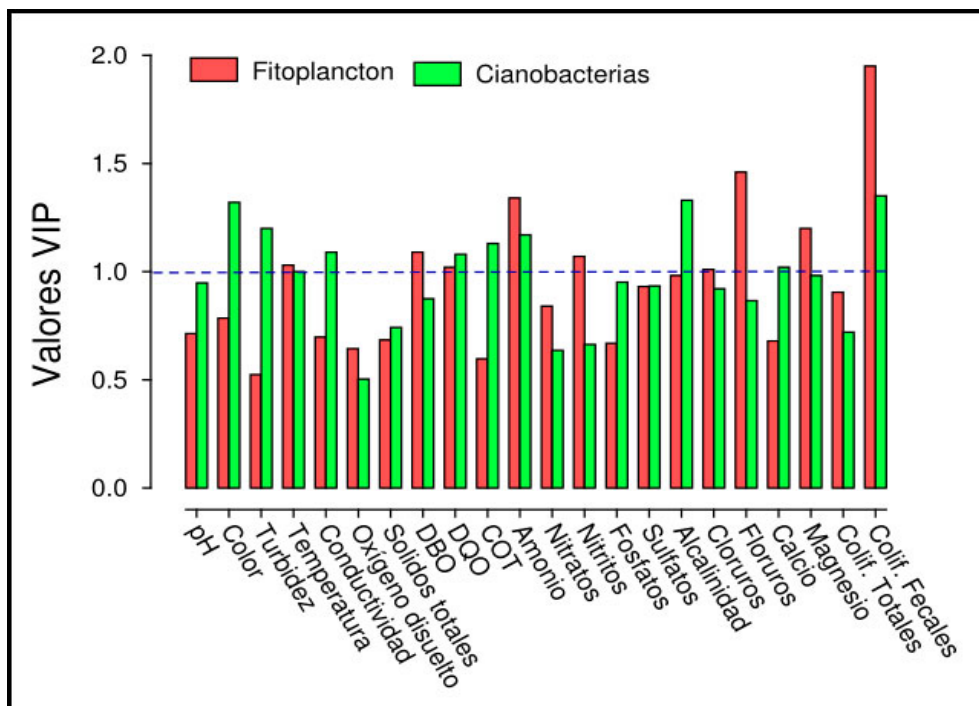


Figura 4.51 Valores del estadístico VIP de las variables para la predicción del fitoplancton y de las cianobacterias para el río Águeda en el periodo estacional Invierno Seco. La línea discontinua representa el valor de 1 para el estadístico VIP que se suele utilizar con fines interpretativos. Serie de entrenamiento de 18 muestras y serie de validación de 6 muestras.

Un valor de VIP grande indica que la variable x tiene gran influencia en el modelo. Además, ya que la media de los valores VIP al cuadrado es igual a 1, se suele tomar este

valor como un punto de referencia para interpretar si una variable es relevante o no. Así, aquellas variables que tienen valores de $VIP \geq 1$ son consideradas como las variables predictoras más importantes en la matriz \mathbf{X} . En nuestro caso, se observan que las variables más relevantes para el fitoplancton fueron la temperatura, DQO, DBO, Amonio, Nitritos, fluoruros, magnesio y coliformes fecales. Mientras que para el caso de las cianobacterias, las variables que tienen una mayor relevancia son: color, temperatura, turbidez, conductividad, DQO, COT, amonio, alcalinidad, calcio y coliformes fecales. Todas las variables han tenido valores superiores 0,5-0,6, siendo las variables de menor influencia en el modelo de predicción para el fitoplancton: la turbidez, COT, fosfatos y calcio. Mientras que para las cianobacterias, las variables menos importantes en el modelo fueron el oxígeno disuelto, nitratos y nitrito.

En la Figura 4.52 se muestran las calibraciones de los modelos de predicción tanto del fitoplancton (izquierda) como de las cianobacterias (derecha), es decir las correlaciones entre las puntuaciones de \mathbf{X} (valores predichos) y las de \mathbf{Y} (valores experimentales) usando los datos de la serie de entrenamiento y el número de factores latentes óptimo.

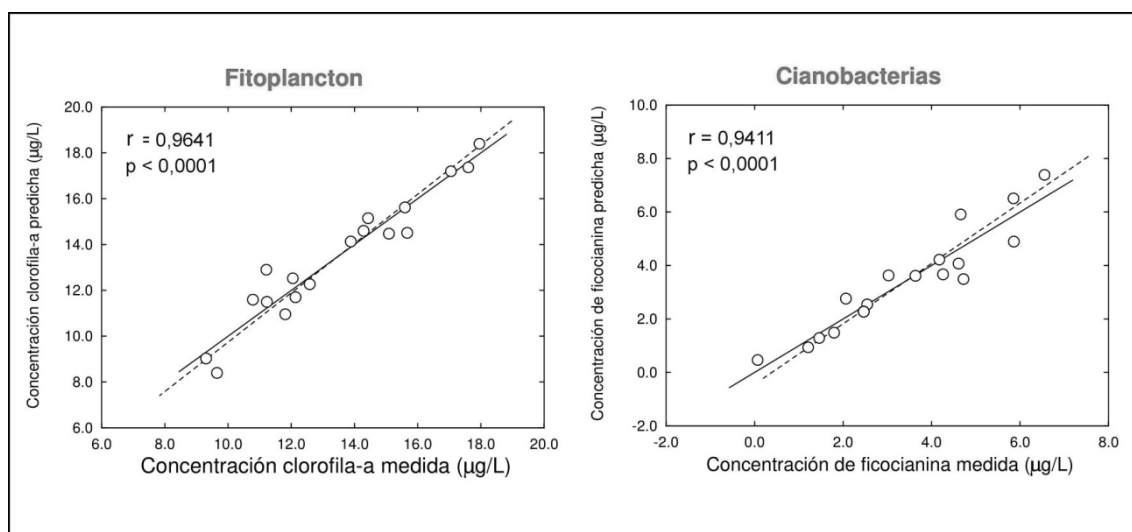


Figura 4.52 Correlaciones de los valores predichos por el modelo con los valores experimentales usando 7 factores PLS. Línea continua = regresión de y sobre x. Línea discontinua = regresión de x sobre y. Los resultados corresponden al río Águeda en el periodo Invierno Seco. Serie de entrenamiento de 18 muestras y serie de validación de 6 muestras.

Las dos líneas de ajuste que aparecen en cada panel corresponden a las rectas de regresión de y sobre x (línea continua) y de x sobre y (línea discontinua), observándose un buen solapamiento entre ambas lo que significa un buen ajuste del modelo PLS para las 2

variables respuesta (fitoplancton (izquierda) y cianobacterias (derecha)), lo que concuerda con valores de $p < 0,05$ para los coeficientes de correlación, en ambos casos.

Un modelo PLS se puede expresar en forma de un modelo de una regresión lineal múltiple, lo mismo que su interpretación:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_{21} X_{21} + \beta_{22} X_{22}$$

Siendo “Y” la variable a predecir, que en nuestro caso son el fitoplancton y las cianobacterias, “X” cada una de las 22 variables utilizadas en el modelo predictivo, β_i (de $i=1$ a 22) son los coeficientes de las variables predictores en el modelo construido, y β_0 es el termino independiente. Los valores de cada uno de los coeficientes del modelo predictivo para el fitoplancton y las cianobacterias se muestra en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Valores de los coeficientes del modelo predictivo por PLS para el fitoplancton y las cianobacterias.

	Fitoplancton	Cianobacterias
β_0	61,3798	41,6068
pH	-1,0141	-1,4866
Color	0,1233	0,1075
Turbidez	0,0550	-0,0438
Temperatura	-1,7876	-1,6663
Conductividad	0,0007	-0,0038
Oxígeno disuelto	0,0731	0,5793
Solidos totales	0,0009	0,0050
DBO	-0,3679	-0,1817
DQO	-0,1532	-0,0628
COT	-0,2751	-0,2621
Amonio	4,7291	19,6949
Nitratos	0,7761	-0,4312
Nitritos	-74,8815	-46,0138
Fosfatos	-13,8925	-11,3262
Sulfatos	0,0389	0,0236
Alcalinidad	-0,0226	0,0124
Cloruros	0,1323	0,0906
Fluoruros	-13,2087	-5,2369
Calcio	-0,0312	-0,0910
Magnesio	0,5091	0,2238
Coliformes Totales	-0,0003	-0,00001
Coliformes Fecales	0,0040	0,0027

En la práctica, para evitar confusiones, todos los resultados se han expresado en unidades originales (deshaciendo el centrado y el escalado) interno del algoritmo razón por la que en la ecuación anterior de regresión aparece un término independiente (β_0). Estos coeficientes son los que se utilizarán para hacer las predicciones de las nuevas variables respuesta, que tendrá el río en los sitios de muestreo en los periodos estacionales semejantes, dentro de los siguientes modelos expresados con el nombre de cada variable:

- Modelo fitoplancton

Fitoplancton = 61,3798 - 1,0141 pH + 0,1233 Color + 0,0550 Turbidez - 1,7876 Temperatura + 0,0007 Conductividad - 0,0731 Oxígeno disuelto + 0,0009 Solidos totales - 0,3679 DBO - 0,1532 DQO - 0,2751 COT + 4,7291 Amonio + 0,7761 Nitratos - 74,8815 Nitritos - 13,8925 Fosfatos + 0,0389 Sulfatos - 0,0226 Alcalinidad + 0,1323 Cloruros - 13,2087 Fluoruros - 0,0312 Calcio + 0,5091 Magnesio - 0,0003 Coliformes Totales + 0,0040 Coliformes Fecales.

- Modelo cianobacterias

Cianobacterias = 41,6068 - 1,4866 pH + 0,1075 Color - 0,0438 Turbidez - 1,6663 Temperatura - 0,0038 Conductividad + 0,5793 Oxígeno disuelto + 0,0050 Solidos totales - 0,1817 DBO - 0,0628 DQO - 0,2621 COT + 19,6949 Amonio - 0,4312 Nitratos - 46,0138 Nitritos - 11,3262 Fosfatos + 0,0236 Sulfatos + 0,0124 Alcalinidad + 0,0906 Cloruros - 5,2369 Fluoruros - 0,0910 Calcio + 0,2238 Magnesio - 0,00001 Coliformes Totales + 0,0027 Coliformes Fecales

Por último, se expone el proceso de validación del modelo con una serie de prueba “*test set*”. Para ello, previamente hemos separado la cuarta parte de las muestras realizadas. La selección de las muestras a separar como datos de validación se realizó al azar mediante el programa “RAMNUM” de SIMFIT que permite generar permutaciones aleatorias de la serie completa, de manera que los primeros datos de la permutación se pueden considerar elegidos al azar. En la tabla 4.8 se muestra la bondad del ajuste para los dos modelos predictivos.

Tabla 4.8 Validación de los modelos del Fitoplancton y la Cianobacterias. Calculo de la bondad del ajuste expresado como Error relativo (%)

	Fitoplancton			Cianobacterias		
	Y real (µg/L)	Y predicha (µg/L)	Error relativo (%)	Y real (µg/L)	Y predicha (µg/L)	Error relativo (%)
Irueña	13.57	13.47	0.69	1.73	2.36	36.84
Sanjuanejo	18.03	15.90	11.81	6.73	6.10	9.38
C. Rodrigo	16.31	12.03	26.27	5.79	2.95	48.99
Ivanrey	11.48	10.40	9.40	2.31	2.73	18.19
Siega Verde	14.83	12.78	13.80	2.14	3.39	58.08
Fregeneda	15.5	11.49	25.86	3.76	1.11	70.41
Media			14.64			40.31

Como se aprecia en la tabla 4.8, los porcentajes de error de predicción han sido mejores para el fitoplancton (15 %) que para las cianobacterias (40 %), lo cual indica una buena bondad del ajuste para el modelo de predicción PLS para el fitoplancton.

IV.4.1. Modelos predictivos por Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) del fitoplancton y las cianobacterias para el resto de los ríos estudiados

Siguiendo la misma metodología, con el fin de poder llevar a cabo algunas comparaciones entre los ríos, se realizaron todos los estudios utilizando el mismo procedimiento PLS con 7 factores para los diferentes ríos en los distintos periodos estacionales secos analizados y 3 factores en el caso del periodo verano húmedo. En aras de la brevedad, los resultados se exponen en los siguientes “collages” presentados en las figuras 4.53 a la 4.60 donde se incluyen las representaciones necesarias de PLS y los errores de predicción a partir de las correspondientes series de validación, siguiendo en todos los casos el procedimiento ampliamente comentado para el río Águeda en el periodo invierno seco.

RÍO ÁGÜEDA EN EL PERIODO ESTACIONAL VERANO SECO

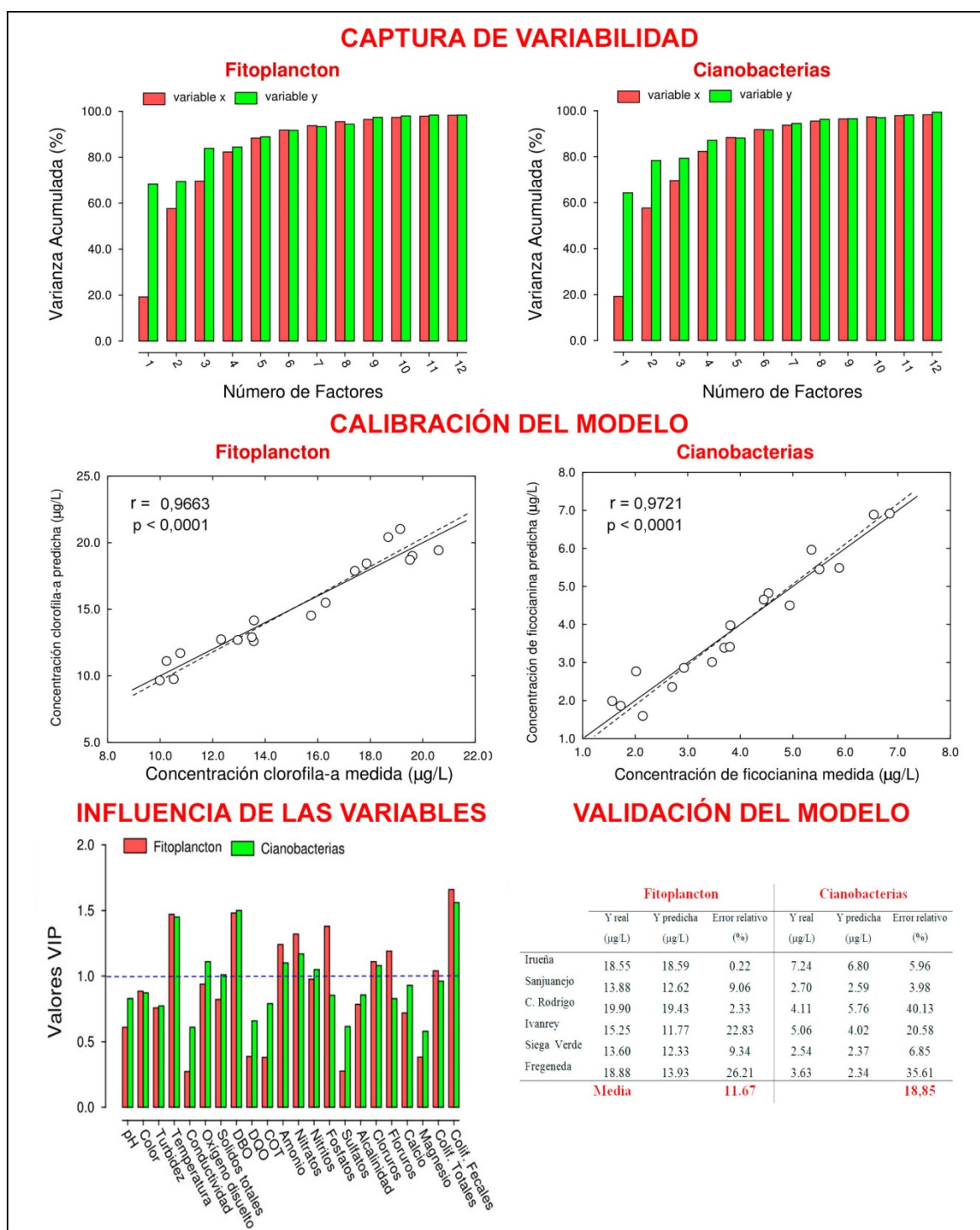


Figura 4.53 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 7 factores latentes. Serie de entrenamiento de 18 muestras y serie de validación de 6 muestras

RÍO ÁGUEDA EN EL PERIODO ESTACIONAL VERANO HÚMEDO

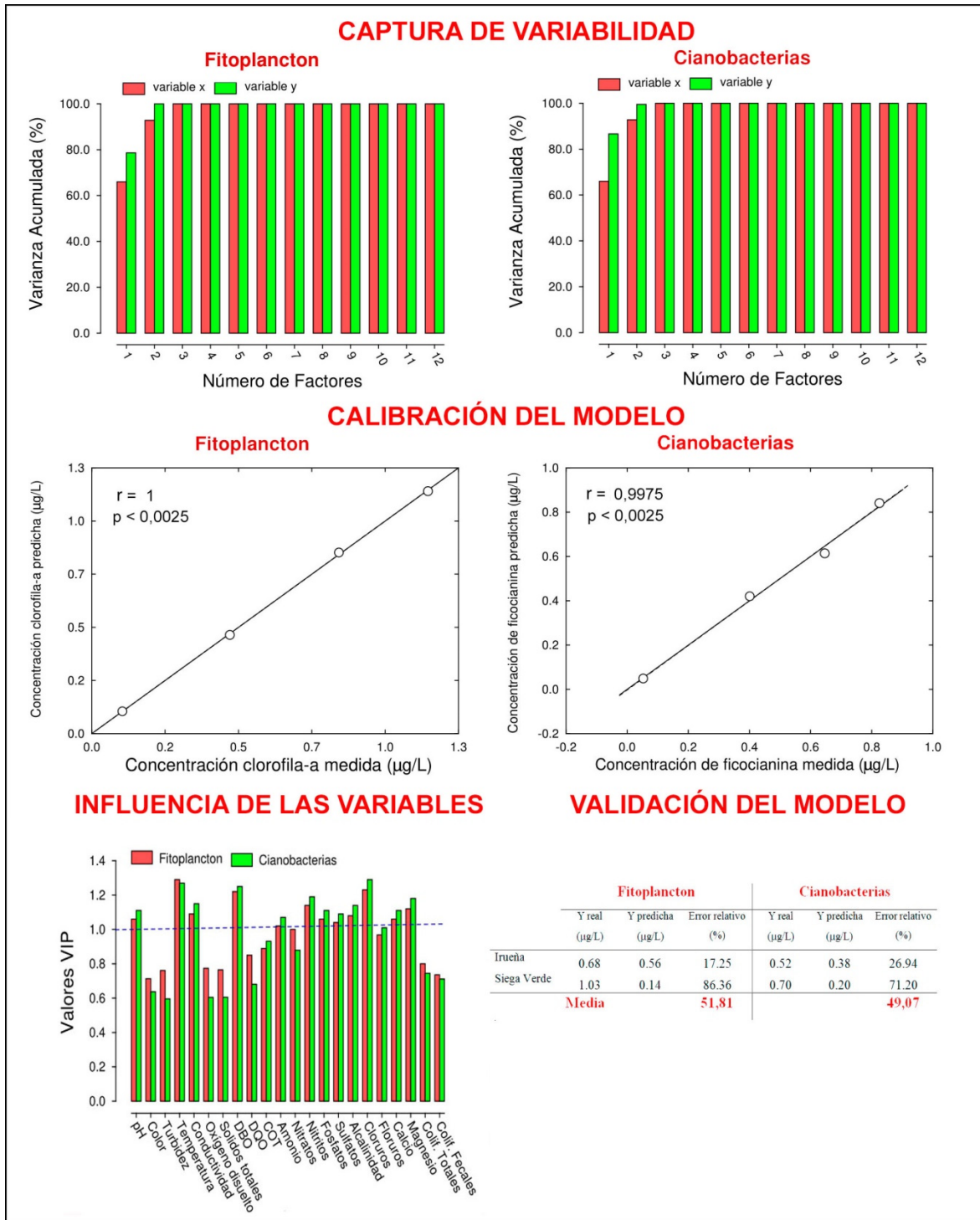


Figura 4.54 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 3 factores latentes. Serie de entrenamiento de 4 muestras y serie de validación de 2 muestras

RÍO ALAGÓN EN EL PERIODO ESTACIONAL INVIERNO SECO

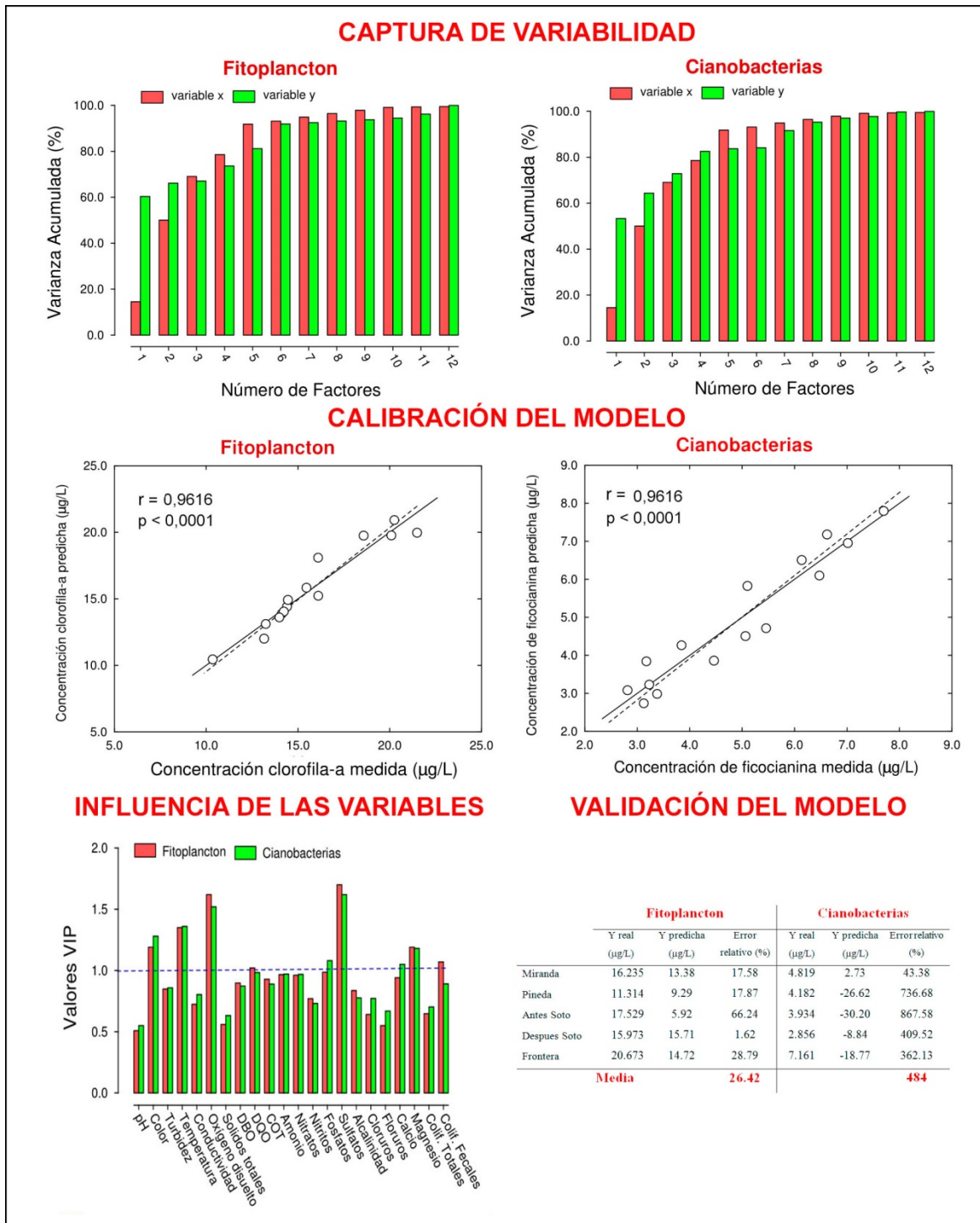


Figura 4.55 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 7 factores latentes. Serie de entrenamiento de 15 muestras y serie de validación de 5 muestras

RÍO ALAGÓN EN EL PERIODO ESTACIONAL VERANO SECO

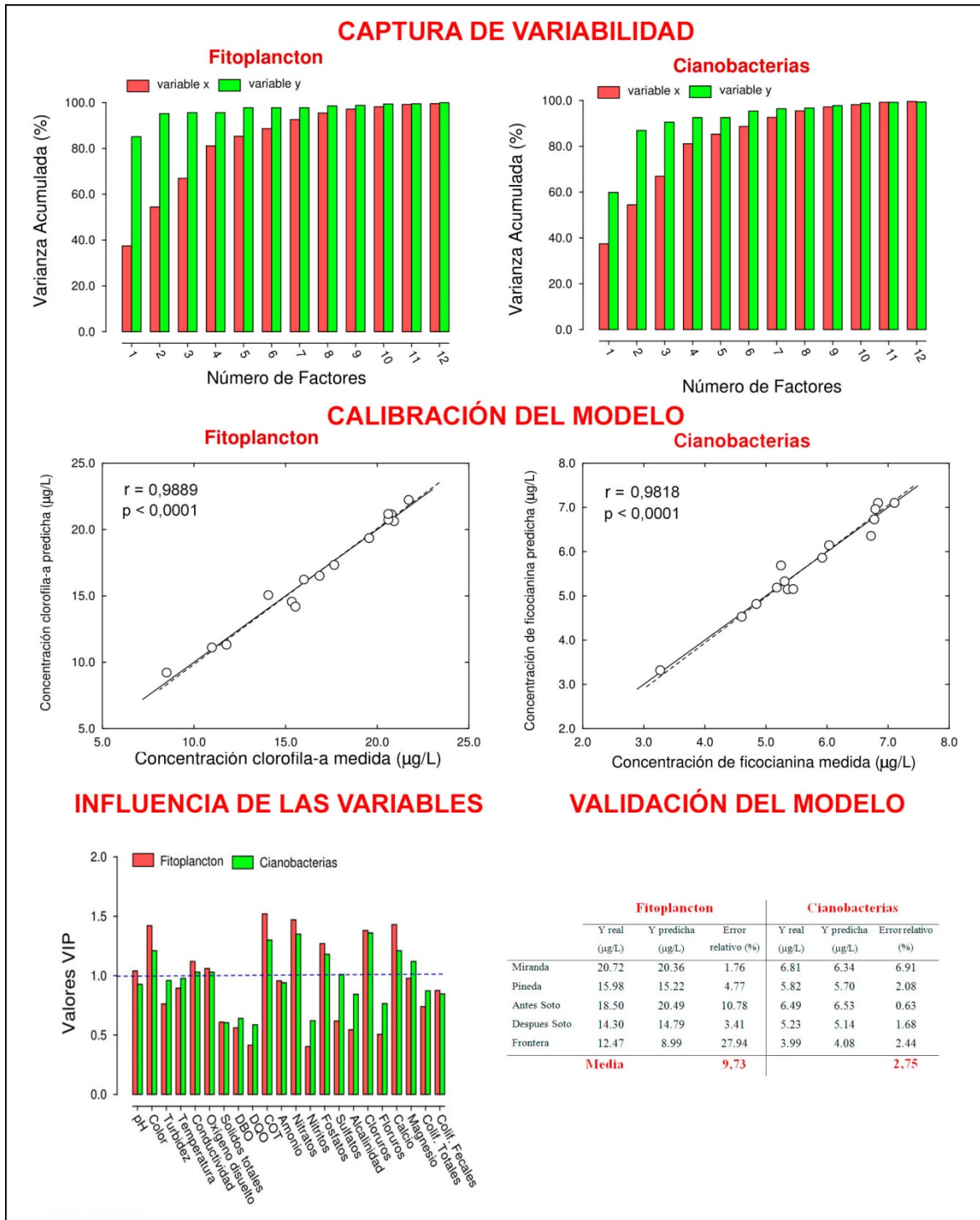


Figura 4.56 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 7 factores latentes. Serie de entrenamiento de 15 muestras y serie de validación de 5 muestras.

RÍO ALAGÓN EN EL PERIODO ESTACIONAL VERANO HÚMEDO

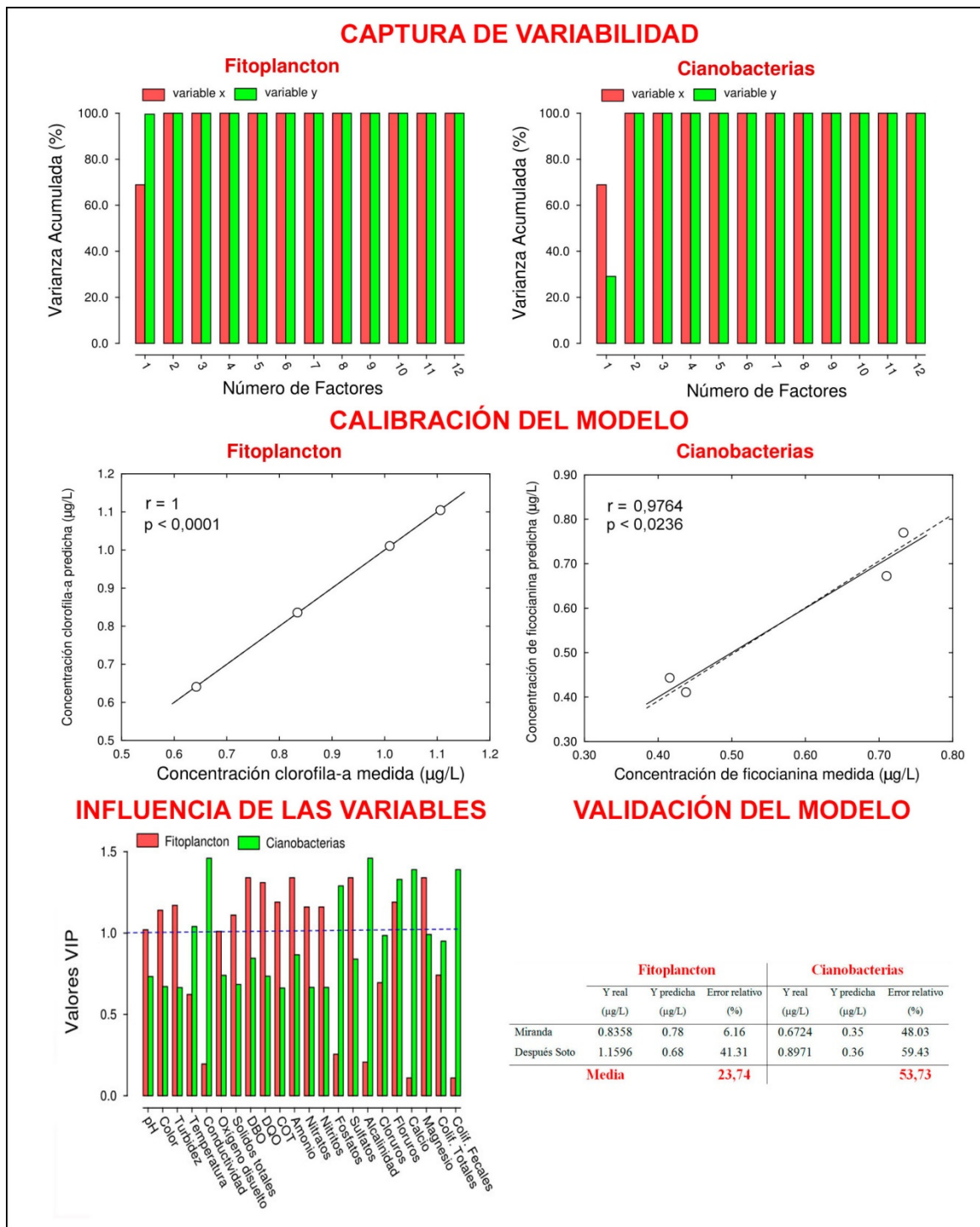


Figura 4.57 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 3 factores latentes. Serie de entrenamiento de 4 muestras y serie de validación de 2 muestras

RÍO HUEBRA EN EL PERIODO ESTACIONAL INVIERNO SECO

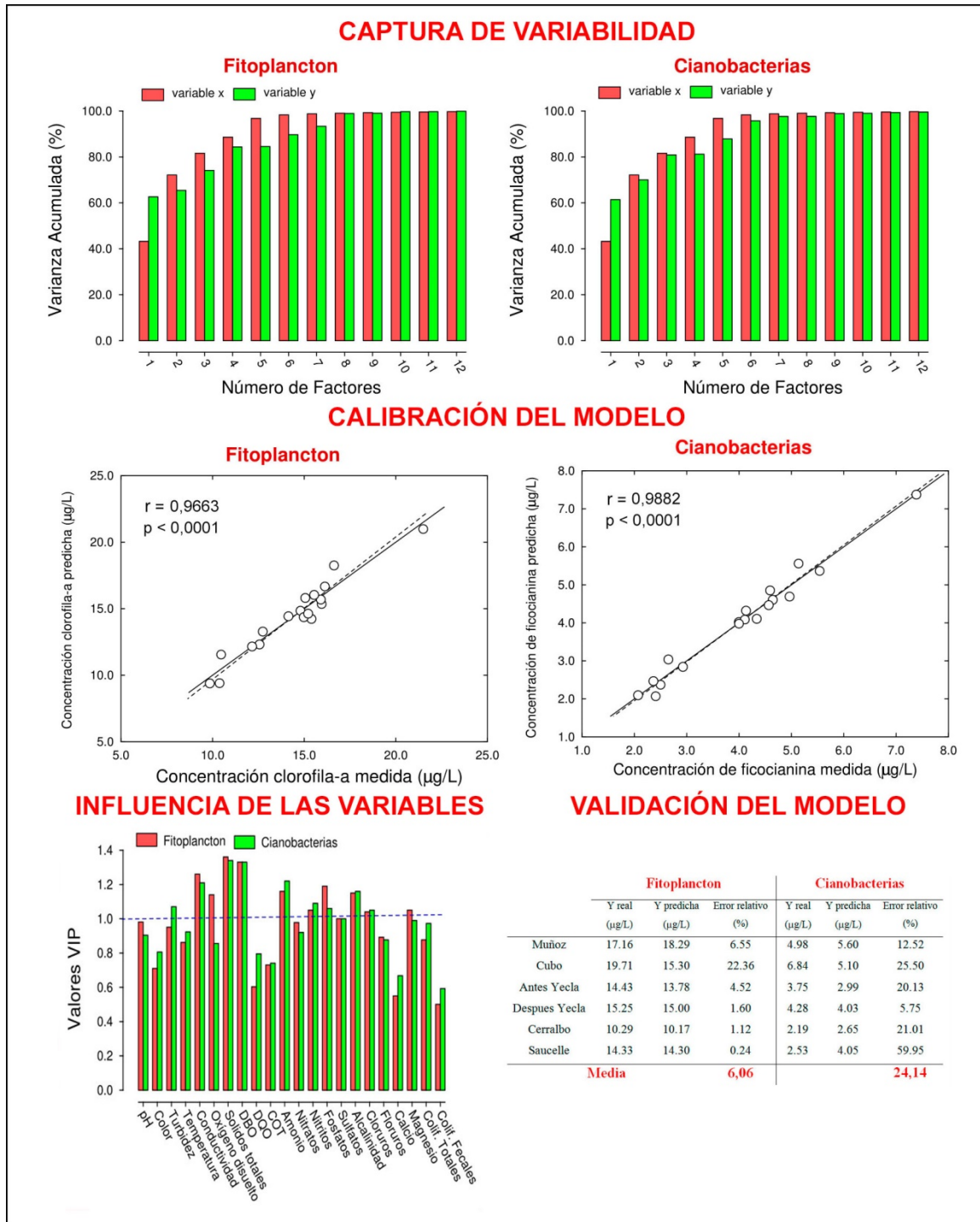


Figura 4.58 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 7 factores latentes. Serie de entrenamiento de 18 muestras y serie de validación de 6 muestras.

RÍO HUEBRA EN EL PERIODO ESTACIONAL VERANO SECO

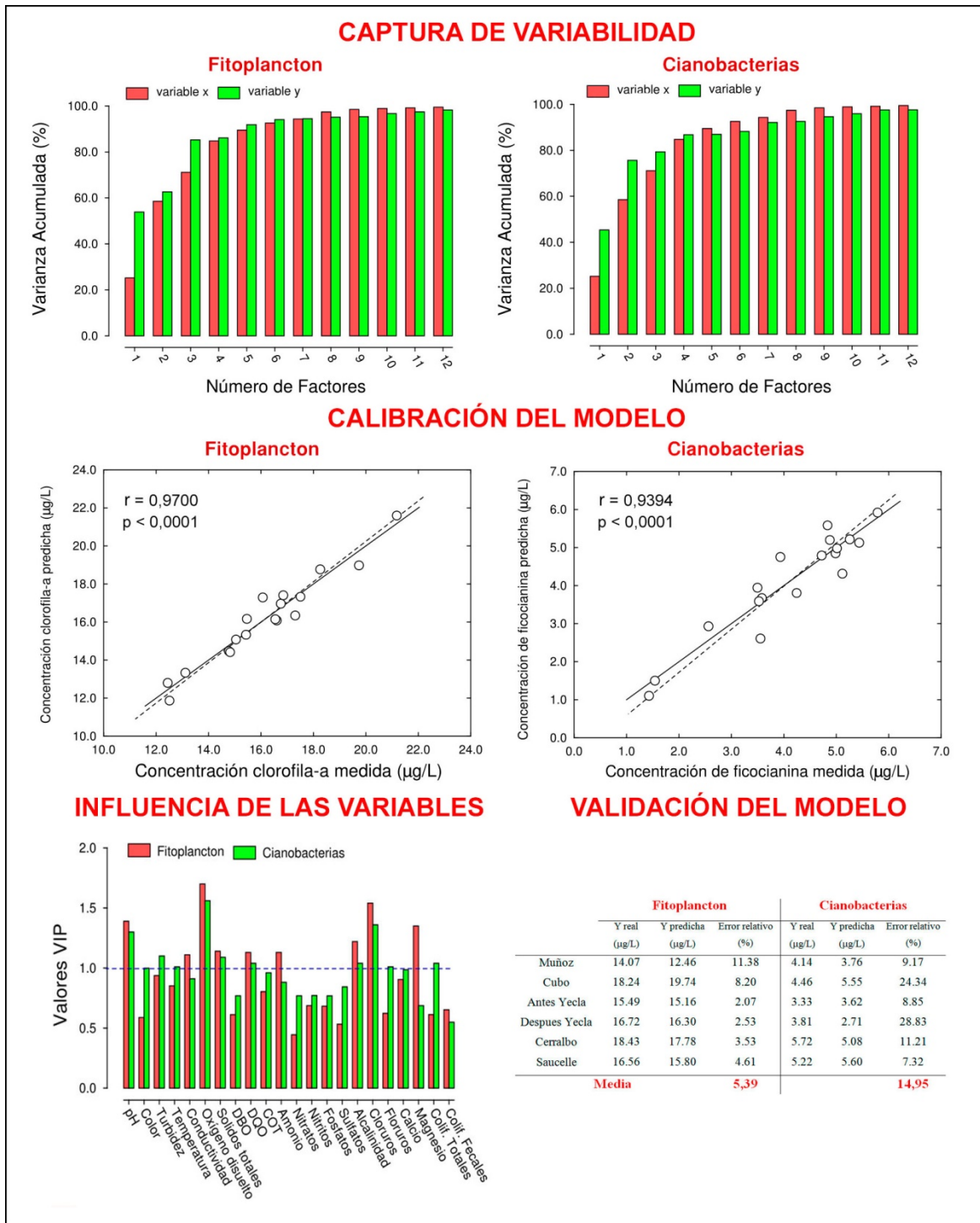


Figura 4.59 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 7 factores latentes. Serie de entrenamiento de 18 muestras y serie de validación de 6 muestras.

RÍO HUEBRA EN EL PERIODO ESTACIONAL VERANO HÚMEDO

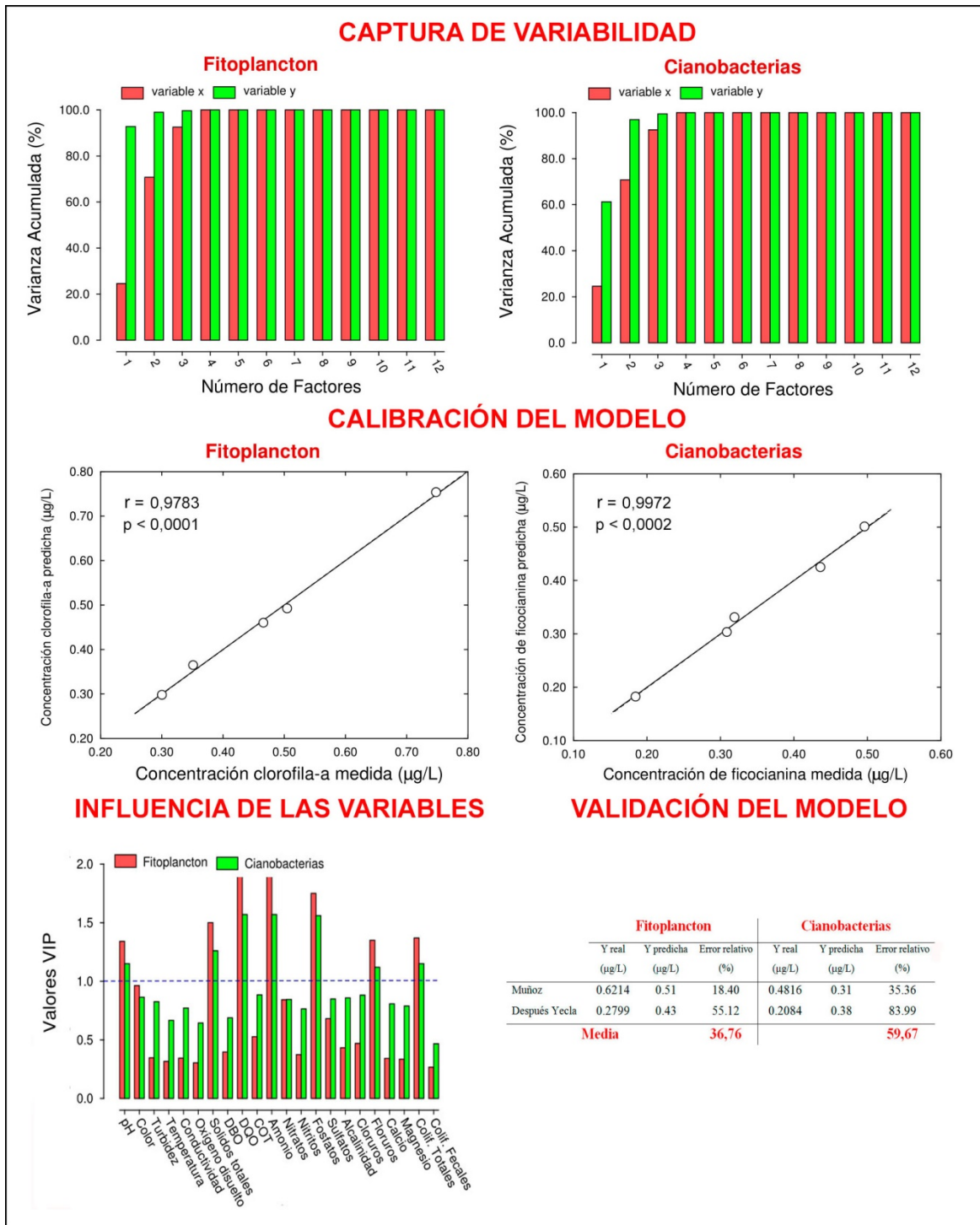


Figura 4.60 Gráficos generados en cada una de las etapas de construcción de modelos predictivos del fitoplancton y las cianobacterias, utilizando 3 factores latentes. Serie de entrenamiento de 5 muestras y serie de validación de 2 muestras.

Como se puede observar en las figuras 4.53 a 4.60, la **captura de la variabilidad** acumulada con 7 factores latentes, para los periodos secos, ha estado en todos los casos por encima del 85 %, tanto en las variables “X” en su conjunto como para las dos variables “Y” por separado (fitoplancton y cianobacterias). Para el periodo húmedo, al no tener replicas, se eligieron 3 factores latentes como número óptimo, estando siempre cerca del 100 % de captura de variabilidad.

En cuanto a la **calibración del modelo**, todos los modelos han mostrado un buen ajuste con coeficientes de correlación de Pearson (r) próximos a la unidad y con p -valores menores de 0,05.

En cuanto a la **influencia de las variables** se aprecia, en general especialmente en los periodos estacionales secos, han tenido una gran aportación al modelo, ya que la mayoría de los valores de los estadísticos VIP han estado por encima de 0,5, por lo que para mantener el mismo procedimiento para construir los modelos predictivos en todos los ríos estudiados se decidió no eliminar ninguna variable. Las variables que más han influido, de manera general, en estos modelos predictivos han sido la temperatura, el oxígeno disuelto, la DBO y el amonio, lo cual denota, como ya se ha indicado anteriormente, una fuerte influencia de estas variables sobre los ciclos biogeoquímicos.

En cuanto a la **validación del modelo**, el rendimiento de los modelos predictivos es sustancialmente mejor para el fitoplancton con errores relativos entre 5-27 %, excepto en el río Águeda en el periodo de invierno seco con un 52 %, mientras que para las cianobacterias los valores de los errores relativos estuvieron generalmente entre el 40-60 %. Es decir, el conjunto de pigmentos de fitoplancton, expresados como clorofila-a, es más fácil de predecir que los pigmentos individuales, en nuestro caso la ficocianina para el modelo predictivo de las cianobacterias o cianofíceas. Este hecho fue observado por otros investigadores, que también han encontrado mejores resultados cuando se estudian comunidades que taxones individuales (Catlett and Siegel, 2017). El modelo predictivo de las cianobacterias solo es útil para los periodos de verano seco donde se detectaron errores relativos moderados no superiores al 20 %, que por otro lado son los

periodos estacionales donde tiene mayor importancia su predicción, ya que son los periodos en los que se produce mayor proliferación de las cianofitas o cianobacterias.

Estos modelos predictivos basados en PLS son rápidos y fáciles de determinar y para el caso del fitoplancton muestra un gran rendimiento con un pronóstico bastante preciso en los periodos estacionales secos, lo cual resulta muy útil para poder cuantificar el estado trófico de las masas de agua y su desviación de los parámetros biológicos de referencia establecidos para cada cauce, en especial cuando los cauces son declarados zonas sensibles o bien son parte de zonas de especial protección medioambiental, como ocurre con algunos de los ríos estudiados.

En las tablas 4.9 y 4.10 se muestran los diferentes coeficientes de los modelos predictivos del fitoplancton y de las cianobacterias de cada uno de los ríos en cada periodo estacional estudiado con fines comparativos.

Como se puede observar en las tablas, los valores de los coeficientes en las ecuaciones de regresión de los distintos ríos no han sido semejantes, como era de esperar, sino que han variado por río y por periodo estacional estudiado, si acaso fueron parecidos para el modelo del fitoplancton en los periodos correspondiente al verano seco en los tres ríos estudiados, ya que presentan valores y signos de los coeficientes más uniformes entre sí, por lo que podría pensarse en la conveniencia de tener un modelo único promedio que sirviera para varios ríos en el periodo verano seco. Aún así, la recomendación es calibrar cada río y cada periodo estacional por separado.

Tabla 4.9 Coeficientes de las variables para el modelo predictivo para el **fitoplancton** en los 3 ríos estudiados (Águeda, Alagón y Huebra) en los 3 periodos estacionales

	β_0	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno disuelto	Sólidos totales	DBO	DQO	COT
Águeda IS	61.3798	-1.0141	0.1233	0.0550	-1.7876	0.0007	0.0731	0.0009	-0.3679	-0.1532	-0.2751
Águeda VS	18.9428	-2.0793	-0.0124	-0.0895	0.4394	0.0016	0.3579	-0.0038	0.1554	0.0374	0.4232
Águeda VH	2.0142	-0.0103	-0.0003	-0.0199	-0.0418	-0.0003	0.0285	-0.0349	0.0095	0.0033	-0.0003
Alagón IS	-19.1074	2.6458	-0.0625	0.1810	1.7037	-0.0320	0.9921	0.0626	0.4789	0.0401	1.6618
Alagón VS	22.8822	1.0447	-0.0252	0.0258	-0.0651	-0.0504	0.2369	0.0048	-0.0759	-0.0091	-0.4872
Alagón VH	1.4298	-0.0382	-0.0004	-0.0022	-0.0032	0.0000	-0.0089	0.0012	0.0023	-0.0010	-0.0022
Huebra IS	10.0912	-0.2750	0.0343	-0.2130	-0.0719	0.0068	0.4028	0.0114	-0.0634	0.0032	0.1014
Huebra VS	21.0494	0.0757	0.0061	0.1602	-0.1529	-0.000007	-0.5390	0.0042	0.0226	0.0293	-0.0089
Huebra VH	-0.1722	0.0898	-0.0037	0.0022	0.0022	-0.000136	-0.0025	-0.0017	-0.0038	0.0022	-0.0014

	Amonio	Nitratos	Nitritos	Fosfatos	Sulfatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Colif. Totales	Colif. Fecales
	4.7291	0.7761	-74.8815	-13.8925	0.0389	-0.0226	0.1323	-13.2087	-0.0312	0.5091	-0.0003	0.0040
	-1.4834	-0.1163	-98.5523	9.8566	0.0206	-0.0602	-0.0100	-12.3228	0.8414	-0.1823	0.0001	-0.0077
	0.0447	-0.0797	-4.5793	-0.0170	-0.0221	-0.0010	-0.0205	-1.1523	-0.0031	-0.0408	-0.000008	-0.000054
	-37.5424	-1.7704	2.3644	16.0457	-0.2179	-0.0660	-0.2200	-5.3142	-0.5064	-1.0016	0.000958	-0.016335
	-10.6299	-1.0607	12.8381	-0.8175	0.0892	-0.0283	-0.1036	-7.5670	0.0770	0.5033	0.000127	-0.006121
	-0.0740	-0.0138	0.8835	-0.0318	-0.0074	0.0000	0.0006	2.0348	-0.0067	-0.0091	-0.000023	-0.000190
	-10.6707	0.2926	-0.5353	-1.1778	0.0768	0.0044	-0.0316	-3.3997	-0.0114	-0.0662	0.0006	-0.0002
	-0.3460	0.2826	6.9209	0.3065	0.0170	0.0018	-0.0427	-17.9823	0.0198	-0.1494	0.000006	-0.0057
	-0.1085	0.0176	-1.2018	-0.1687	0.0007	-0.0005	-0.0075	0.1788	0.0012	-0.0009	0.000117	-0.0002

Tabla 4.10 Coeficientes de las variables para el modelo predictivo para las **cianobacterias** en los 3 ríos estudiados (Águeda, Alagón y Huebra) en los 3 periodos estacionales

	β_0	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno disuelto	Sólidos totales	DBO	DQO	COT
Águeda IS	41.607	-1.4866	0.1075	-0.0438	-1.6663	-0.0038	0.5793	0.0050	-0.1817	-0.0628	-0.2621
Águeda VS	12.325	-1.5612	-0.0059	-0.0088	0.1603	-0.0031	0.3879	-0.0102	0.1075	0.0106	-0.2025
Águeda VH	1.328	-0.0082	0.0007	-0.0204	-0.0262	-0.0003	0.0242	-0.0144	0.0048	0.0026	-0.0017
Alagón IS	-35.339	1.2763	-0.0413	0.2199	-0.0474	0.0579	3.7297	-0.0257	-0.4070	0.0296	0.7537
Alagón VS	5.8643	0.5142	-0.0010	-0.0084	-0.0042	-0.0276	0.1546	0.0015	-0.0810	-0.0173	-0.1962
Alagón VH	0.6796	0.0238	-0.0002	-0.0011	-0.0094	-0.0007	0.0019	0.0009	0.0031	-0.0009	-0.0003
Huebra IS	4.9304	-0.3491	0.0112	-0.1294	-0.0935	0.0029	0.0815	0.0059	-0.0388	0.0066	0.0468
Huebra VS	-1.4296	0.6800	-0.0014	0.0171	0.0297	0.0006	-0.2406	0.0011	0.0566	0.0075	-0.0118
Huebra VH	-0.2233	0.0641	-0.0019	0.0186	0.0046	-0.0001	-0.0012	-0.0010	0.0007	0.0018	-0.0013

	Amonio	Nitratos	Nitritos	Fosfatos	Sulfatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Colif. Totales	Colif. Fecales
19.6949	-0.4312	-46.0138	-11.3262	0.0236	0.0124	0.0906	-5.2369	-0.0910	0.2238	-0.00001	0.0027	
-1.2458	-0.0715	-48.8942	1.6765	0.0017	-0.0133	0.0168	-4.7629	0.2318	-0.1101	0.00020	-0.0023	
0.0043	-0.0455	-3.4922	-0.0153	-0.0175	-0.0007	-0.0149	-1.2571	-0.0025	-0.0286	-0.000003	-0.000062	
-21.8773	0.7987	6.0573	7.4081	-1.0572	-0.0576	-0.0312	2.1436	-0.1219	-0.1943	-0.0001	-0.0011	
4.6573	-0.2441	14.6479	0.8855	0.1104	-0.0056	-0.0085	-5.5992	0.0532	0.1052	0.0001	-0.0014	
-0.0870	-0.0099	0.4782	0.0975	-0.0067	-0.0016	-0.0005	2.9125	-0.0280	-0.0146	0.0000	-0.0009	
-4.0080	-0.0300	-0.0356	-0.1663	0.0286	0.0032	-0.0177	-1.5955	-0.0033	-0.0316	0.00036	-0.0002	
-0.2210	0.3299	13.0305	0.0909	0.0043	0.0020	-0.0335	0.1898	0.0091	0.0040	0.00009	-0.0026	
-0.0692	0.0114	-1.1001	-0.1248	0.0010	-0.0005	-0.0085	0.1032	-0.0008	-0.0019	0.00009	0.000031	

IV.5 Estudios de detoxificación y desinfección de aguas contaminadas por fotocatalisis heterogénea con TiO₂ soportado sobre SiO₂

Una de la mayores problemáticas medioambientales en las últimas décadas en las aguas naturales, tanto superficiales como subterráneas, es la contaminación por los contaminantes emergentes. Se entiende como contaminante emergente a todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma sobre la salud humana. Estos compuestos son altamente tóxicos en bajísimas concentraciones, bioacumulables y recalcitrantes, ya que no son eliminados por medios naturales y su detección en el medio ambiente ha sido sólo recientemente posible gracias al desarrollo de nuevas y más sensibles tecnologías analíticas. Dentro de estos efectos tóxicos cabe destacar sus efectos como genotóxicos, disruptores endocrinos, favoreciendo la resistencia de las bacterias patógenas y modificando los ecosistemas acuáticos (Schriks *et al.*, 2010).

Los contaminantes emergentes más comunes que nos encontramos en el agua natural proceden de fármacos, pesticidas y herbicidas, drogas de abuso, industria química, productos de higiene y cuidado personal y últimamente también empiezan a ser preocupante los nanomateriales en la naturaleza. La principal fuente de entrada de estos compuestos en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, aunque también cabe destacar el papel de la agricultura y ganadería como fuentes de contaminación difusa de pesticidas y antibióticos, respectivamente. Las estaciones de tratamiento de aguas residuales están diseñadas para eliminar los contaminantes convencionales, como los sólidos en suspensión y los compuestos orgánicos biodegradables, pero no están diseñadas para eliminar estas bajas concentraciones de contaminantes sintéticos. Algunas tecnologías se han mostrado útiles para la eliminación de estos contaminantes como son los biorreactores de membrana, la osmosis inversa, la ultrafiltración y los procesos de oxidación avanzada. La fotocatalisis heterogénea por TiO₂ se ha mostrado como una técnica efectiva para eliminar estos contaminantes de los efluentes de aguas residuales (Pelaez *et al.*, 2012).

Otra problemática ambiental es la alta concentración de nitrógeno en las aguas superficiales y subterráneas procedentes de vertidos industriales, aguas residuales urbanas y de malas prácticas agrícolas que llevan a la sobrefertilización de los terrenos. El vertido de los compuestos de nitrógeno, en especial del amonio, a los cauces receptores causan graves problemas tanto sobre los ecosistemas acuáticos, como son la eutrofización de los cauces, disminución del oxígeno disuelto, letalidad en los peces y sobre la salud humana, bien directamente, ya que atacan al sistema respiratorio, piel y ojos, como indirectamente, ya que en los tratamientos de cloración para la obtención de aguas de consumo generan cloraminas que son compuestos cancerígenos. Además provocan corrosión en tuberías de cobre (Manahan, 1991; Randall and Tsui, 2002).

La remoción de amonio en aguas industriales se realiza con tecnologías como son la precipitación química, adsorción, *stripping*, ultrafiltración por membranas e intercambio iónico (Huang *et al.*, 2012; Değermenci *et al.*, 2012; Stoquart *et al.*, 2012). La eliminación del amonio en aguas residuales urbanas se lleva a cabo, bien por tratamientos biológicos por bacterias heterótrofas en condiciones anóxicas y alta relación DQO/N, o bien por bacterias autótrofas en condiciones anaerobias (procesos *anammox*) bajo condiciones de baja relación DQO/N. En las depuradoras de bajo coste, la eliminación de nitrógeno se realiza por sistemas naturales de fitodepuración y geodepuración. Pero estos procesos resultan económicamente costosos y en muchas ocasiones no son eficaces. Por ejemplo, las aguas de los escurridos de los fangos de EDAR urbanas, después del tratamiento de deshidratación, contienen concentraciones cercanas a las 1000 mg/L de amonio, que no pueden ser vertidos directamente al cauce público e incrementan notablemente la concentración de nitrógeno a tratar en planta, al ser recirculados a cabecera de planta. Recientemente las tecnologías por procesos de oxidación avanzada y en particular la fotocatalisis heterogénea por TiO₂ han demostrado que es una tecnología capaz de descomponer el amonio hasta gases inocuos como son el nitrógeno y el hidrógeno (Shavisi *et al.*, 2014), mostrándose una alternativa eficaz para la solución a esta problemática. En esta Tesis Doctoral, se ha estudiado la capacidad de la fotocatalisis heterogénea usando TiO₂ soportado sobre SiO₂ para la eliminación de contaminantes emergentes comunes en las aguas superficiales de los cauces receptores y para la eliminación de amonio. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

IV.5.1. Eliminación de Compuestos Orgánicos

Se evaluaron las degradaciones de contaminantes orgánicos como el pireno, fenol, clorofenol y bisfenol A por la planta piloto fotocatalítica UBE. Sustancias como los compuestos policíclicos aromáticos, clorofenoles y el bisfenol A están dentro de las listas de sustancias prioritarias en la Directiva 2008/105/CE de la Unión Europea, relativa a las normas de calidad ambiental dentro de la política de aguas. Las metodologías de seguimiento de la eliminación de estos compuestos se exponen en el capítulo de Materiales y Métodos.

Los compuestos fenólicos son los compuestos más utilizados en bibliográfica para la evaluación de las tecnologías de descontaminación. En primer lugar se llevó a cabo el estudio de la caracterización y rendimiento del reactor. Para ello se utilizó el 4-clorofenol y fenol como contaminante modelo. En la siguiente gráfica (Figura 4.61) se muestra la degradación del fenol y el 4-clorofenol en las mismas condiciones de temperatura y caudal:

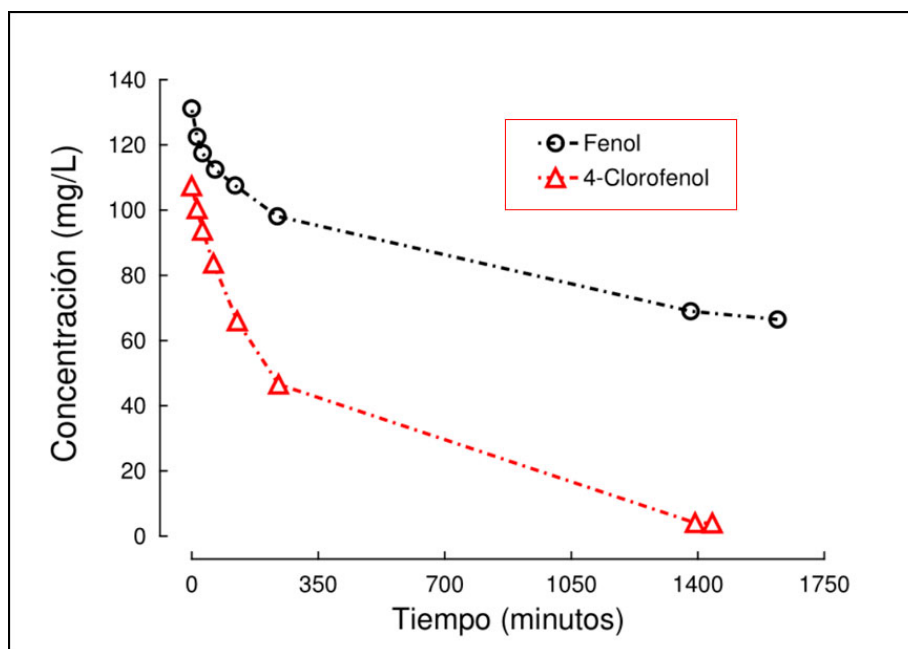


Figura 4.61. Degradación de Fenol y 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C utilizando la planta piloto fotocatalítica UBE.

Se eligió finalmente el 4-clorofenol como sustancia modelo porque, como se observa en la Figura 4.40, el sistema fotocatalítico se muestra eficaz en la eliminación del fenol y el 4-clorofenol, pero resulta mucho más eficiente para este segundo compuesto, lo cual disminuye los tiempos de estudio.

El rendimiento de un sistema fotocatalítico industrial es función de sus condiciones operacionales, generalmente estas vienen definidas por un lado por el caudal de circulación, es decir por el equilibrio de las especies adsorbidas, tiempo de contacto entre la especie adsorbida y el adsorbente (fibra fotocatalítica), según la isoterma de Langmuir-Hinshelwood, que a su vez dependerá del tiempo de retención hidráulico, y por otro lado de la concentración inicial de entrada del contaminante en el reactor. Para unas condiciones operacionales determinadas, el rendimiento es una función de las características de diseño del reactor (naturaleza y superficie del fotocatalizador, intensidad de radiación de la lámpara, longitud de onda de la radiación emitida, espesor de la película de disolución entre la lámpara y la superficie del fotocatalizador, etc.). Así podemos decir que, para un reactor con variables de diseño determinadas y condiciones operacionales conocidas, el rendimiento de transformación del sustrato es función de la naturaleza química del sustrato (constante de velocidad k) y de su adsorción sobre la superficie del fotocatalizador (constante de equilibrio K). En los siguientes apartados se expone el análisis de la eficacia del reactor frente al contaminante modelo elegido.

IV.5.1.1 Estudio del efecto fotocatalítico y fotolítico sobre la velocidad de degradación del 4-clorofenol. Influencia de la superficie de fotocatalizador

La degradación fotolítica del fenol y sus derivados halogenados simples ha sido ampliamente estudiada (Rayne *et al.*, 2009). El 4-clorofenol se degradará por dos vías paralelas, la vía fotocatalítica y la vía fotolítica. Para llevar a cabo su estudio, se realizaron seis experimentos, cuatro de ellos variando la cantidad de cartuchos de catalizador en forma de conos para estudiar la vía fotocatalítica, y otros dos ensayos, con el fin de estudiar solo la vía fotolítica, uno de ellos sin fotocatalizador y con lámpara UV-C, y el otro experimento irradiando con luz ultravioleta UV-C, pero sustituyendo la fibra fotocatalítica por lana de vidrio.

Se usó 4-clorofenol como compuesto de ensayo, estando el método de seguimiento de su degradación descrito en el capítulo de Materiales y Métodos. Las condiciones operacionales fueron $Q = 2000 \text{ L/h}$ y temperatura = $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

a. Experimentos con fotocatalisis

En este caso, los experimentos se llevaron a cabo variando el número de cartuchos irradiados con luz ultravioleta en serie, es decir 1, 2, 3 y 4 cartuchos conteniendo fibra fotocatalítica. Hay dos reacciones paralelas o competitivas que se ajustan al esquema de la Figura 4.62:

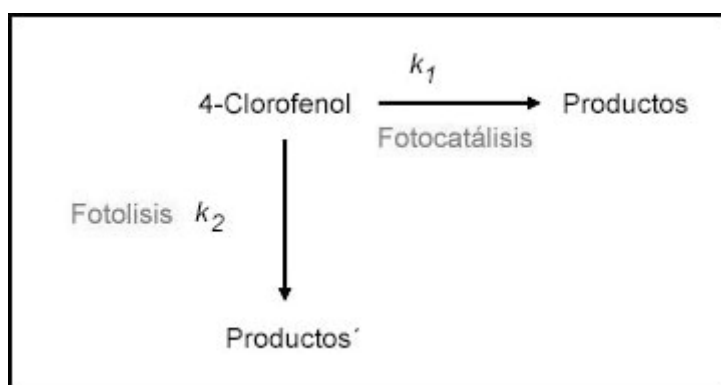


Figura 4.62. Esquema de las reacciones paralelas en la descomposición del 4-Clorofenol por oxidación fotocatalítica.

La ecuación de velocidad para la degradación del reactivo 4-clorofenol sería:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_1 \Theta + k_2 C \quad (33)$$

Siendo Θ la superficie de fotocatalizador, la velocidad de reacción fotocatalítica variará en función de la superficie siguiendo, como se indicó en la Introducción, la ecuación cinética del modelo de isoterma de Langmuir-Hinshelwood, donde $\Theta = \frac{K C}{1+K C}$. Así mismo, k_1 es la constante de velocidad correspondiente al proceso fotocatalítico y k_2 es la constante de velocidad correspondiente al proceso fotoquímico.

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_1 \frac{K C}{1+K C} + k_2 C \quad (34)$$

Considerando que el producto KC es mucho menor que la unidad, se llegaría a la ecuación de velocidad:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_1KC + k_2C \quad (35)$$

Sacando factor común a la concentración C , quedaría la expresión:

$$v = -\frac{dC}{dt} = (k_1K + k_2)C \quad (36)$$

Ecuación correspondiente a una cinética de orden uno, donde al producto k_1K sería igual a una constante correspondiente al proceso fotocatalítico y que denominaremos k_{FC} , mientras que k_2 que es la constante de velocidad correspondiente al proceso fotolítico, la denominaremos k_{FQ} , a partir de ahora. Con lo que quedaría la ecuación:

$$v = -\frac{dC}{dt} = (k_{FC} + k_{FQ})C \quad (37)$$

Cuya ecuación integrada supone un decaimiento monoexponencial de $[C]$:

$$[C] = [C]_o e^{-(k_{FC} + k_{FQ})t} \quad (38)$$

$$[C] = [C]_o e^{-k_{op} \cdot t} \quad (39)$$

Siendo la constante operacional del reactor (k_{op}) igual a la suma de ambas constantes

En la siguiente Figura 4.63, se muestran los ajustes del modelo monoexponencial competitivo expuesto para el estudio de la disminución de la concentración de 4-clorofenol en función del tiempo para los 4 experimentos realizados. Se ajustó con el programa SIMFIT a un modelo monoexponencial simple con tendencia a cero, ecuación (38), es decir, con tendencia a la desaparición total de reactivo porque como se observa para el 4-clorofenol al cabo de 24 horas de reacción, la concentración de reactivo tiende a cero.

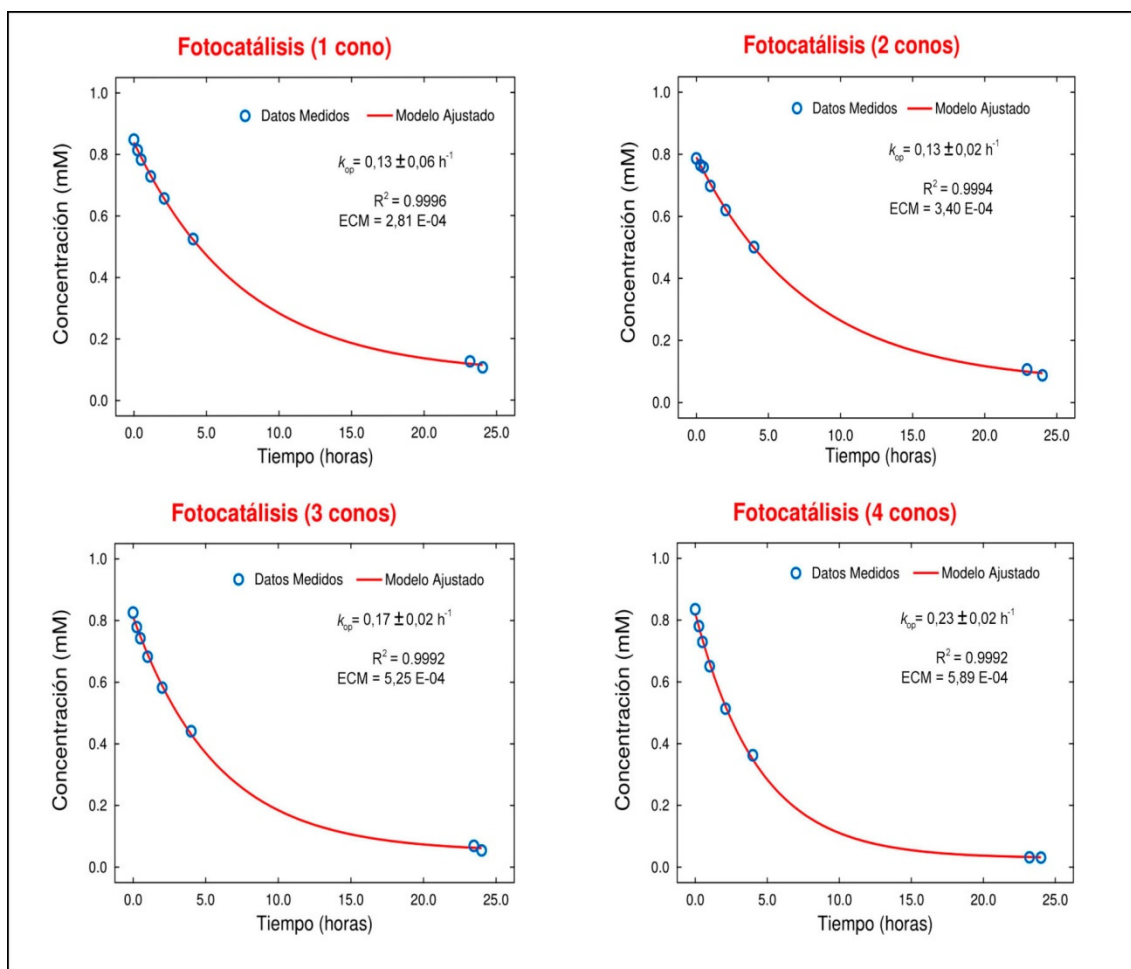


Figura 4.63. Influencia de la superficie del fotocatalizador en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

b. Experimentos con fotólisis (sin fibra fotocatalítica)

Como se indicó en la Introducción en el apartado I.4.2.2 “Parámetros que influyen en la fotocatalisis heterogénea”, para bajas intensidades de radiación (lámpara utilizada tiene una intensidad de 15 W UV-C), la reacción debe ajustarse a una cinética de orden uno, de acuerdo a lo observado por Blanco *et al.* en 2001. En el caso del experimento realizado con 4 cartuchos de lana de vidrio y en el experimento sin fibra fotocatalítica, sólo hay reacción fotolítica que se ajustará a la ecuación monoexponencial de orden uno:

$$[C] = [C]_0 e^{-k_{FQ} \cdot t} \quad (40)$$

Donde k_{FQ} es la constante fotolítica que estará relacionada con la intensidad de radiación de la lámpara como el producto de una constante de velocidad por la Intensidad de la lámpara. ($k_{FQ} = k I$).

En la siguiente Figura 4.64 se muestran los ajustes al modelo monoexponencial propuesto, ecuación (40), para el estudio del efecto fotolítico. Igual que en el estudio de la fotocatalisis, se ajustó con el programa SIMFIT a un modelo monoexponencial simple:

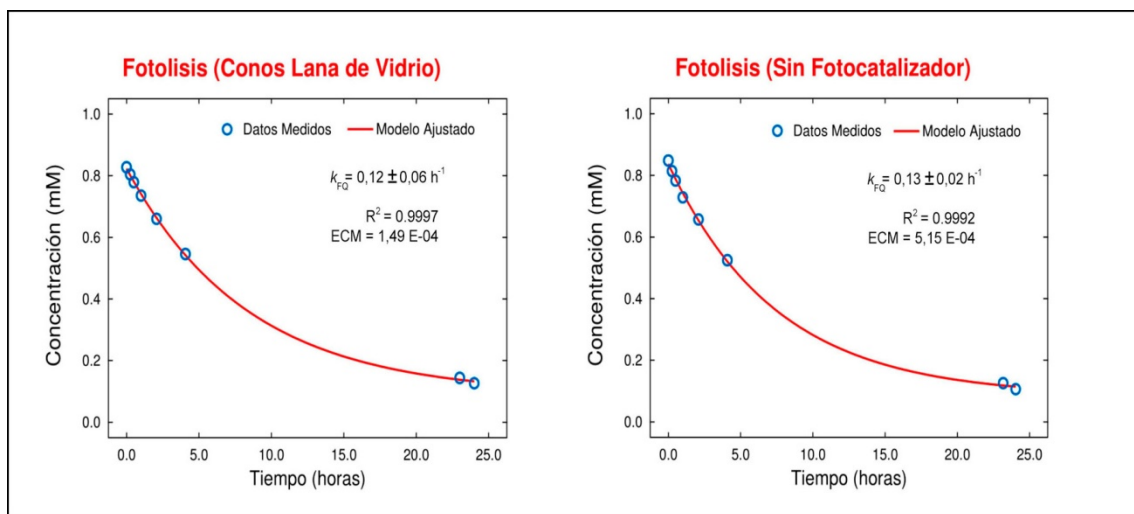


Figura 4.64. Estudio del efecto fotolítico en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

La pequeña diferencia observada entre el valor de la constante de velocidad para la degradación del 4-clorofenol por fotólisis obtenido para el experimento realizado con cuatro conos con lana de vidrio y el ensayo realizado sin conos, es debido a la modificación sufrida en el volumen de reacción. Al aumentar el volumen de reacción se observa un ligero aumento en la constante de velocidad fotolítica. Esta variación será lineal con el número de conos puestos en el reactor, suponiendo que cada cono unitariamente ocupa el mismo volumen en el reactor, pudiendo de ese modo calcular la constante de velocidad fotolítica en función del número de conos utilizado y así poder calcular el efecto fotocatalítico que se expone en el siguiente punto.

c. Comparación de los efectos fotocatalítico y fotolítico

Como se ha observado en la Figura 4.63, al aumentar la superficie activa fotocatalítica, es decir el número de conos, aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica del sustrato, empezando a ser significativo el efecto fotocatalítico a partir de 2 conos. Por diferencia entre los valores de la constante operacional ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$) y la constante de velocidad fotolítica (k_{FQ}) calculadas para cada caso, se obtiene el valor de la constante de velocidad fotocatalítica (k_{FC}). En la siguiente Tabla 4.11 se muestran las constantes cinéticas del sistema, $k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$ y k_{FQ} , obtenidas para cada experimento y que se determinan por regresión no lineal a partir de los datos de concentración de sustrato frente a tiempo de acuerdo al ajuste al modelo definido en las ecuaciones (39) y (40), así como los valores de las constantes fotolítica (k_{FQ}) y fotocatalítica (k_{FC}) calculadas a partir de las aproximaciones anteriormente mencionadas.

Tabla 4.11. Constantes de velocidad del proceso fotolítico y fotocatalítico.

	Número de conos				
	0	1	2	3	4
Fotocatálisis y Fotólisis $k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$ (h^{-1})		$0,13 \pm 0,06$	$0,13 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$
Fotólisis k_{FQ} (h^{-1})	$0,13 \pm 0,02$	$0,129^*$	$0,126^*$	$0,123^*$	$0,12 \pm 0,06$
**Fotocatálisis k_{FC} (h^{-1})		0	0,01	0,05	0,11

Los valores con límites de confianza fueron medidos a partir de los datos experimentales por ajuste a un modelo monoexponencial simple, ecuaciones (39) y (40).

* Los valores sin límites de confianza se calculan por regresión lineal a partir de la recta obtenida a partir de los valores obtenidos por ajuste al modelo de la ecuación (40)

** Los valores de la constante fotocatalítica (k_{FC}) se calculan por diferencia entre los valores de la constante operacional ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$) y los valores de la constante fotolítica (k_{FQ})

La Figura 4.65 muestra la influencia de cada uno de estos efectos sobre la degradación del 4-clorofenol:

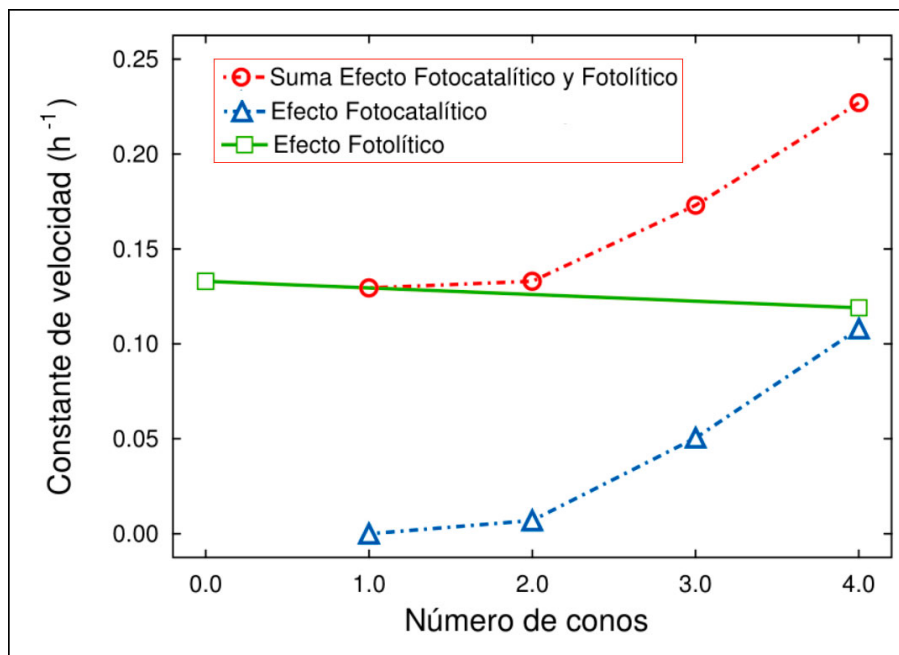


Figura 4.65. Variación de la constante de velocidad en función de la superficie del fotocatalizador en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Los resultados muestran, por tanto, el efecto positivo, sobre la degradación del compuesto orgánico, del aumento del número de cartuchos fotocatalíticos, es decir, al aumentar la superficie activa fotocatalítica (número de sitios activos de TiO_2) aumenta la velocidad de degradación del sustrato. De este modo, la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) produce un aumento de la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos, tal y como han observado otros autores (Bhatkhande *et al.*, 2002). Sin embargo, la variación de k_{FC} con el número de conos no sigue una dependencia lineal, como cabría esperar al suponer que la constante operacional fotocatalítica (k_{FC}) se expresa como el producto de la constante de velocidad fotocatalítica por la constante de equilibrio del proceso de adsorción ($k_{\text{FC}} = k_1K$), sino que la constante de degradación aumenta exponencialmente a medida que el área del catalizador aumenta de manera proporcional. Esto podría ser debido a diversos factores como la adsorción del contaminante o alguno de los subproductos formados durante su degradación sobre la superficie del catalizador, provocando una pérdida de la capacidad efectiva del fotocatalizador, o bien a las modificaciones operacionales de flujo como consecuencia de modificar el volumen de reacción, al modificar el número de conos, lo que produce una variación del tiempo de contacto del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador. Estos factores se estudiarán a continuación.

IV.5.1.2 Análisis del tiempo de contacto del contaminante con la superficie del fotocatalizador

Un parámetro importante a tener en cuenta en los procesos fotocatalíticos es el tiempo de residencia o tiempo que cada unidad de fluido va estar expuesto al catalizador y a la radiación en su paso por el reactor, ya que hay que conseguir que el tiempo de residencia en el reactor sea, cuando menos, igual al tiempo requerido para llevar a cabo los procesos de adsorción-desorción necesarios para favorecer la reacción de la sustancia adsorbida en la superficie del catalizador. Este parámetro puede parecer que no sea relevante en el caso de procesos en recirculación, como es la tecnología empleada en este estudio, es decir, aquellos en los que el tiempo necesario para alcanzar la degradación deseada excede notablemente del tiempo de residencia ya que se realizan una serie de ciclos sucesivos de paso del fluido por el reactor. No obstante sí que tiene influencia en la velocidad global con la que se lleva a cabo este proceso, ya que caudales elevados (régimen turbulento y bajo tiempo de retención hidráulico) o demasiados bajos (régimen laminar y alto tiempo de retención hidráulico) producen limitaciones en la transferencia de materia. Consecuentemente, los fenómenos de transferencia de materia, de energía radiante y la velocidad de las reacciones superficiales determinan la cinética y por lo tanto la eficiencia alcanzada. Conviene indicar también otros factores que pueden influir en la elección del caudal de operación como son los problemas de pérdida de carga en el reactor por aumento o disminución de los sólidos retenidos en el fibra fotocatalítica que puede actuar como material filtrante, el suministro de oxígeno al proceso, el consumo energético inadecuado, etc.

La condición operacional que controla el tiempo de contacto entre la especie adsorbida y el adsorbente (fibra fotocatalítica) es el caudal. El caudal de paso a través del reactor se controla con un rotámetro que permite modificar el caudal entre 500 y 2000 L/h. Para llevar a cabo el estudio del caudal, se realizaron cuatro experimentos con cuatro cartuchos de fibra fotocatalítica nueva y el tubo de cuarzo limpio con concentraciones iniciales similares de 4-clorofenol a temperatura = 25 ± 1 °C y con una variación de los caudales de 500, 1000, 1500 y 2000 L/h. En la siguiente Figura 4.66 se han

representado los ajustes del modelo monoexponencial a los datos según la ecuación (39):

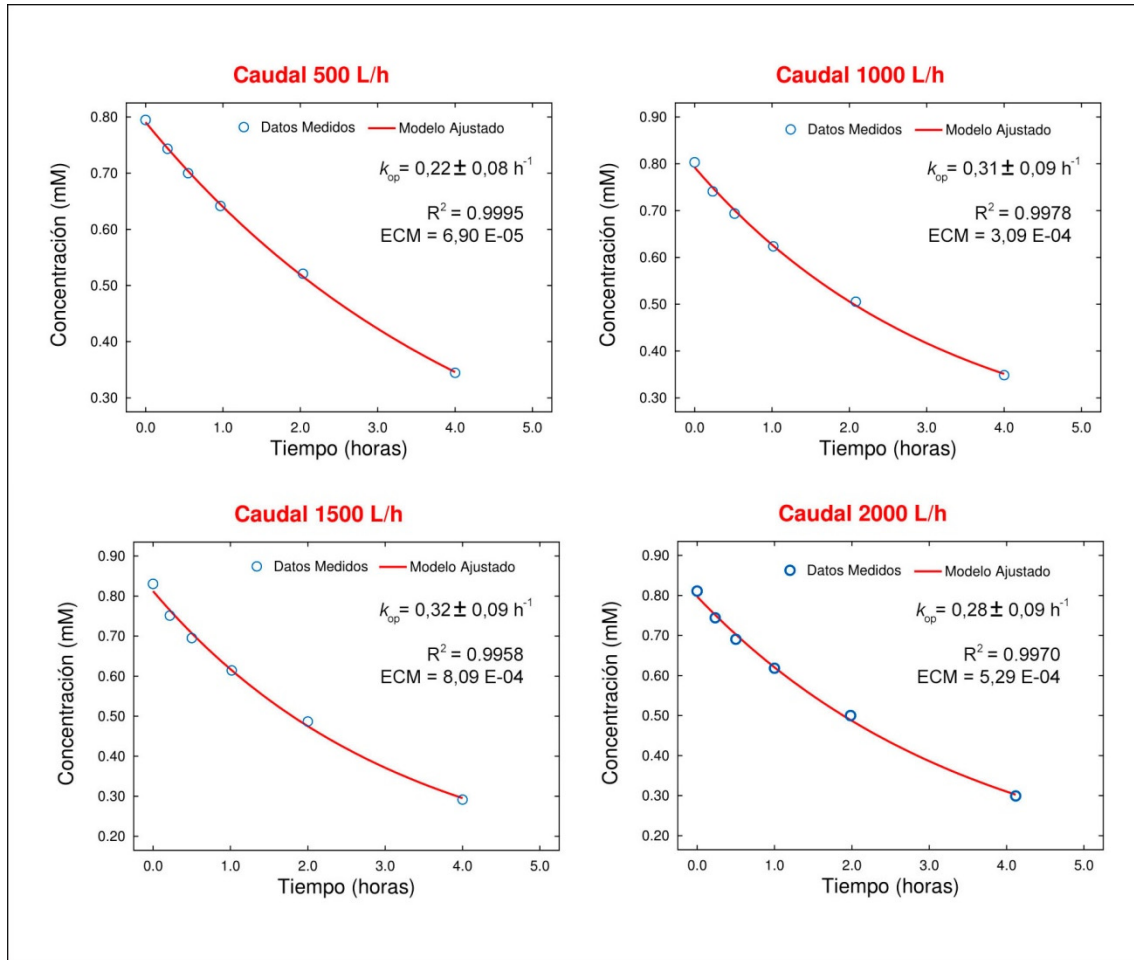


Figura 4.66. Estudio de la influencia del caudal en la degradación del 4-Clorofenol a concentración inicial de 0,8 mM y $T = 25 \pm 1$ °C.

En la Tabla 4.12 se muestran los valores de las constantes de velocidad operacional ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$) con respecto a cada uno de los caudales estudiados, indicándose también el tiempo de retención hidráulico (T_R) que se define como la relación entre el volumen del reactor (V_R) y el caudal (Q) que circula a través ese volumen:

$$T_R = \frac{V_R}{Q} \quad (41)$$

El volumen medido experimentalmente del reactor (V_R) sin el catalizador de $3,5 \text{ dm}^3$ y con catalizador de $3,1 \text{ dm}^3$.

Tabla 4.12. Constantes de velocidad del proceso de fotólisis y fotocátalisis en función del caudal (tiempo de contacto).

Caudal (L/h)	500	1000	1500	2000
$k_{op} = k_{FC} + k_{FQ} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$0,22 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,09$	$0,32 \pm 0,09$	$0,28 \pm 0,09$
$T_R \text{ (minutos)}$	0,37	0,19	0,12	0,09

En la Figura 4.67 se han representado la constante de velocidad operacional con respecto al caudal (eje inferior) y el tiempo de contacto (eje superior) dentro del reactor fotocatalítico:

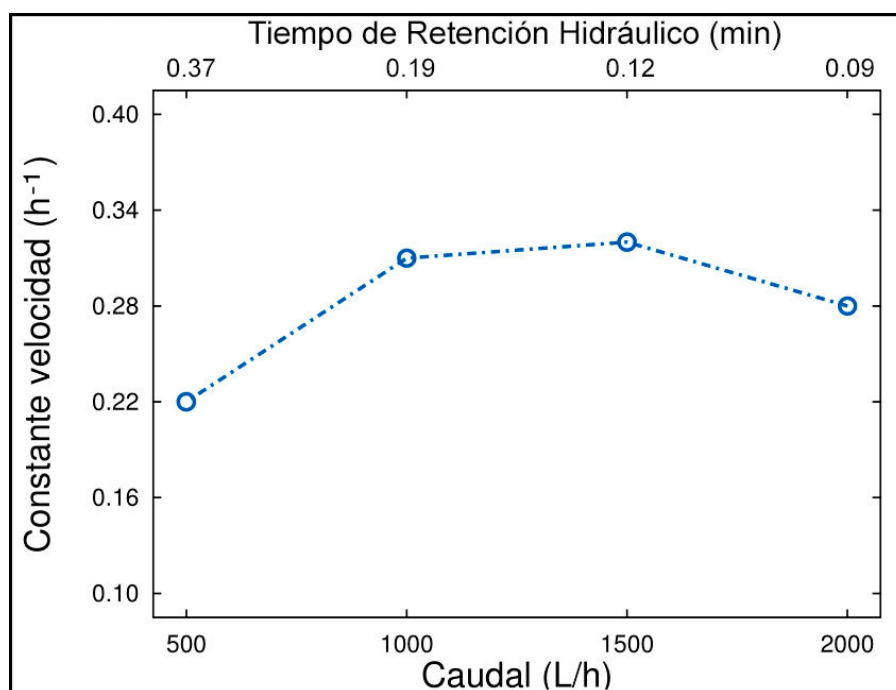


Figura 4.67. Variación de la constante de velocidad operacional (k_{op}) en función del caudal (eje inferior) y del tiempo de contacto (eje superior) en la degradación del 4-Clorofenol a $C = 0,8 \text{ mM}$ y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Considerando la aproximación de que el efecto fotolítico observado es similar en todos caudales estudiados, ya que el parámetro fundamental del que depende es la intensidad de la lámpara y la transferencia de energía (radiación UV-C) es más rápida que las

operaciones de transferencia de materia, se observa que inicialmente la velocidad de reacción aumenta con el tiempo, ya que la transferencia de materia a la superficie del catalizador es la etapa que controla la velocidad de reacción, por lo que la velocidad de reacción se incrementa con el caudal. A medida que aumenta el caudal, la reacción empieza a estar controlada por la cinética superficial y el caudal afecta menos a la velocidad de reacción, en este punto podría considerarse a la velocidad de reacción independiente del caudal. A caudales altos, el tiempo de contacto puede ser escaso para la transferencia de materia desde la fase líquida a la superficie de la fibra fotocatalítica, en cuyo caso los fenómenos superficiales pasarían a limitar la velocidad de reacción que disminuiría con el caudal. Como se observa en la figura el tiempo óptimo de retención hidráulico está aproximadamente entre 0,1 y 0,2 minutos que corresponden a caudales entre 1000 y 1500 L/h.

IV.5.1.3 Estudio de la concentración inicial del contaminante 4-clorofenol

En los procesos estudiados en los apartados anteriores, la constante fotocatalítica (k_{FC}) dentro de la constante operacional del proceso ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$), dependerá de la constante de equilibrio entre el adsorbente (fibra fotocatalítica) y el adsorbato (compuesto orgánico) y vendrá dada por $k_{FC} = k_1 K$. Por lo tanto, la cinética global del proceso dependerá de las operaciones de transferencia de materia en la etapa de adsorción-desorción del compuesto orgánico y de la velocidad superficial sobre la superficie del fotocatalizador, siendo la disponibilidad de los sitios activos un factor limitante en la tasa de degradación del compuesto. (Turchi y Ollis, 1989; Hoffmann *et al.*, 1995).

Por lo tanto, la concentración inicial de reactivo, en nuestro caso el 4-clorofenol, influirá en la velocidad de reacción. De acuerdo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood, explicado en el capítulo de la Introducción del presente trabajo, para un proceso fotocatalítico presentará la ecuación $v = k_1 \frac{K C}{1 + K C}$. A concentraciones bajas, la disponibilidad de sitios activos es muy alta, por lo que la velocidad inicial de reacción deberá aumentar con la concentración del sustrato aproximándose a cinéticas de orden uno ($KC \ll 1$). A medida que se va aumentando la concentración el sustrato, habrá menos disponibilidad de sitios activos, siendo la transferencia de materia la etapa

limitante, con lo que la velocidad de reacción no dependerá de la concentración, comportándose como un proceso cinético de orden cero ($KC \gg 1$). Por otro lado, cabe pensar que otro factor limitante, como es la adsorción del contaminante (velocidad superficial) sobre la superficie del catalizador, también tendrá gran importancia sobre la velocidad de degradación. Si la adsorción de contaminante es baja, la degradación no ocurrirá, a pesar de que la generación de especies oxidantes haya tenido lugar como consecuencia de la incidencia de radiación ultravioleta sobre la superficie del catalizador. Esto es debido a que los radicales libres generados se adsorben principalmente en la superficie del catalizador y no entran en contacto con el contaminante para realizar su oxidación (Recombinación Superficial).

En cambio, si la adsorción del contaminante es muy alta sobre la superficie del catalizador, altas concentraciones del contaminante, producirán un bloqueo de los sitios activos provocando una disminución de la velocidad de reacción con el aumento de la concentración del sustrato. Por último, conviene citar que otro factor implícito del comportamiento del sistema fotocatalítico es que los productos intermedios y finales de degradación también pueden competir con el sustrato por su libre acceso a los sitios activos de TiO_2 de la fibra fotocatalítica, donde se generan los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) y se produce la reacción.

Para estudiar la influencia de la concentración inicial del sustrato, se estudiaron concentraciones crecientes de 4-clorofenol entre 0,1 y 2,0 mM. Para ello, se llevaron a cabo cuatro experimentos, bajo las condiciones habituales de utilización, esta vez con una serie nueva de cuatro cartuchos fotocatalíticos. El caudal de recirculación fue de 2000 L/h, el volumen del tanque de alimentación fue de 50 L, y temperatura se mantuvo en 25 ± 1 °C, siendo el tiempo de recirculación de aproximadamente de 4 horas.

De acuerdo a lo anteriormente citado, a fin de disminuir la influencia de los efectos de la adsorción de los reactivos e intermediatos sobre la superficie del catalizador, se estudió por el método de velocidades iniciales la degradación del 4-clorofenol variando sus concentraciones iniciales. Para el cálculo de las velocidades iniciales a las diferentes concentraciones de sustrato, se utilizó el programa "INRATE" del paquete estadístico SIMFIT. Este programa permite en primer lugar ajustar a diferentes modelos,

discriminar entre modelos, a partir de los datos medidos experimentalmente y obtener de esta manera la ecuación matemática del ajuste. Posteriormente, a partir de esta ecuación matemática, el programa calcula analíticamente la derivada a tiempo cero de la función ajustada que será la tangente a la curva a dicho tiempo cero, es decir la velocidad inicial de la reacción a esa concentración inicial de sustrato. El programa “INRATE” utiliza diferentes ecuaciones empíricas para obtener un buen ajuste a los datos experimentales, entre ellas, ecuaciones monoexponenciales, lineales, Michaelis-Menten, etc. Es un ajuste con finalidad empírica sin la pretensión de modelizar la curva de progreso. Los mejores ajustes a los datos experimentales fueron a modelos monoexponenciales y los valores de dichos ajustes, así como de las correspondientes velocidades iniciales se muestran en la Figura 4.68 para los diferentes experimentos realizados. La línea punteada verde marca la tangente a la curva es decir la velocidad inicial de la reacción y la línea discontinua negra indica el valor asintótico:

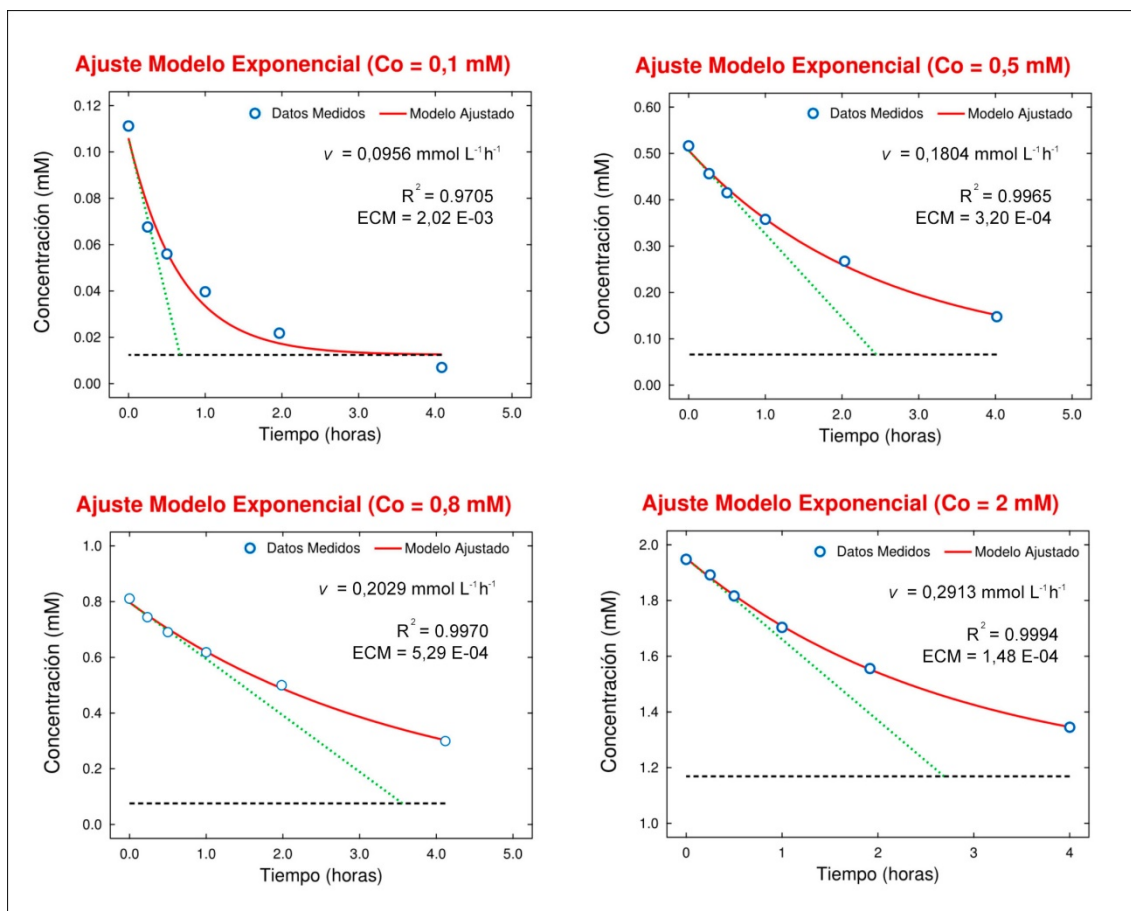


Figura 4.68. Cálculo de las velocidades iniciales a distintas concentraciones en la eliminación del 4-clorofenol a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como se observa en la Figura 4.68, a medida que aumenta la concentración de sustrato, aumenta la velocidad inicial de la reacción, como cabría esperar. Diferentes autores (Herrmann, 1999; Pelizzetti y Minero, 1993; Turchi y Ollis, 1990) exponen que la cinética de las reacciones fotocatalíticas de eliminación de compuestos orgánicos siguen el modelo recomendado de Langmuir-Hinshelwood, expuesto en la ecuación diferencial (15), explicada en el apartado de Materiales y Métodos:

$$v_o = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_o}{1 + K C_o} \quad (15)$$

Siendo k la constante de la reacción, K es la constante de equilibrio de adsorción del amonio en el fotocatalizador, C_o es la concentración inicial de 4-clorofenol.

En base a lo anterior, se procedió a ajustar los datos obtenidos de velocidad (v_o) para cada concentración inicial (C_o) a la ecuación diferencial de Langmuir-Hinshelwood. El ajuste a la ecuación (15), modelo de Langmuir-Hinshelwood, de las velocidades iniciales obtenidas para concentración inicial de sustrato se muestra en la Figura 4.69:

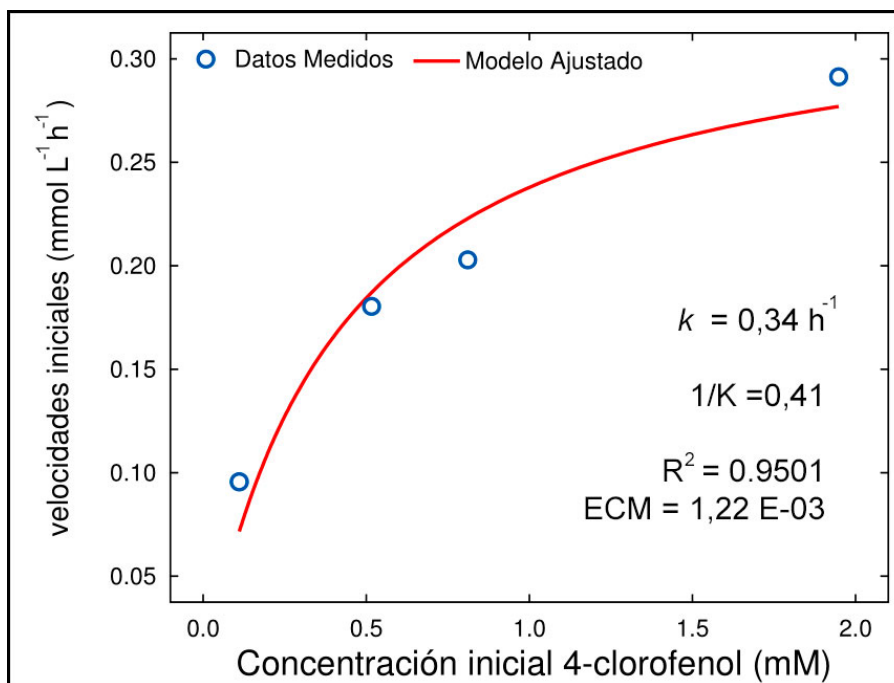


Figura 4.69. Ajuste a la ecuación diferencial de Langmuir-Hinshelwood de las velocidades iniciales eliminación de 4-clorofenol a distintas concentraciones iniciales, $Q = 2000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.

A partir del ajuste de la Figura 4.69, se obtuvieron los parámetros de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood que se recogen en la Tabla 4.13. En esta tabla se muestran las estimas de la constante de velocidad (k), de la constante de equilibrio de adsorción (K) así como de la constante operacional definida como el producto de ambas constantes ($k_{op} = kK$)

Tabla 4.13. Constantes de velocidad y constante de equilibrio de la eliminación del 4-clorofenol a distintas concentraciones iniciales.

	k (h^{-1})	K (mM^{-1})	$k_{op} = kK$ ($\text{mM}^{-1}\text{h}^{-1}$)
Estimas constantes	0,34	2,43	0,82

Las constantes de la Tabla 4.13 se tomaron como estimas iniciales con las que se procedió a realizar los ajustes de la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood, sobre cada una de las curvas cinéticas de progreso de la eliminación del 4-clorofenol con el tiempo expuestas en la Figura 4.68. Este procedimiento nos ayudará a conocer la sensibilidad del ajuste al modelo a lo largo del tiempo y no sólo a tiempos iniciales, indicando de esta forma si algún tipo de interferencia ha ocurrido durante el transcurso del tiempo de reacción.

La ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood:

$$t = \frac{1}{k} (C_o - C_t) + \frac{1}{kK} \ln \left(\frac{C_o}{C_t} \right) \quad (20)$$

Que se puede reordenar a:

$$\frac{1}{K} \ln \left(\frac{C_t}{C_o} \right) + (C_t - C_o) + kt = 0 \quad (42)$$

El ajuste del modelo de la ecuación integrada de velocidad de Langmuir-Hinshelwood, se llevó a cabo mediante el programa “QNFIT” del paquete estadístico SIMFIT. A partir de los parámetros, constante de velocidad y constante de equilibrio, estimados anteriormente, se procede al ajuste por regresión no lineal bajo esas estimas (se deja al programa iterar entre horquillas pequeñas para realizar un ajuste de acuerdo a los valores obtenidos, fijando aquellos valores que son conocidos) a la ecuación (42)

mediante el método de cuasi-Newton. Los métodos cuasi-Newton consisten en aproximar la matriz Hessiana de cada iteración mediante fórmulas de recurrencia que la relacionen con el valor que toma en iteraciones precedentes (Bonnans *et al.*, 2002), consiguiendo, de esta manera, conocer la sensibilidad del ajuste de un modelo a los datos medidos, a partir de estimas previamente preestablecidas.

En la Figura 4.70 se muestran los ajustes por regresión no lineal de la ecuación (42) a los puntos experimentales, así como los valores de cada uno de los parámetros, constante de velocidad e inverso de la constante de equilibrio de adsorción

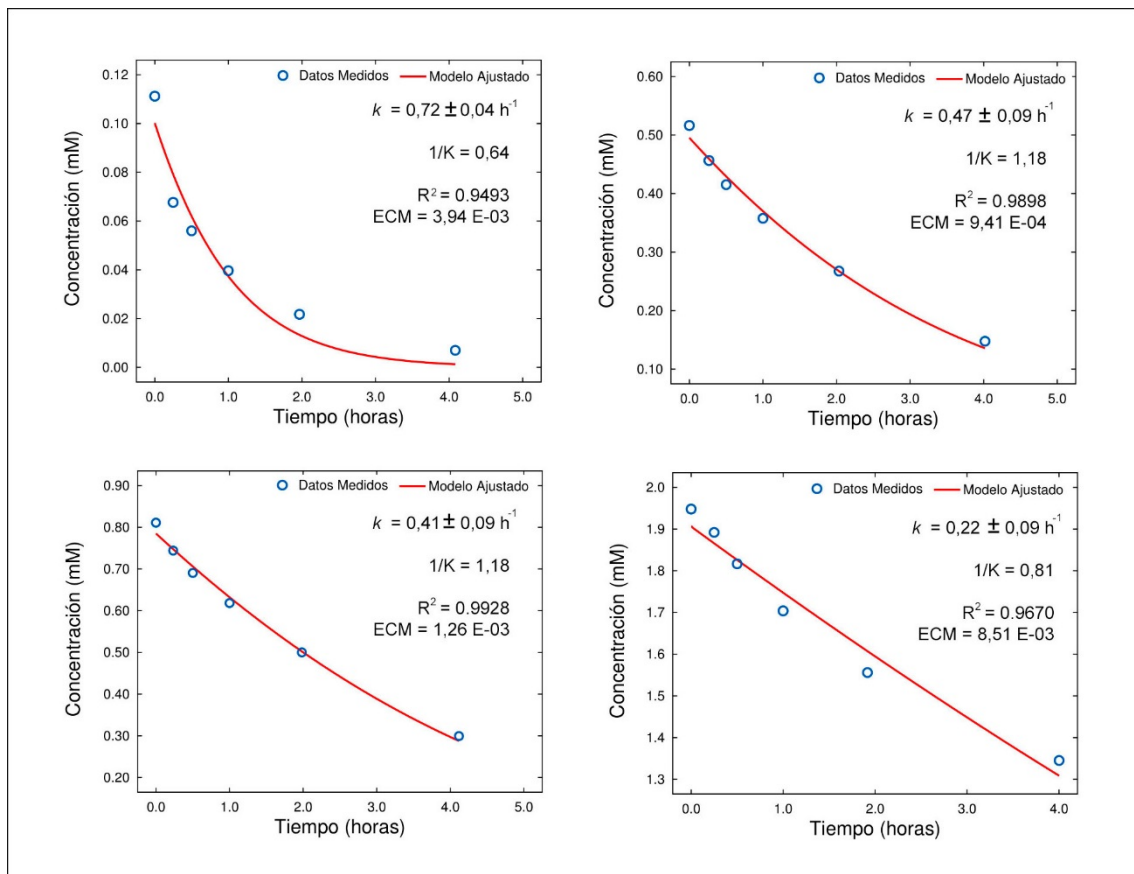


Figura 4.70. Ajuste a la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood a distintas concentraciones en la eliminación de 4-clorofenol a $Q = 1000 \text{ L/h}$ y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa en la figura un buen ajuste de la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood a las 4 concentraciones iniciales estudiadas.

En la siguiente Tabla 4.14 se muestran los valores de la constante de velocidad (k), de la constante de equilibrio de adsorción (K), así como de la constante operacional definida como el producto de ambas constantes ($k_{op} = kK$) para cada concentración.

Tabla 4.14. Constantes de velocidad y constante de equilibrio de la eliminación del 4-clorofenol a distintas concentraciones iniciales.

Concentración inicial	k (h^{-1})	K (mM^{-1})	$k_{op} = kK$ ($\text{mM}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
$C_0 = 0,1 \text{ mM}$	$0,72 \pm 0,04$	1,56	1,13
$C_0 = 0,5 \text{ mM}$	$0,47 \pm 0,09$	0,85	0,39
$C_0 = 0,8 \text{ mM}$	$0,41 \pm 0,09$	0,85	0,34
$C_0 = 2 \text{ mM}$	$0,24 \pm 0,09$	0,81	0,19

Bajo las condiciones estudiadas, se observa que la constante de velocidad de la reacción (k) disminuye a medida que aumenta la concentración. Igualmente puede observarse una disminución de la constante de equilibrio de adsorción en función de la concentración puesta, lo que indica que en el transcurso de la reacción ha tenido gran influencia las reacciones superficiales que han ocurrido sobre la superficie de la fibra fotocatalítica. Como se citó en la introducción de este apartado, para el modelo propuesto de Langmuir-Hinshelwood la velocidad de reacción por unidad de superficie será proporcional al número de moléculas adsorbidas o, lo que es equivalente, a la fracción de centros activos ocupados por moléculas de reactivo. Los altos valores de la constante de equilibrio de adsorción obtenida para el 4-clorofenol indican que los reactivos y/o los productos formados quedan fuertemente adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. Entonces, podría pensarse que a medida que transcurre la reacción, la velocidad de reacción es menor porque la porción de área superficial del fotocatalizador, centros activos, que quedará bloqueada por estos compuestos es mayor, lo que producirá una inhibición en la velocidad de degradación por adsorción del sustrato sobre la superficie del fotocatalizador. Este razonamiento es consistente con los valores expuestos en la Tabla 4.14 y su comparación con los valores de velocidad inicial encontrados para el 4-clorofenol, que en contraposición, a medida que aumentaba la concentración aumentaba la velocidad inicial de la reacción.

Además, como se indicó en el apartado “IV.5.1.1 Estudio del efecto fotocatalítico y fotolítico sobre la velocidad de degradación del 4-clorofenol. Influencia de la superficie de fotocatalizador”, junto a las reacciones de fotocátalisis heterogénea ocurre otra serie de reacciones paralelas. A fin de considerar el conjunto de reacciones que ocurren en el proceso de degradación del 4-clorofenol, se realiza el ajuste de estas reacciones al modelo monoexponencial competitivo explicado en este apartado. En la Figura 4.71 se muestran los valores de la constante de velocidad operacional (k_{op}) y los ajustes del modelo monoexponencial competitivo, expuesto en la ecuación (37):

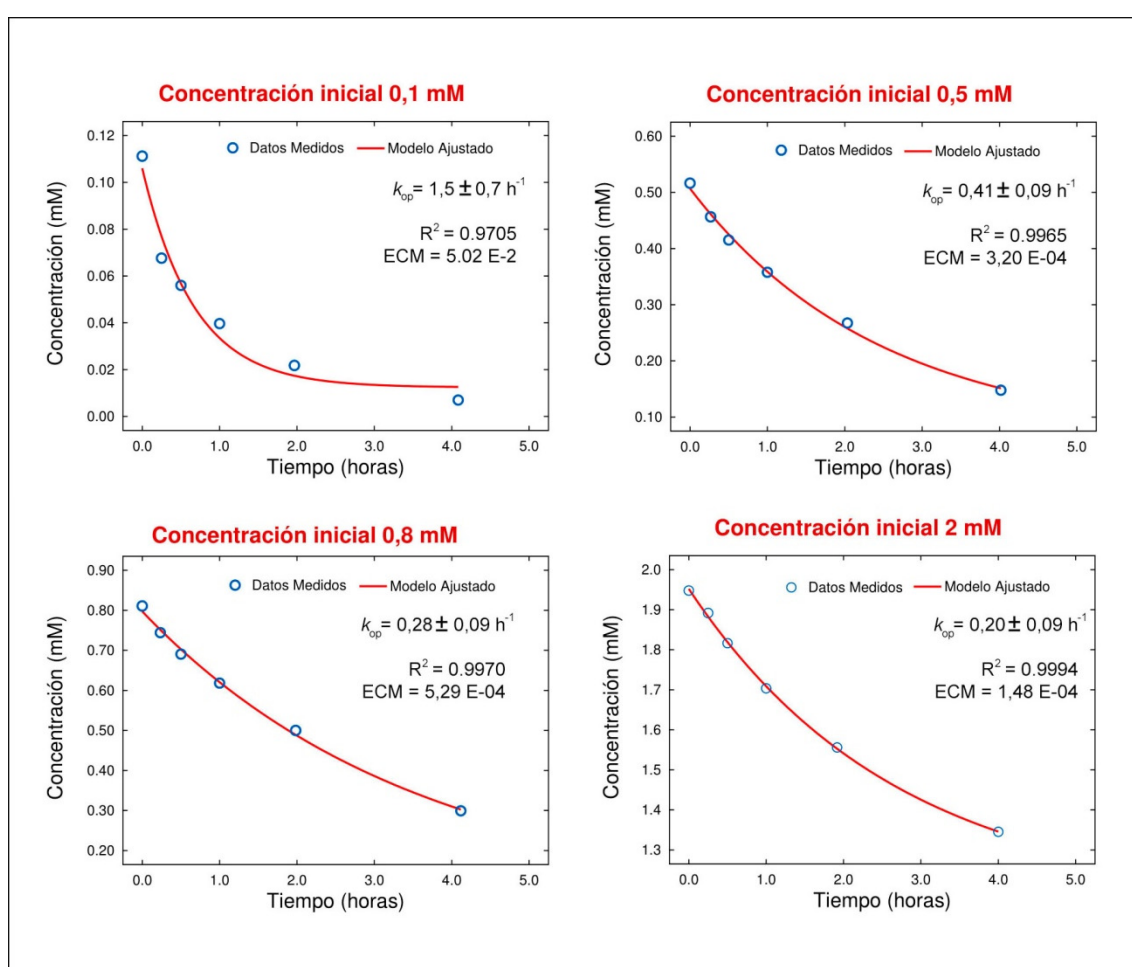


Figura 4.71. Estudio de la variación de la constante de velocidad operacional (k_{op}) con la concentración inicial en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los valores de las constantes de velocidad operacionales del proceso ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$) se han recogido en la Tabla 4.15:

Tabla 4.15. Constantes de velocidad operacionales (k_{op}) en función de las concentraciones iniciales de sustrato.

Concentración inicial (mM)	0,1	0,5	0,8	2
$k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$ (h^{-1})	$1,5 \pm 0,7$	$0,41 \pm 0,09$	$0,28 \pm 0,09$	$0,20 \pm 0,09$

Los valores obtenidos por ajuste del modelo de Langmuir-Hinshelwood (Tabla 4.14) y los valores obtenidos por ajuste del modelo monoexponencial de reacciones paralelas (Tabla 4.15) son del mismo orden, lo cual indica una fuerte dependencia en el proceso de degradación del 4-clorofenol de la superficie del fotocatalizador (fase heterogénea) sobre las reacciones que puedan ocurrir en fase homogénea.

Tal y como se indicó en la Introducción en el apartado “I.4.2.2 Parámetros que influyen en la Fotocatálisis Heterogénea”, cuando se hacía referencia a la influencia de la concentración inicial, la cobertura superficial Θ puede relacionarse con la concentración del sustrato C y la constante aparente de adsorción en el equilibrio K , mediante la ecuación (14) (Fox y Dulay, 1993):

$$\Theta = \frac{K C}{1 + K C} \quad (14)$$

De esta manera, el valor de la cobertura superficial estará entre 0-1, ya que indica la relación, en tanto por uno, de los sitios ocupados frente a los sitios totales, tendiendo a cero cuando todos los sitios están libres y a uno cuando todos los sitios están ocupados. En la Tabla 4.16 se muestran los valores de la cobertura superficial.

Tabla 4.16. Valores de la cobertura superficial en función de las concentraciones iniciales de sustrato.

Concentración inicial (mM)	0,1	0,5	0,8	2
Cobertura superficial Θ	0,13	0,37	0,40	0,62

Los valores de la cobertura superficial, como era de esperar, aumentan con la concentración inicial de sustrato, lo cual indica una fuerte adsorción del 4-clorofenol sobre la superficie de la fibra fotocatalítica. Igualmente puede observarse en las Tablas

4.14 y 4.15, la concentración inicial de 4-clorofenol influye sustancialmente en la constante de degradación operacional (k_{op}). A medida que la concentración inicial aumenta, k_{op} disminuye como se puede observar en la Figura 4.72:

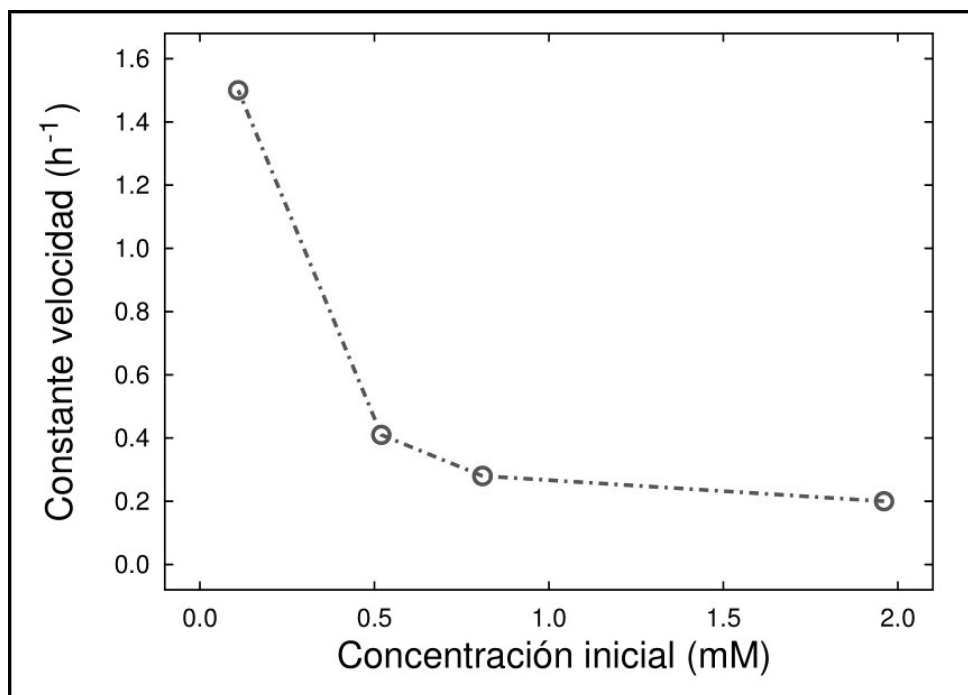


Figura 4.72. Variación de la constante de velocidad operacional en función de la concentración inicial en la degradación del 4-Clorofenol a $Q = 2000$ L/h y $T = 25 \pm 1$ °C.

Como se ha indicado, estos resultados indican que la adsorción de este contaminante, 4-clorofenol, en la superficie del catalizador desempeña un papel esencial en el proceso fotocatalítico. Por tanto, a altas concentraciones de sustrato habrá una alta adsorción del 4-clorofenol en la superficie del catalizador, de manera que el contaminante podría cubrir los sitios activos de TiO_2 impidiendo el paso de la radiación, reduciendo así la generación del hueco/par-electrón (h^+/e^-) y consecuentemente la generación de las especies oxidantes ($\cdot OH$). Por lo tanto, una alta concentración de contaminantes está de acuerdo con una baja constante de velocidad de degradación operativa. Cuando la concentración de sustrato es baja, los sitios activos estarán disponibles, mayor superficie fotocatalítica libre, para la generación de especies oxidantes y la velocidad de degradación debe aumentar como se observa en la Figura 4.72.

IV.5.1.4 Estudio de la influencia de la temperatura en la degradación del 4-clorofenol

Como se ha indicado en el capítulo de Introducción, generalmente se admite que las reacciones fotocatalíticas son poco sensibles a las variaciones térmicas, ya que la activación se produce fotónicamente y la constante de velocidad no tiene tanta dependencia con la temperatura según lo establecido por la ley de Arrhenius para reacciones convencionales que son activadas térmicamente. En las reacciones fotocatalíticas, la temperatura afecta principalmente a los procesos de adsorción-desorción de los reactivos, intermediatos y productos finales, de modo que su efecto dependerá de las características superficiales de la fibra fotocatalítica y del reactivo que se desea descomponer.

Gogate y Pandit en 2004 concluyeron que una reacción fotocatalítica tiene un rango óptimo de operación entre 20 y 80 °C. Además, Ibrahim y Abdullah en 2008 indicaron que el aumento de la temperatura mejora la recombinación de los portadores de carga y el proceso de desorción de especies reactantes adsorbidas, lo que resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica. De este modo, diferentes autores han estudiado la variación de la velocidad fotocatalítica con la temperatura. Algunos autores han encontrado que tiene un efecto positivo sobre la velocidad de reacción con bajos valores de energía de activación, en cambio otros autores han encontrado resultados opuestos, por lo que para cada contaminante se debe estudiar de manera particular.

En el caso del 4-clorofenol, se ha encontrado una dependencia lineal de la temperatura en la degradación fotocatalítica (Hofstadler *et al.*, 1994; Mills and Morris, 1993) de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k_{op} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Donde k_{op} es la constante de velocidad operacional, A es el factor de frecuencia o factor preexponencial, E_a es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta.

Otros parámetros termodinámicos, como la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y entropía de activación (ΔS^\ddagger), se calcularon mediante la ecuación de Eyring:

$$\ln\left(\frac{k_{op}}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (43)$$

Donde k_{op} es la constante de velocidad de la ecuación de velocidad operacional, T es la temperatura absoluta, ΔH^\ddagger es la entalpía de activación, R es la constante de los gases ideales, k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y ΔS^\ddagger es la entropía de activación.

La función energía libre de Gibbs de las reacciones químicas es válida para analizar los sistemas cerrados que intercambian energía, pero no materia, con el exterior, por lo que suele usarse para describir reacciones fotocatalíticas. La energía libre de Gibbs de activación a temperatura y presión constante y viene dada por:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (44)$$

En este trabajo se decidió estudiar la influencia de la temperatura en la degradación del 4-clorofenol en un rango de temperaturas comprendidas entre 17,5 °C y 25,0 °C medidas en el tanque de reacción (50 litros de muestra) que está controlado con un refrigerante de agua. El control de la temperatura se llevó a cabo manualmente, aumentando el caudal del líquido refrigerante y/o poniendo bloques de hielo seco en contacto con el circuito del refrigerante para controlar el ascenso de temperatura de la mezcla, como consecuencia del calor desprendido por la bomba en la circulación de la mezcla a través del reactor fotocatalítico industrial UBE. Con este procedimiento se trató de que los valores de temperatura estuvieran afectados por una desviación de temperatura menor a un grado centígrado. Los experimentos de degradación se llevaron a cabo con una serie de cuatro cartuchos fotocatalíticos siendo la concentración inicial de sustrato aproximadamente de 0,8 mM, el caudal de recirculación 2000 L/h, el volumen del tanque de alimentación de 50 L y un tiempo de recirculación entre 4 y 25 h.

En la gráfica de la Figura 4.73 se muestran los ajustes por regresión no lineal del modelo monoexponencial expuesto en la ecuación (39) a las cuatro temperaturas estudiadas:

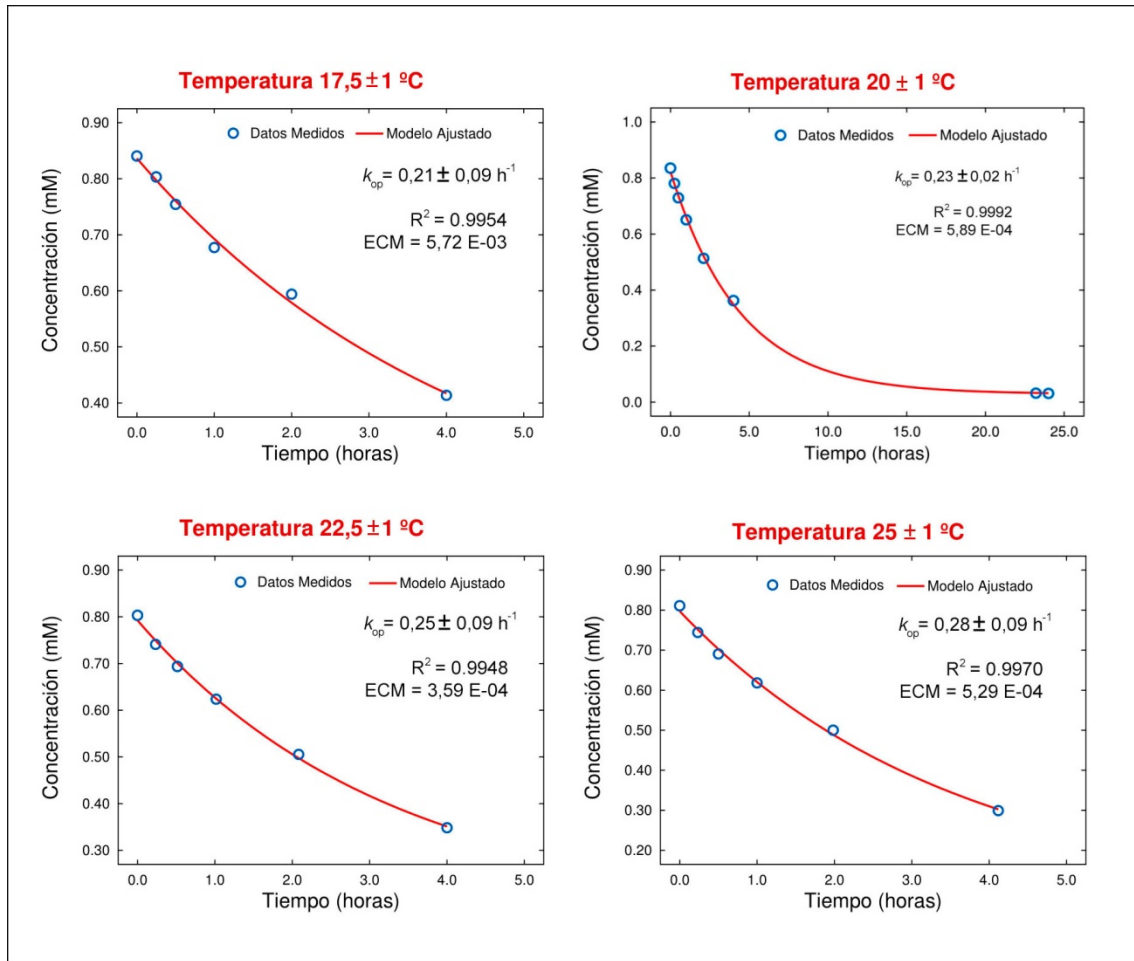


Figura 4.73. Influencia de la temperatura en la degradación del 4-Clorofenol a concentración 0,8 mM y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por su parte en la Tabla 4.17 se han recogido todos los valores de las k_{op} obtenidas a partir de los ajustes.

Tabla 4.17. Constantes de velocidad para la degradación del 4-clorofenol en función de la temperatura.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	17,5 ± 1	20,0 ± 1	22,5 ± 1	25,0 ± 1
$k_{op} = k_{FC} + k_{FQ} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,21 ± 0,09	0,23 ± 0,02	0,25 ± 0,09	0,28 ± 0,09

Como se observa de la variación de las k_{op} con la temperatura, se trata de un proceso de naturaleza endotérmica, donde se favorece la degradación del compuesto con el aumento de la temperatura. En la Figura 4.74 se muestra el ajuste de los valores de la constante de velocidad operacional a la ecuación de Arrhenius, ecuación (17):

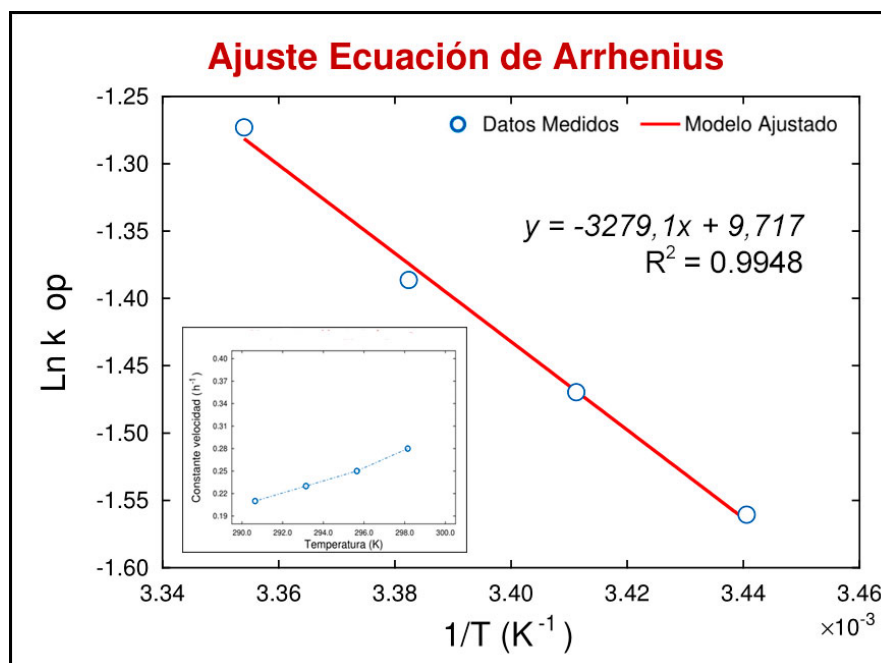


Figura 4.74. Ajuste de la ecuación de Arrhenius. Variación de la constante de velocidad operacional en función de la temperatura en la degradación del 4-Clorofenol.

También se calcularon los parámetros termodinámicos de activación de la reacción de descomposición fotocatalítica del 4-clorofenol: entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de activación. Los resultados se muestran en la Figura 4.75, en la que se muestra el ajuste a la ecuación de Eyring (41). En la Tabla 4.18, se han recopilado los parámetros termodinámicos de activación:

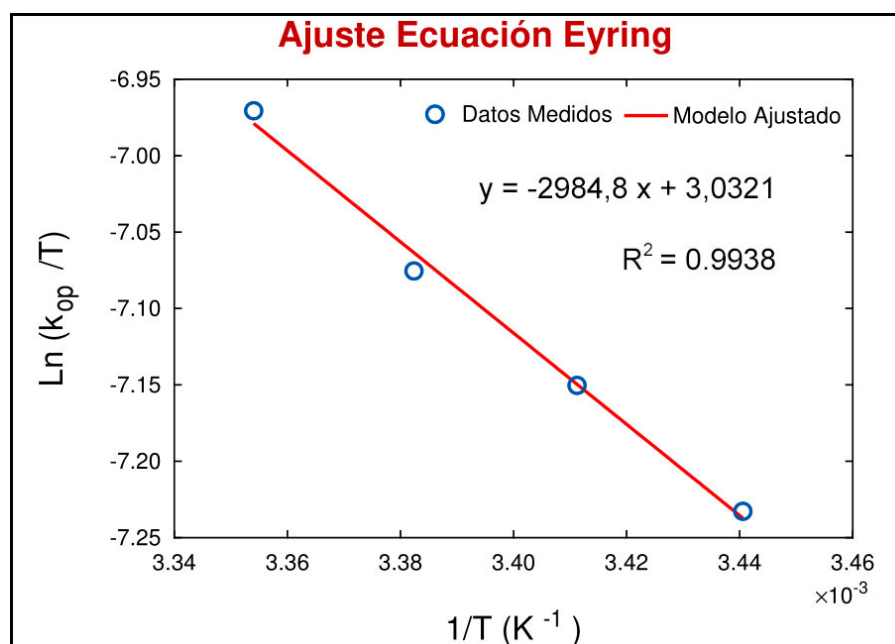


Figura 4.75. Ajuste de la ecuación de Eyring.

Tabla 4.18. Parámetros termodinámicos de activación para la degradación del 4-Clorofenol.

Factor preexponencial (10^4 h^{-1})	$1,66 \pm 0,38$
Energía de activación (kJ/mol)	27 ± 1
Entalpia de activación (kJ/mol)	25 ± 1
Entropía de activación (J/mol.K)	-172 ± 5
Energía Libre de Gibbs de activación a 298 K (kJ/mol)	76 ± 1

En conjunto, estos resultados indican que la eficiencia de la degradación no está significativamente afectada con el aumento de la temperatura, conclusiones que son habituales en los estudios de los procesos fotocatalíticos. El bajo valor de energía de activación obtenido, es decir, la dependencia débil del proceso de degradación con la temperatura, parece indicar que la etapa limitante de velocidad del proceso no debería ser la difusión física del sustrato hacia los sitios activos en la superficie de la fibra fotocatalítica de TiO_2 . El valor moderado de 27 ± 1 kJ/mol para la entalpia de activación estaría en concordancia con el valor publicado por Mills y Morris (1993), quienes determinaron una energía de activación de 16 ± 2 kJ/mol para la fotomineralización de 4-clorofenol, usando como fotocatalizador en fase homogénea TiO_2 y radiación UV a 355- 360 nm. Los valores positivos de la entalpia de activación indican que el proceso es endotérmico y los valores positivos de la energía de Gibbs de activación señalan que el proceso no es espontáneo. El alto valor negativo de la entropía apunta a que el intermediato formado en la superficie del catalizador entre el 4-clorofenol y los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) es más ordenado que el reactivo favoreciendo su adsorción, esto es concordante con valores positivos de la entalpia y la energía de libre de Gibbs.

Con base en los estudios realizados de influencia del tiempo de contacto, la concentración inicial y la temperatura, se puede concluir que los pasos de los que depende la reacción fotocatalítica son fundamentalmente la adsorción y la desorción de reactivos y productos en la superficie del fotocatalizador, así como las reacciones que ocurren en su superficie, por lo que es importante realizar un estudio de estado y estabilidad de la superficie fibra fotocatalítica, especialmente la adsorción de reactivos y productos sobre su superficie. Este estudio se explica a continuación.

IV.5.1.5 Influencia del estado de la fibra fotocatalítica sobre la velocidad de eliminación del contaminante

La influencia del estado de la fibra fotocatalítica se evaluó por comparación de las condiciones de la misma antes de comenzar cada grupo de experimentos y tras la finalización de los mismos. Para llevar a cabo estos experimentos, se realizó un estudio de la relación de Titanio-Silicio superficial mediante microscopía de barrido electrónico, con sistema de microanálisis elemental mediante dispersión de rayos X (EDX). También se estudió la variación de la constante de velocidad operacional de degradación del 4-clorofenol después de realizar cada grupo de experimentos para ver el efecto del recubrimiento de la fibra sobre la velocidad de degradación del contaminante.

Se llevó a cabo la caracterización estructural identificando, de forma semicuantitativa a nivel superficial, los elementos químicos (Si:Ti) que forman la fibra fotocatalítica original antes de usarse, estos resultados se muestran en la Figura 4.76.

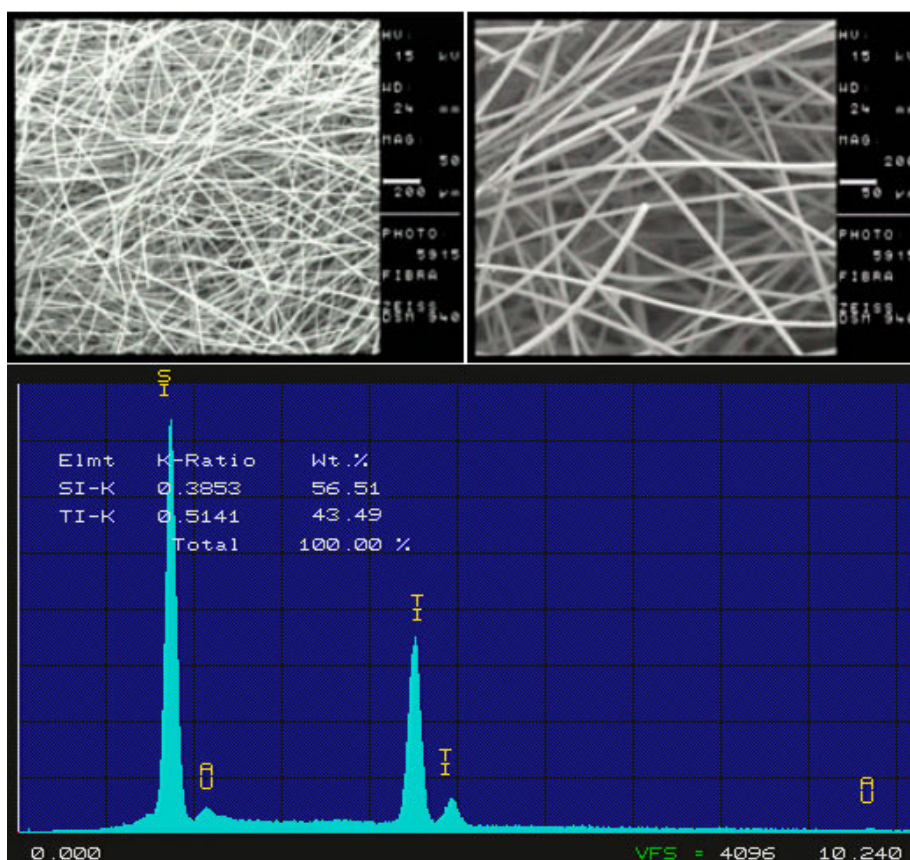


Figura 4.76. Características estructurales de la fibra original antes de usarse. Análisis superficial por microscopía electrónica (panel superior) y por microanálisis elemental EDX (panel inferior)

Después de cada experimento, se observa que la fibra se ha ensuciado superficialmente, presentando adsorción superficial del 4-clorofenol sobre su superficie después de un experimento de duración 24 horas, concentración inicial 0,8 mM, $Q = 2000$ L/h y temperatura = 20 ± 1 °C. En la Figura 4.77, se muestra en el panel superior el estado de los conos de fibra fotocatalítica, en el panel intermedio se presenta la fotografía de microscopía electrónica (50 μm), observándose deterioro de la fibra y en el panel inferior se incluye el análisis de su superficie por EDX.

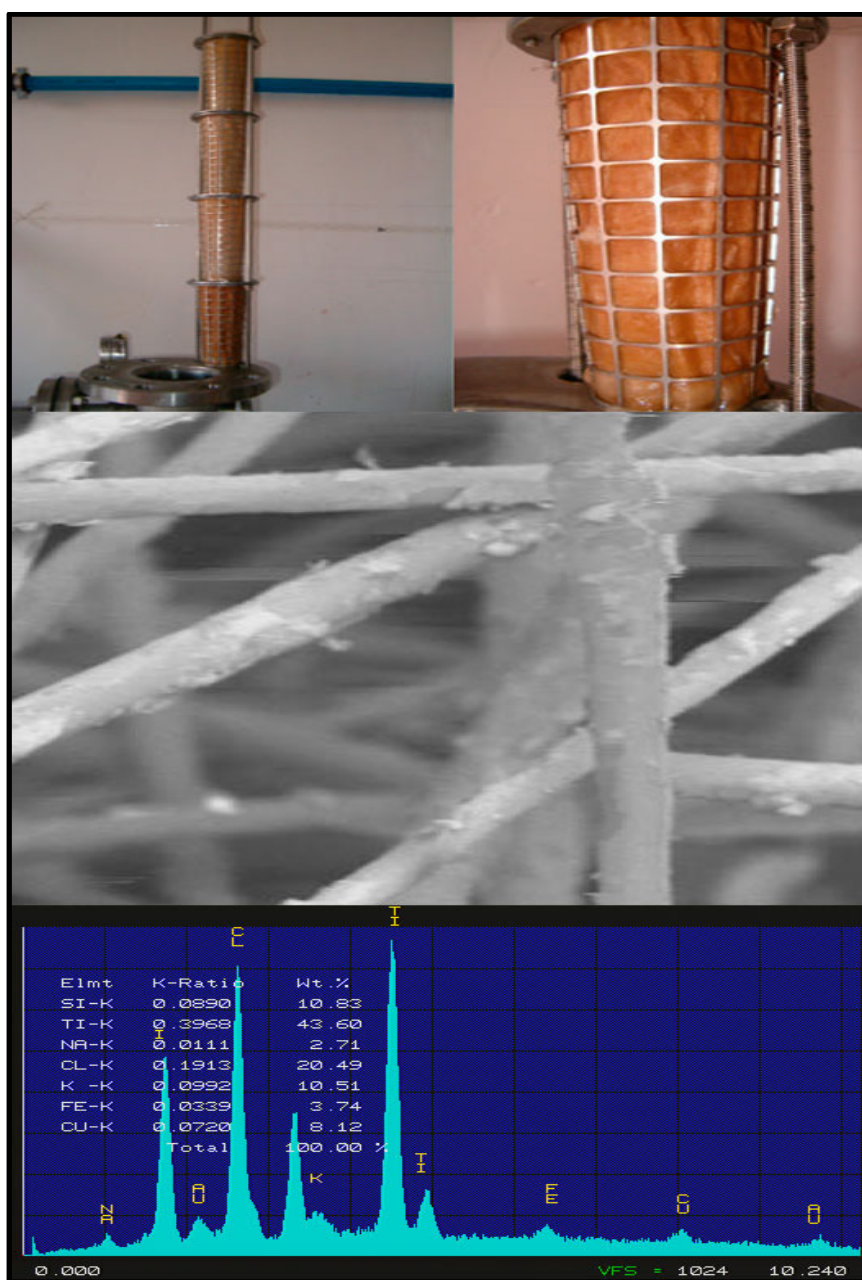


Figura 4.77. Estado de la fibra fotocatalítica después de 24 horas de utilización en la reacción fotocatalítica de 4-clorofenol 0,8 mM, $Q = 2000$ L/h y temperatura = 20 ± 1 °C.

Por otra parte, se observó que el tubo de cuarzo que protege a la lámpara en el reactor UBE se ensucia después de cada experimento de degradación del 4-clorofenol. Con el fin de analizar la influencia de este ensuciamiento se realizaron tres experimentos para comprobar el efecto de la opacidad del tubo de cuarzo que recubre la lámpara ultravioleta sobre la velocidad de degradación del compuesto fenólico. Un primer experimento se realizó utilizando la fibra limpia y el tubo de cuarzo limpio, a continuación un segundo experimento, con la fibra recubierta y el tubo de cuarzo sucio y un tercer experimento, a continuación, con la fibra sucia y el tubo de cuarzo después de haber sido limpiado con acetona. Los tres estudios se hicieron en semejantes condiciones operacionales, usando una concentración inicial de 0,8 mM, $Q = 2000$ L/h y temperatura de 20 ± 1 °C. La Figura 4.78 muestra el ajuste a un modelo monoexponencial, ecuación (37), a los datos medidos en los experimentos citados.

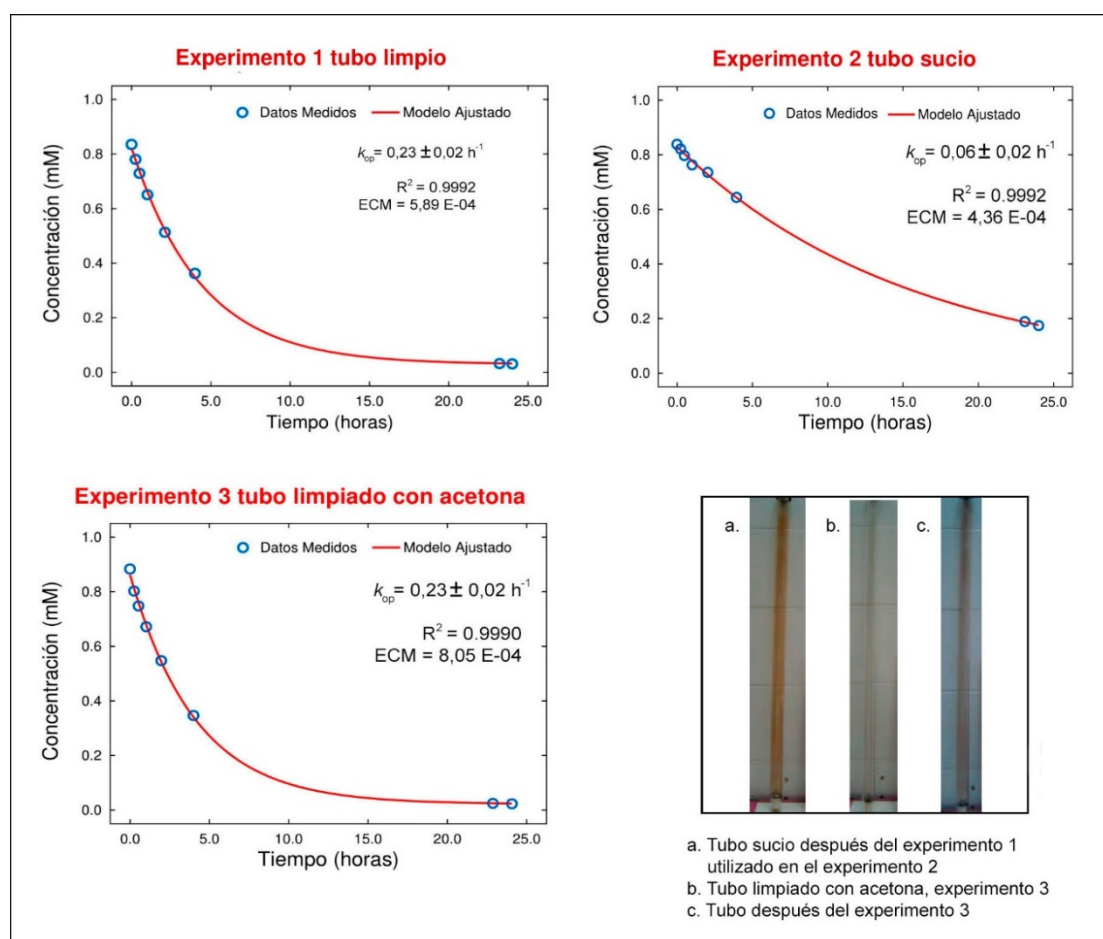


Figura 4.78. Estudio de la influencia del estado del tubo de cuarzo sobre la velocidad de degradación del 4-clorofenol. En el panel inferior derecha se muestran las fotografías de los tubos utilizados en los experimentos.

De los resultados obtenidos puede deducirse que el tubo sucio tiene una fuerte influencia sobre la velocidad de degradación del 4-clorofenol, reduciéndose sustancialmente la constante de velocidad operacional de los experimentos con el tubo limpio o después de haber sido limpiado con acetona ($k_{op} = 0,23 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$) al experimento con el tubo sucio ($k_{op} = 0,06 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$), con una disminución del 74 % en el rendimiento de eliminación del 4-clorofenol. Esto es debido a la disminución de la intensidad de la radiación ultravioleta, lo que produce una disminución de la generación de radicales libres (efecto fotocatalítico) y disminución de los fotones que degradan directamente al compuesto orgánico (efecto fotolítico) como consecuencia de la suciedad del tubo de cuarzo.

En cambio, el recubrimiento de la fibra fotocatalítica no tiene tanta influencia sobre la velocidad de degradación del compuesto, porque los resultados obtenidos de la constante de velocidad operacional vuelven a ser del mismo orden entre el experimento con la fibra limpia y el experimento de la fibra recubierta. También se observa en el análisis superficial de la fibra por microanálisis elemental por EDX refleja que no hay un gran cambio entre los valores del porcentaje de titanio superficial de la fibra sin utilizar (43,49 % Ti) y la fibra recubierta (43,60 % Ti). Por lo que en la práctica, antes de cada experimento se procedía a la limpieza del tubo de cuarzo de protección de la lámpara ultravioleta y se utilizaba en cada grupo de experimentos la misma serie de conos de fibra fotocatalítica.

De igual modo, para comprobar la influencia del estado de la fibra, después de un uso prolongado, sobre la constante de velocidad operacional de degradación del 4-clorofenol, se realizaron cuatro experimentos después de la utilización de una serie de cartuchos en cada uno de los estudios realizados de degradación de 4-clorofenol. Las condiciones operacionales fueron concentración inicial 0,8 mM, $Q = 2000 \text{ L/h}$ y temperatura de $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. El experimento de la serie A se realizó después de que cuatro cartuchos con la fibra nueva se habían utilizado durante 244 horas en diez ciclos de degradación, el experimento de la serie B después de que se habían utilizado cuatro cartuchos durante 40 horas en seis ciclos de degradación, los experimentos de la serie C y D después de que se había reutilizado durante 40 h en cuatro ciclos de degradación.

Este estudio de la influencia del estado de la fibra usada sobre la constante de velocidad operacional se muestra en la Figura 4.79.

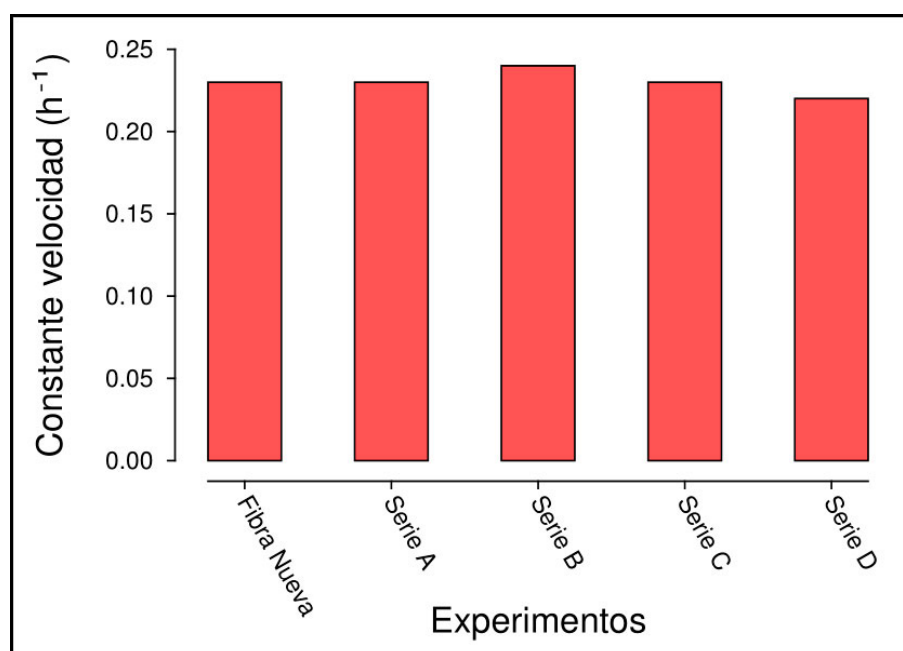


Figura 4.79. Influencia del estado de la fibra sobre la constante de velocidad operacional para la descomposición del 4-clorofenol después de cada serie de experimentos realizada.

Los resultados muestran que las diferentes condiciones de utilización previa de la fibra no tienen una influencia apreciable en la actividad fotocatalítica del reactor UBE. Esto sugiere, como se había visto anteriormente, que la generación de radicales hidroxilo sobre la superficie del fotocatalizador no se ve afectada por la posible suciedad presente en la superficie de la fibra después de varios experimentos. También hay que tener en cuenta que el diseño de la estructura que soporta la fibra fotocatalizadora (cono), actúa como medio filtrante, lo que se traduce en una acumulación de sólidos en la cara externa del cono, mejorando la transparencia de la solución en la cara interna del cono, favoreciendo así el paso de la radiación hacia la superficie de la fibra y beneficiando el proceso fotocatalítico. Pero por otro lado, dicha acumulación de sólidos aumenta la resistencia al flujo, pérdida de carga, lo que hace necesario procedimientos de limpieza. Por este motivo, se pasó a estudiar la mejor forma de limpieza de la fibra fotocatalítica de TiO_2 después de haber sido utilizada en los diversos estudios de comportamiento del reactor frente a la degradación de 4-clorofenol. Se tomaron muestras de fibra después de haberlas sometido a tres procedimientos de lavado a contracorriente (catalizador

invertido) durante 24 horas: (a) NaOH 10^{-3} M, (b) HCl 10^{-3} M, y (c) H₂O₂ 10 % en volumen. A continuación, se analizó el porcentaje superficial del Titanio en la fibra por EDX. Los resultados del análisis superficial se muestran en la Figura 4.80:

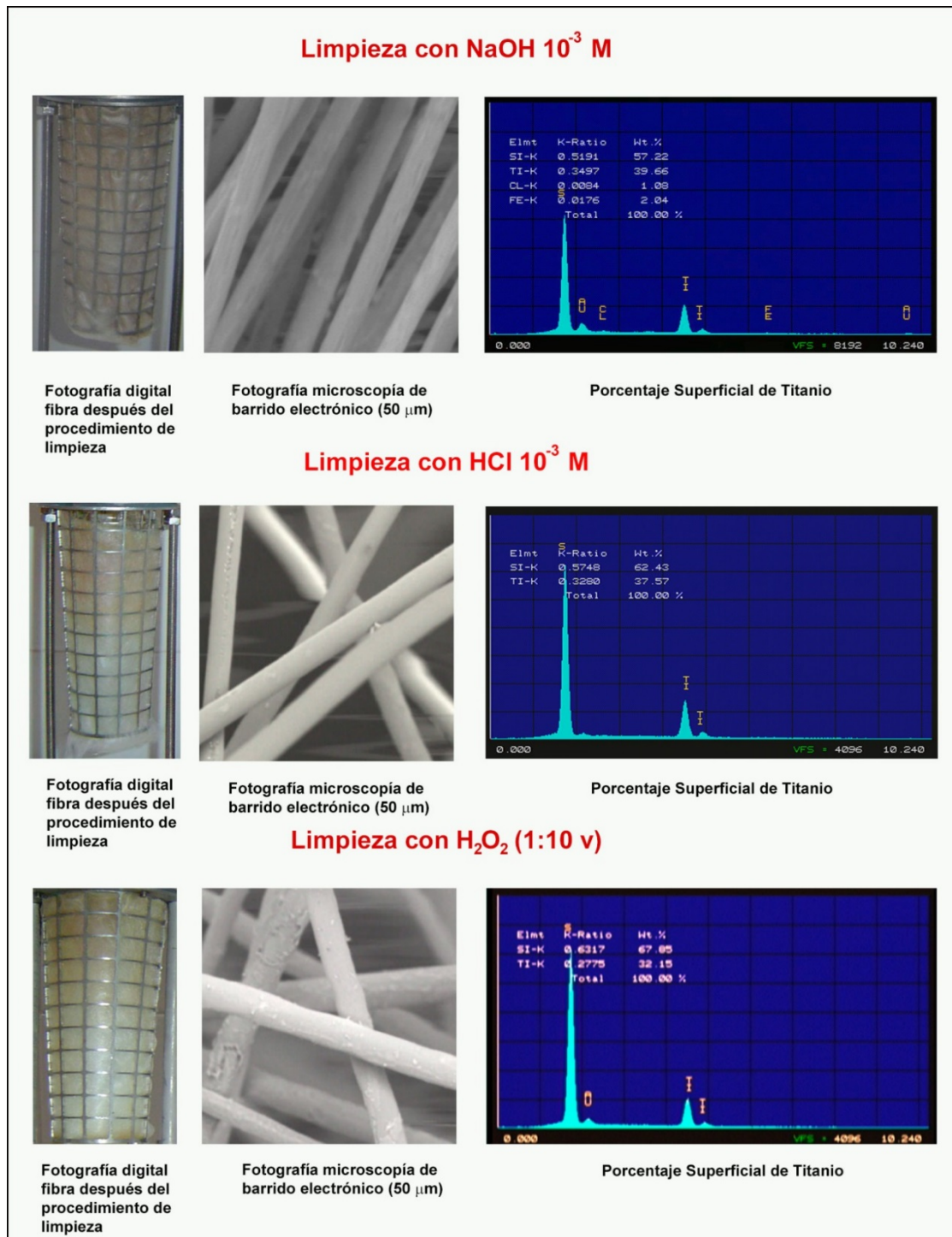


Figura 4.80. Resultados de los ensayos de limpieza de la fibra fotocatalítica después de su utilización en la degradación de 4 clorofenol durante 24 horas.

El porcentaje superficial de Titanio después de los diferentes procedimientos de lavado se muestra en la Figura 4.81:

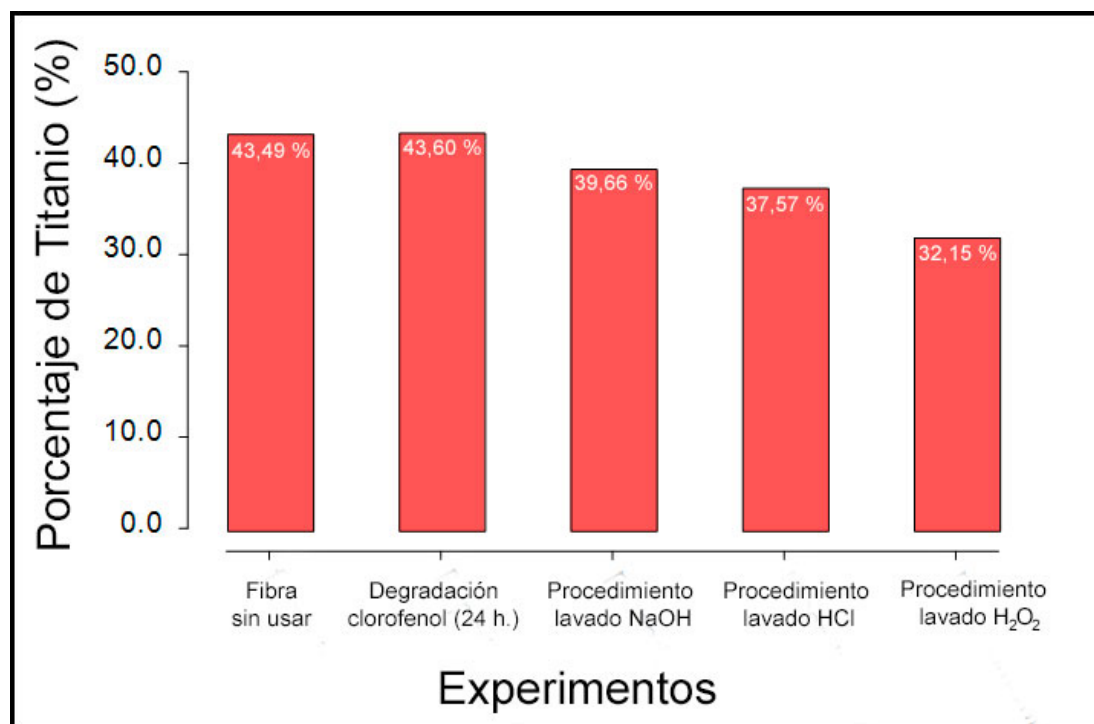


Figura 4.81. Porcentaje superficial de Titanio después de los procedimientos de limpieza de la fibra, salvo la fibra sin usar.

Después de los procedimientos de limpieza, la fibra mostró mejor aspecto y pérdida de la coloración rojiza respecto de la fibra usada antes del procedimiento de lavado, observando que el procedimiento de limpieza mediante el lavado ácido deja un color más claro sobre la fibra. Sin embargo, se aprecia una disminución del porcentaje de titanio superficial en todos los lavados. Esta disminución es más pequeña en el medio básico ($\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$) y en el medio ácido ($\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$), y más acusada cuando se utilizó como procedimiento de lavado H_2O_2 (dilución 1:10 de agua oxigenada de 10 volúmenes), apreciándose además una ligera corrosión en la superficie de la fibra tras la limpieza, lo que indica que los peróxidos atacan la superficie de la fibra de TiO_2 soportada sobre SiO_2 . Debido a los resultados obtenidos en el estudio del lavado de la fibra con agua oxigenada, se decidió estudiar las características de la fibra cuando es tratada con ácidos, bases y peróxidos. El estudio de la estabilidad de la fibra frente a los ácidos, bases y peróxidos se muestra a continuación.

IV.5.1.6 Estudio de estabilidad de la fibra fotocatalítica frente a ácidos, bases y peróxidos

La fibra fotocatalítica UBE actúa como soporte del TiO₂ y como material filtrante, por lo que es necesario filtrar previamente la muestra con un filtro de 80 μm, para evitar la colmatación de la fibra. Para el estudio de la estabilidad de la fibra fotocatalítica frente a los ácidos se determinó la degradación que sufre la fibra fotocatalítica de acuerdo al método de determinación de las materias solubles en ácido (perdida ácida) descrito en la norma UNE-EN-12902: “Productos químicos utilizados para el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Materiales inorgánicos de filtración y soporte. Métodos de ensayo”. Este método es aplicable a los materiales de filtración y soporte que no sean químicamente reactivos con los ácidos.

Se pesaron para realizar el estudio de estabilidad de la fibra a diferentes pHs, seis muestras de aproximadamente 50 g de fibra fotocatalítica (m_1) con una precisión de 0,1 gramo, y se transfirieron a vasos de precipitados. Se cubre la muestra con 100 mL de ácido clorhídrico de concentraciones entre 10^{-1} y 10^{-6} M con pHs teóricos comprendidos entre pH = 1 y pH = 6. Se deja en contacto durante 24 horas a una temperatura comprendida entre 18 °C y 23 °C, agitando los vasos con un agitador orbital. Se efectuaron cinco lavados con agua, evitando la pérdida de partículas finas; se secó la fibra ensayada en la estufa a 105 °C, hasta masa constante y se dejó enfriar a temperatura ambiente en el desecador. Se pesa la fibra fotocatalítica y se anota la masa resultante (m_2). La pérdida de masa frente al ácido (X_1), expresada en tanto por ciento en peso [% (m/m)], se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (45)$$

Las disoluciones ácidas puestas en contacto con la fibra fotocatalítica, disolverán las materias solubles en dicho ácido, en especial se desea estudiar la pérdida ácida del titanio y el silicio de la fibra fotocatalítica, por lo que se analizaron por análisis inorgánico elemental por espectroscopia de plasma ICP, la concentración de estos dos elementos en la disolución ácida.

Para el estudio de las sustancias solubles en bases (pérdida básica) se utilizó el mismo procedimiento que para determinar la materia soluble en ácido, solo que se utiliza NaOH como reactivo, concentraciones entre 10^{-1} y 10^{-6} M, con pHs teóricos comprendidos entre $\text{pH} = 8$ y $\text{pH} = 13$, igualmente se ajustó para el estudio del pH neutro la muestra con NaOH. El estudio de la estabilidad de la fibra a diferentes pHs se muestra en la Figura 4.82:

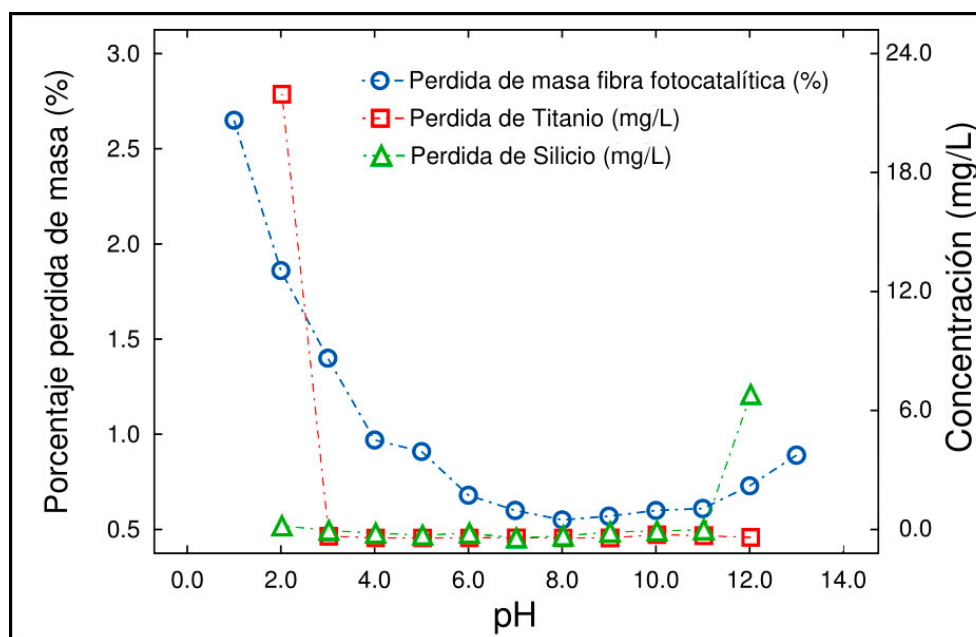


Figura 4.82. Estabilidad de la fibra fotocatalítica con el pH.

Como se puede observar en la Figura 4.82, la fibra fotocatalítica se muestra estable a pHs entre 4 y 11, con una pérdida de masa de la fibra menor a 1 % de porcentaje en peso. A pHs muy ácidos menores de 2, se observa una pérdida de masa de la fibra en forma de titanio (22,38 mg/L a $\text{pH}=2$) mientras que a pHs muy básicos, mayores de 12, se muestra una pérdida de masa de la fibra en forma de silicio (7,23 mg/L a $\text{pH}=12$).

Para el estudio de estabilidad de la fibra frente a los peróxidos, se realizan 5 experimentos, de acuerdo a la metodología seguida para la determinación de la pérdida ácida, utilizando agua oxigenada de 10 volúmenes como reactivo. Se utilizaron diluciones de agua oxigenada con relaciones en volumen 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000 y 1:2000 para ponerlas en contacto con la fibra fotocatalítica. El peróxido de hidrógeno es muy utilizado en catálisis heterógena ya que a temperatura de ambiente es una fuente

de radicales hidroxilo en presencia de metales de transición, generalmente hierro, con la luz ultravioleta, lo que aumenta la velocidad de reacción. Esta reacción conocida como efecto foto-Fenton, se lleva a cabo en medio ácido, pHs menores de 3, porque a pHs superiores los elementos metálicos pueden precipitar en forma de hidróxidos.

El estudio de la estabilidad de la fibra a diferentes concentraciones de agua oxigenada se muestra en la Figura 4.83:

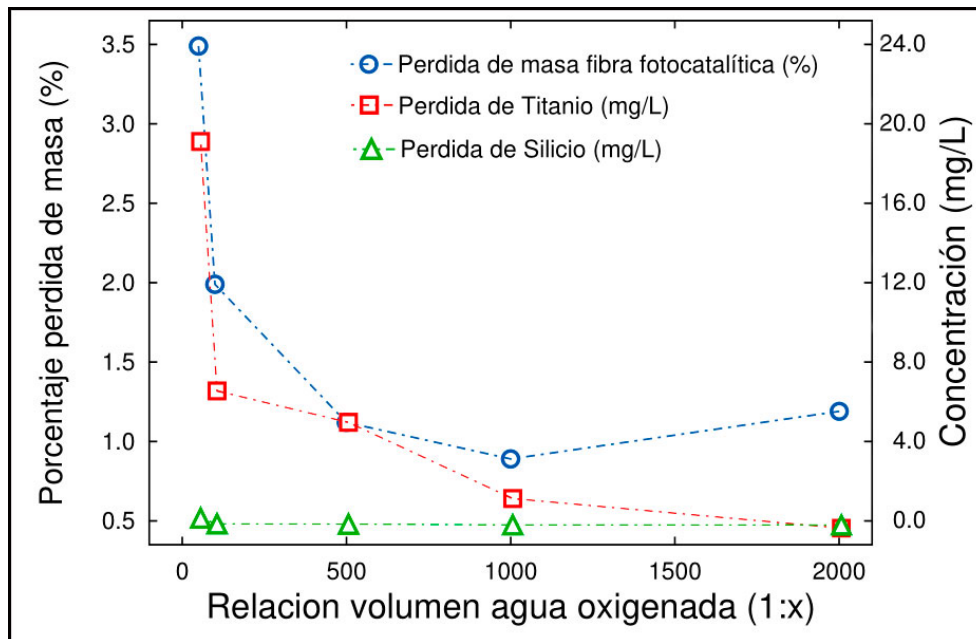


Figura 4.83. Estabilidad de la fibra fotocatalítica frente a concentraciones de peróxido de hidrógeno.

La fibra se muestra estable para concentraciones muy diluidas de agua oxigenada, relaciones de dilución mayores de 1:500 de agua oxigenada de 10 volúmenes. Para diluciones más concentradas, relaciones menores de 1:500 de agua oxigenada, se observa pérdida de titanio en la superficie del fotocatalizador (pérdidas que van desde 5,33 mg/L de Ti en diluciones 1:500 de agua oxigenada (10 vol.) a 19,48 mg/L cuando se pusieron diluciones de 1:50). La utilización del efecto foto-Fenton para catalizar las reacciones de fotocatalisis heterogéneas pueden verse afectadas por la pérdida de titanio superficial, bajo las condiciones en las que se lleva a cabo esta reacción foto-Fenton.

IV.5.1.7 Estudio de degradación de otros contaminantes orgánicos

Se estudiaron 3 compuestos orgánicos, el fenol, el pireno y el bisfenol A, con mayor número de anillos aromáticos, de naturaleza diferente y ambos tóxicos para el medio ambiente, con el fin de estudiar si hay diferencias en la degradación de los diferentes compuestos orgánicos según sean sus estructuras químicas y grado de sustitución.

a. Degradación del fenol

Como se indicó al principio del estudio de la degradación de contaminantes orgánicos emergentes, el fenol se degrada tanto fotolítica como fotocatalíticamente (Rayne *et al.*, 2009), siendo su velocidad de degradación más lenta que la del 4-clorofenol, por lo que se eligió este último para la realización del estudio de la eficacia y eficiencia del reactor frente a la degradación de compuestos orgánicos. Se realizaron dos experimentos, uno con fotocatalizador y otro sin la fibra catalizadora, bajo las mismas condiciones operacionales que fueron $Q = 2000$ L/h y temperatura de 20 ± 1 °C. La Figura 4.84 muestra el ajuste del modelo monoexponencial de la fotólisis según la ecuación (40) y del modelo monoexponencial de la ecuación (39) correspondiente a la fotocatalisis, a los datos medidos en los experimentos citados:

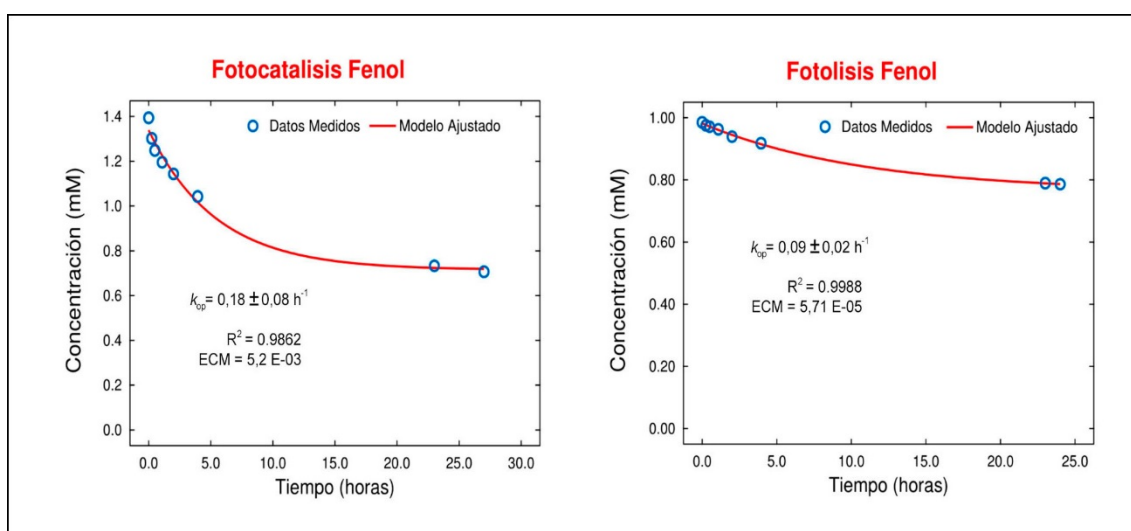


Figura 4.84. Estudio del efecto fotolítico y fotocatalítico en la degradación del fenol

a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C

La constante operacional ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$) del reactor bajo estas condiciones fue $k_{op} = 0,18 \pm 0,08 \text{ h}^{-1}$, el valor de la constante fotolítica fue $k_{FQ} = 0,09 \pm 0,2 \text{ h}^{-1}$, mientras que la constante fotocatalítica obtenida por diferencia fue $k_{FC} = 0,09 \text{ h}^{-1}$. Al igual que sucedía con el 4-clorofenol, el efecto fotolítico y el efecto fotocatalítico son bastante semejantes, lo que parece indicar un comportamiento similar al 4-clorofenol.

Se estudió la degradación de la fibra después de llevar a cabo los diferentes experimentos con el fenol, observando que no hay prácticamente modificación del estado de la fibra después de los experimentos. Las fotografías de microscopías electrónica (50 y 200 μm) y la determinación semicuantitativa a nivel superficial de la fibra fotocatalítica se muestran en la Figura 4.85:

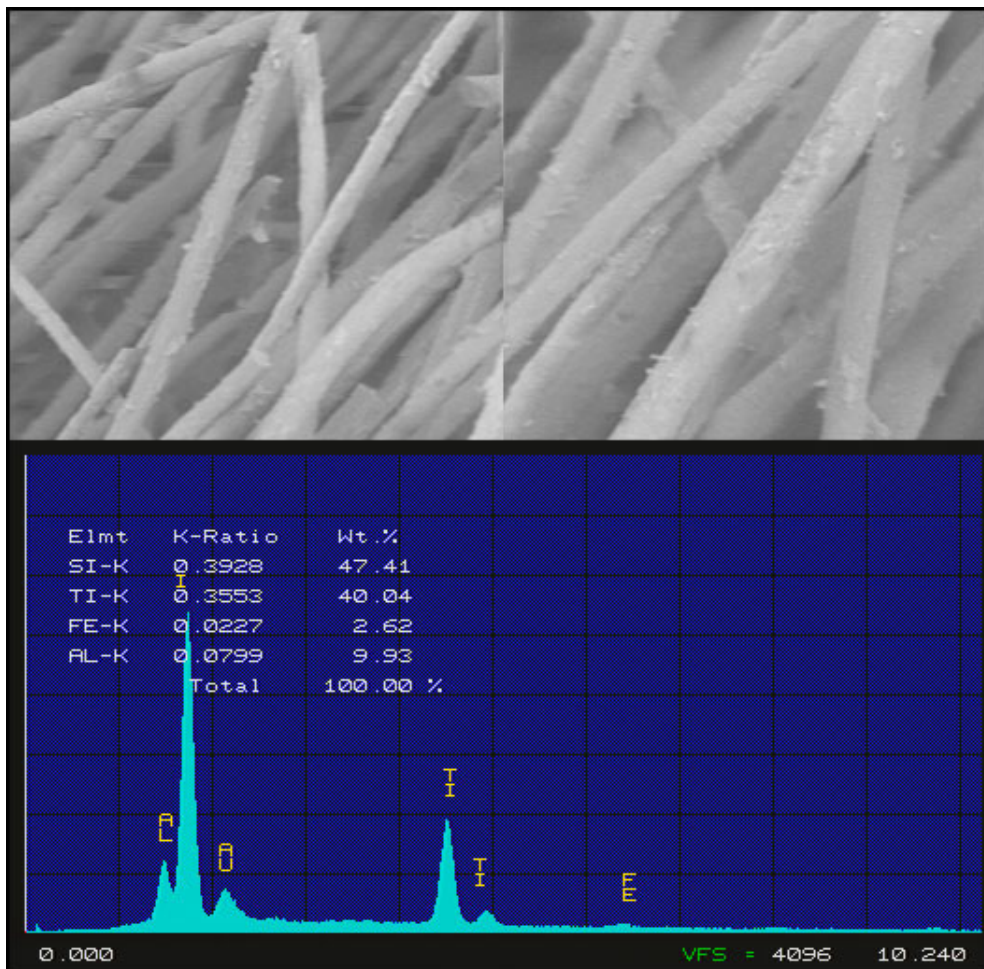


Figura 4.85. Estudio de la estabilidad de la fibra en la degradación del fenol. Panel superior fotografía de microscopía electrónica y panel inferior análisis superficial por EDX.

b. Degradación del pireno

Es conocido que el pireno se degrada fotolíticamente en disolución acuosa (Grossman *et al.*, 2016) por lo que en línea con los estudios realizados con el 4-clorofenol, para estudiar el efecto fotolítico frente al efecto fotocatalítico en el reactor UBE, se realizaron dos experimentos con y sin fotocatalizador y ambos con radiación ultravioleta, bajo las mismas condiciones operacionales que fueron $Q = 2000$ L/h y temperatura = 20 ± 1 °C. El pireno es muy poco soluble por lo que se realizaron los experimentos a muy bajas concentraciones ($6 \cdot 10^{-6}$ M), siguiéndose por sus espectros de fluorescencia de acuerdo al método citado en el capítulo Materiales y métodos.

La Figura 4.86 muestra el ajuste del modelo monoexponencial de la ecuación (40) a la fotolisis y del modelo monoexponencial de la ecuación (39) a la fotocatalisis, a los datos medidos en los experimentos citados:

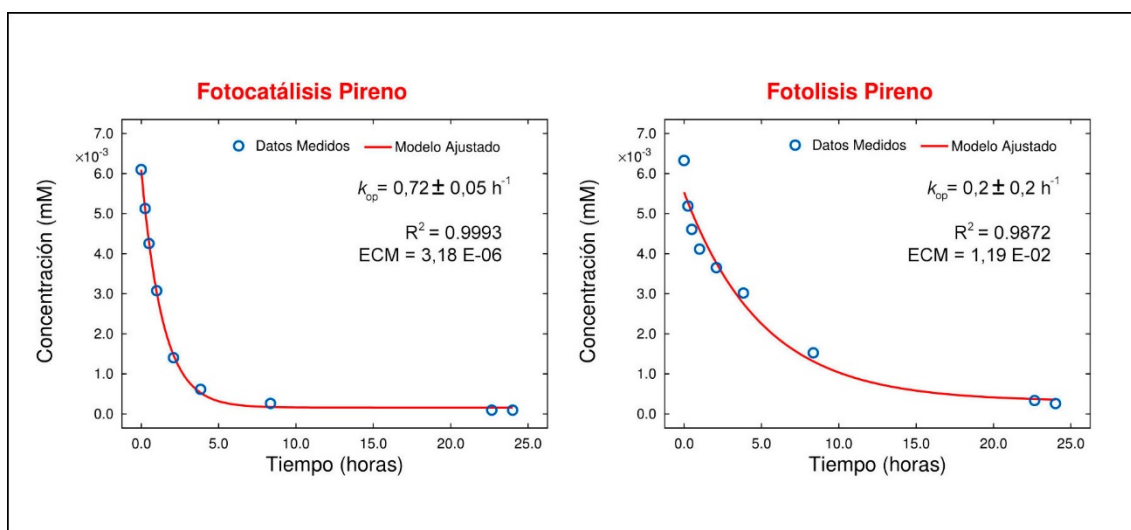


Figura 4.86. Estudio del efecto fotocatalítico y fotolítico en la degradación del pireno de concentración inicial $6 \cdot 10^{-3}$ mM, a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C

La constante operacional ($k_{op} = k_{FC} + k_{FQ}$) del reactor bajo estas condiciones fue $k_{op} = 0,72 \pm 0,05$ h⁻¹, el valor de la constante fotolítica $k_{FQ} = 0,2 \pm 0,2$ h⁻¹, mientras que la constante fotocatalítica obtenida por diferencia fue $k_{FC} = 0,52$ h⁻¹. Esto parece indicar que el efecto fotocatalítico para el pireno es mayor que en caso de los fenoles estudiados.

Siguiendo la misma sistemática que para el caso del 4-clorofenol, la cinética global del proceso dependerá de las operaciones de transferencia de materia en la etapa de adsorción-desorción del compuesto orgánico y de la velocidad superficial sobre la superficie del fotocatalizador, siendo la disponibilidad de los sitios activos un factor limitante en la tasa de degradación del compuesto. Para este estudio de la influencia de la concentración sobre la superficie del catalizador, se llevaron a cabo dos experimentos a diferentes concentraciones iniciales para ver la variación de la constante de velocidad con la concentración. Los resultados se muestran en la Figura 4.87.

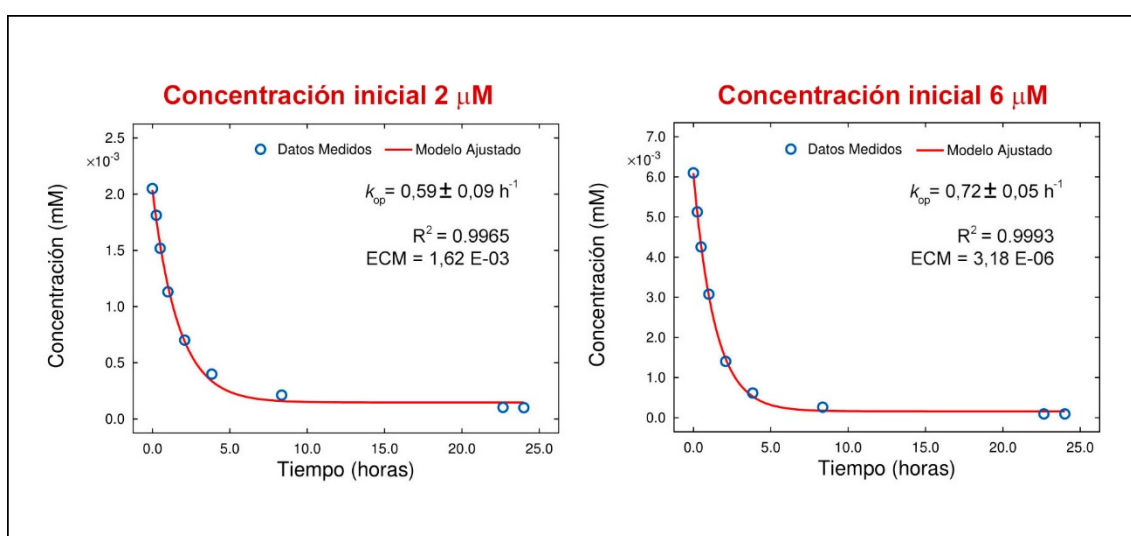


Figura 4.87. Estudio del efecto de la concentración inicial en la degradación del pireno a $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Como cabría esperar, si la disponibilidad de sitios activos es muy alta, la velocidad de reacción deberá aumentar con la concentración, como se aprecia en el caso del pireno pasando de una $k_{op} = 0,59 \pm 0,09 \text{ h}^{-1}$ a concentraciones de $2 \text{ } \mu\text{M}$ a una $k_{op} = 0,72 \pm 0,05 \text{ h}^{-1}$ a concentraciones de $6 \text{ } \mu\text{M}$.

Por último, se estudió la degradación de la fibra después de llevar a cabo los diferentes experimentos con el pireno, observando que no hay prácticamente modificación del estado de la fibra después de los experimentos. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 4.88.

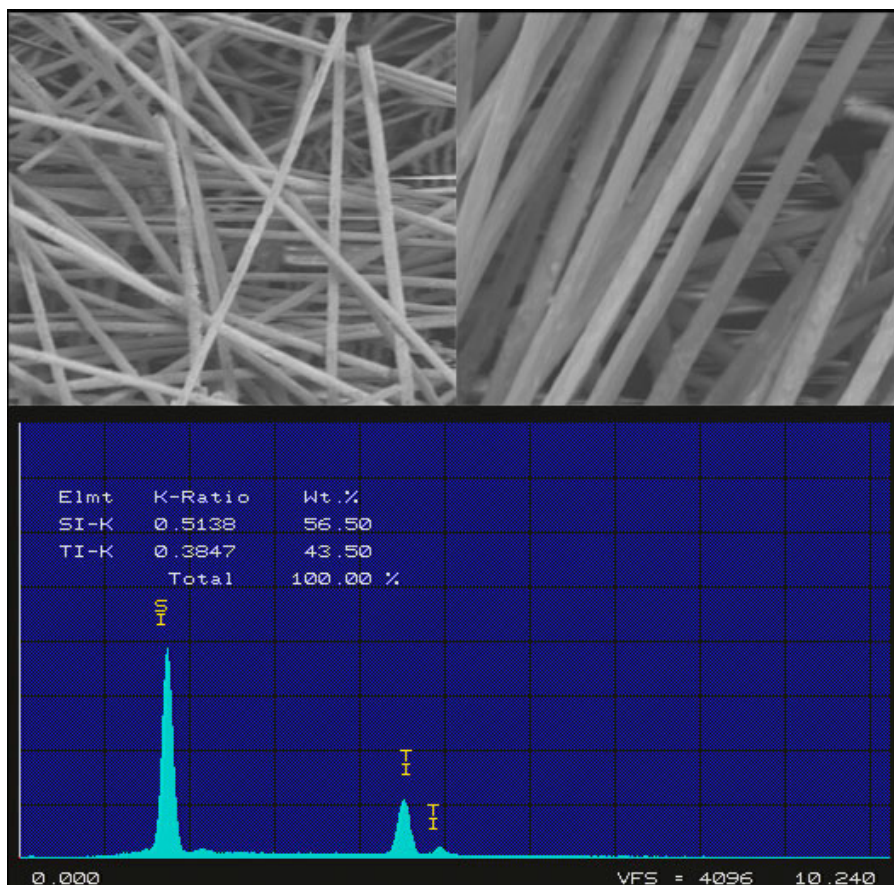


Figura 4.88. Estudio de la estabilidad de la fibra después de su uso en la degradación del pireno. Panel superior fotografía de microscopía electrónica y panel inferior análisis por EDX.

c. Degradación del bisfenol A

Para el estudio de la degradación del bisfenol A, en primer lugar se llevó a cabo el estudio del efecto fotolítico frente al efecto fotocatalítico, observando que la radiación ultravioleta por sí sola no tiene un efecto significativo sobre la degradación del bisfenol A. Un resultado semejante observaron Chen *et al.* en el año 2016, por lo que se llevó a cabo un estudio de la degradación fotocatalítica del bisfenol A a concentraciones diferentes bajo las condiciones operacionales que fueron $Q = 2000$ L/h y temperatura = 20 ± 1 °C. Estudios realizados de toxicidad en organismos invertebrados de aguas superficiales, en crustáceos ostrácodos (*Heterocypris incongruens*) muestran que este tipo de invertebrados acuáticos son sensibles al bisfenol A, cuya dosis letal para ellos varía entre los 10 y 20 miligramos por litro (0,04 mM y 0,08 mM) por lo que se eligieron estas concentraciones como referencia (IMDEA 2017).

La Figura 4.89 muestra el ajuste del modelo monoexponencial de la ecuación (16) a la fotocatalisis, siendo en este caso el valor de la constante operacional igual al producto de la constante de velocidad y de la constante de equilibrio del proceso ($k_{op} = K \cdot k$), como ya se ha expuesto a partir de la ecuación (22).

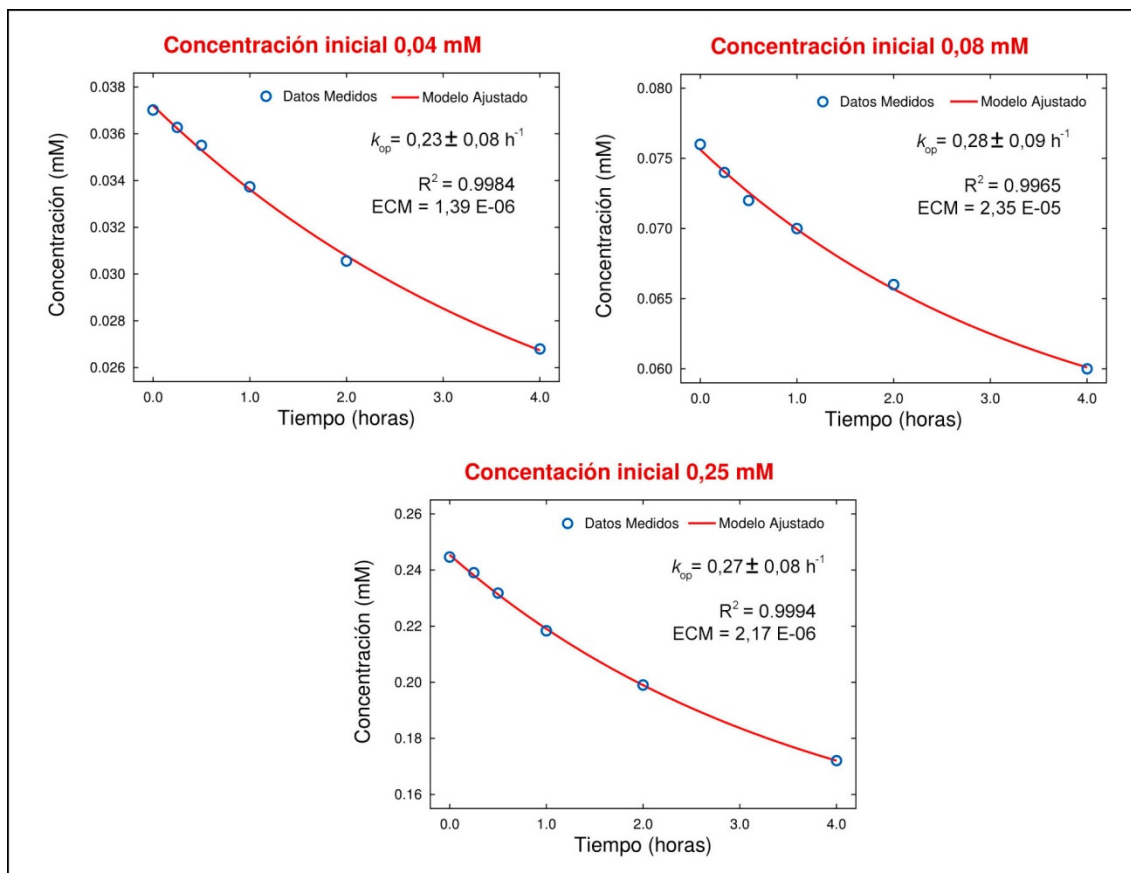


Figura 4.89. Estudio del efecto de la concentración inicial en la degradación fotocatalítica del bisfenol A en condiciones de $Q = 2000 \text{ L/h}$ y $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

La constante de velocidad operacional, al igual que en el caso del fenol y 4-clorofenol, fue muy baja y no se observó variación de la constante de velocidad con la concentración del sustrato, manteniéndose prácticamente constante a las concentraciones estudiadas. Cabría pensar que a esa concentración de sustrato, habrá mucha disponibilidad de sitios activos, siendo la transferencia de materia la etapa limitante, con lo que la velocidad de reacción no dependerá de la concentración. Este valor bajo de la constante operacional supone bajos porcentajes de eliminación del bisfenol A. Para la degradación fotocatalítica del bisfenol A no se han publicado muchas investigaciones. Sin embargo, se han publicado altos porcentajes de eliminación

de bisfenol A usando otras configuraciones a escala de laboratorio como el efecto fotofenton (Chiang *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2010).

Igualmente se realizó el estudio del estado superficial de la fibra después de realizar los experimentos con el bisfenol A, no apreciándose una modificación relevante del estado de la fibra después de los experimentos. Los resultados con las fotografías de barrido electrónico a 50 y 200 μm y del porcentaje superficial de silicio y titanio se muestran en la Figura 4.90.

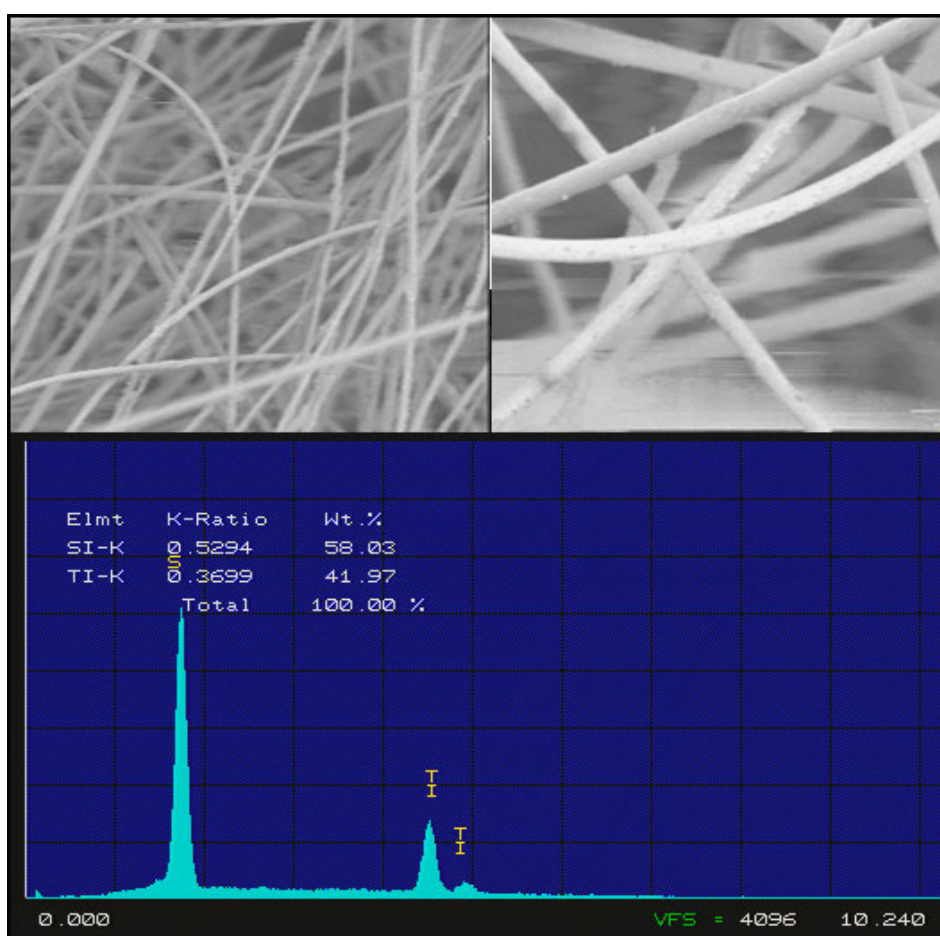


Figura 4.90. Estudio de la estabilidad de la fibra en la degradación del bisfenol A.

Panel superior fotografía de microscopía electrónica y panel inferior análisis por EDX.

Este estudio parece indicar que no hay una fuerte adsorción por parte del bisfenol A sobre la fibra, ya que está prácticamente no se modifica. Este hecho podría explicar la baja velocidad de degradación del bisfenol A, lo que hace necesario altos tiempos de tratamiento para su eliminación.

IV.5.1.8 Estudio comparativo de la degradación de los compuestos orgánicos estudiados

A partir de todos los resultados obtenidos en los apartados anteriores, se puede indicar que la fotocatalisis es más eficiente que la fotólisis, pero las bajas constantes de degradación de los compuestos indican que para alcanzar altos porcentajes de degradación es necesario un tiempo de reacción prolongado, lo cual implica que esta tecnología es sólo útil para tratar pequeños caudales. No se ha observado en este estudio una tendencia clara en la oxidación de compuestos orgánicos en términos de su estructura química y grado de sustitución, siendo los valores de degradación del mismo orden. De la misma forma se observa que el proceso es más eficaz y eficiente a bajas concentraciones de contaminante orgánico a degradar. También se ha observado que la velocidad de degradación va disminuyendo con el tiempo.

Como se observa en la Figura 4.91, el efecto fotocatalítico a $Q = 2000$ L/h y $T = 20 \pm 1$ °C es mayor en la degradación del pireno ($k_{op} = 0,72 \pm 0,05$ h⁻¹) que en la oxidación de los otros compuestos estudiados que son del mismo orden: 4-clorofenol ($k_{op} = 0,23 \pm 0,02$ h⁻¹), del fenol ($k_{op} = 0,18 \pm 0,08$ h⁻¹) y del bisfenol A ($k_{op} = 0,27 \pm 0,08$ h⁻¹). Esto puede ser debido a la baja concentración del pireno, al haber muchos sitios activos vacíos en la superficie del fotocatalizador reacciona más rápidamente.

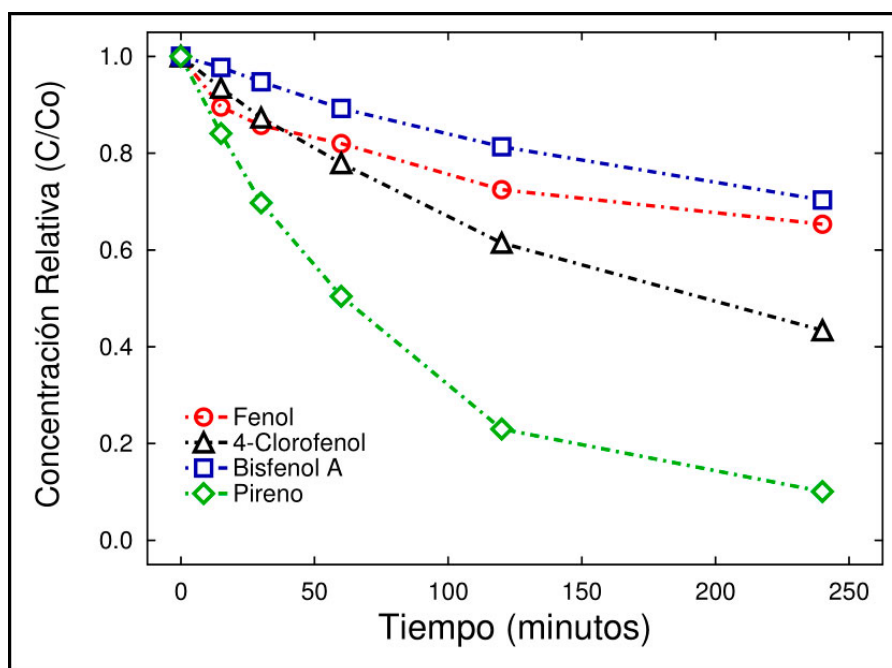


Figura 4.91. Degradación fotocatalítica de los diferentes compuestos estudiados.

Varios autores han estudiado la adsorción selectiva en combinación con la fotocatalisis para mejorar la eliminación de compuestos orgánicos en el agua. Así, Hitchman y Tian (2002) encontraron porcentajes de eliminación similares a los encontrados en este estudio en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol en películas de TiO₂ preparadas por deposición química de vapor (CVD) a tiempos de radiación comparables y concentraciones iniciales similares. Dumitriu *et al.* en el año 2000 encontraron bajas velocidades de eliminación en la fotocatalisis de fenol sobre películas de TiO₂ soportadas sobre vidrio por bombardeo iónico, similares a las encontradas en nuestro estudio. Choquette-Labbé *et al.* en 2014 también estudiaron la degradación del fenol y derivados usando nanopartículas de TiO₂ obteniendo también valores similares a los encontrados en el presente estudio.

Estos resultados respaldan la idea de que el proceso de degradación fotocatalítica de los compuestos orgánicos estudiados está fuertemente influenciado por la capacidad de adsorción del contaminante sobre la superficie de la fibra catalítica. Una explicación a los resultados obtenidos es que la reacción en fase heterogénea predomina sobre la reacción en fase homogénea. En este sentido, se produce primero la adsorción de los contaminantes (S) sobre la superficie de la fibra y al incidir la luz sobre la superficie del dióxido de titanio, se genera el par hueco-electrón (h⁺/e⁻) y forma los radicales oxhidrilo (OH•), quedando la mayoría de éstos adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador (S-OH•) (fase heterogénea) y solo una pequeña cantidad de los radicales oxhidrilo pasa a la fase acuosa [S-OH•] (fase homogénea). Así, es en la superficie de la fibra donde se produce principalmente la reacción de degradación formándose los productos (P). Cuando la concentración del contaminante es baja (S), su adsorción sobre la superficie deja una gran parte del área de catalizador libre para que la radiación ultravioleta incidente genere el par hueco-electrón (h⁺/e⁻), forme los radicales (OH•) y se lleve a cabo la degradación tanto heterogénea como homogéneamente. Pero cuando la adsorción de este contaminante (S) es muy alta, se recubre toda la superficie del fotocatalizador, evitando que la radiación ultravioleta llegue a la superficie, disminuyendo por tanto la cantidad de centros disponibles para la generación del par hueco-electrón (h⁺/e⁻) y disminuyendo la reacción fotocatalítica. Esto es

independiente de si la reacción en fase heterogénea predomina sobre la reacción en fase homogénea o no, ya que simplemente, al no generarse el par h^+/e^- no se forman los radicales $OH\cdot$ encargados de la degradación produciéndose lo que podríamos llamar una inhibición por exceso de sustrato. Este razonamiento se representa esquemáticamente en la Figura 4.92:



Figura 4.92. Explicación esquemática de la variación de la velocidad de degradación de un contaminante en función de la adsorción superficial del contaminante sobre la fibra.

Por estos motivos, en próximos trabajos se debe abordar con más profundidad el estudio de la adsorción de los contaminantes sobre la fibra fotocatalítica del reactor UBE.

IV.5.1.9 Estudio de la ecotoxicidad en la degradación de los contaminantes orgánicos

Siguiendo con el estudio de los contaminantes orgánicos, se trata en este apartado la toxicidad de los productos e intermediatos formados. Es bien conocido el hecho de que la oxidación y la degradación de ciertos contaminantes orgánicos pueden producir intermediatos que aumentan la toxicidad respecto a los compuestos iniciales (Meyer y Thurman, 1996). Puesto que las aguas tratadas vuelven a cauces receptores, se debe garantizar que el agua no contenga sustancias tóxicas o, al menos, que con el tratamiento se obtenga un agua menos tóxica que el agua sin tratar. Como se indicó anteriormente, cuando se habló de la metodología de seguimiento de los compuestos contaminantes a lo largo del tiempo de degradación, se observaba la formación de aductos en la degradación de los compuestos orgánicos. Madriz *et al.* en 2014 identificaron los aductos de oxidación del 4-clorofenol utilizando como fotocatalizador Bi_2WO_6 . Otros autores observan, además de los aductos citados, como intermediato al 4-clorocatecol en fotocatalisis homogénea con TiO_2 (Theurich *et al.*, 1996). Los intermediatos formados en la descomposición del 4-clorofenol, según Madriz *et al.* en 2014, se muestran en la Figura 4.93:

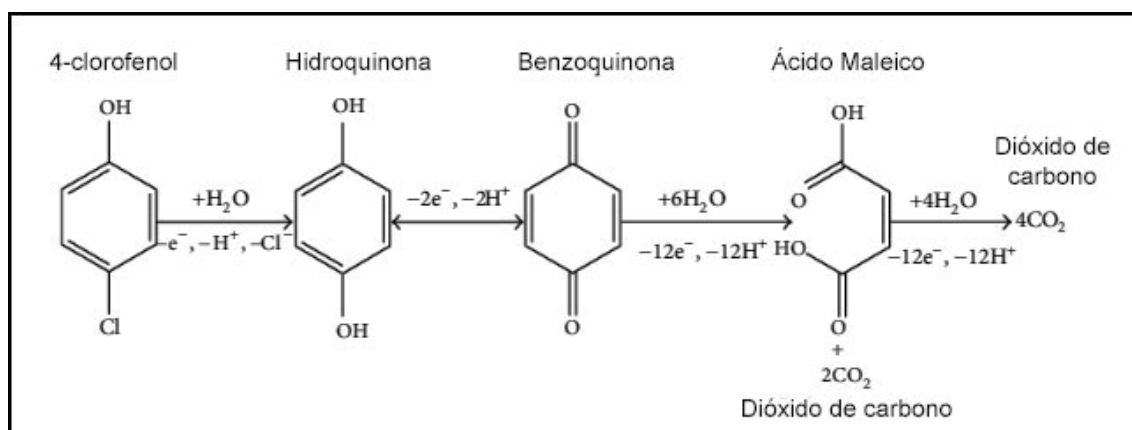


Figura 4.93. Descomposición del 4-clorofenol por fotocatalisis (Madriz *et al.*, 2014).

Igualmente otros autores observaron que los intermediatos de descomposición del fenol, utilizando diversos tipos de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio, seguían la misma línea de degradación que el 4-clorofenol, formándose los mismos aductos (Santos *et al.*, 2004; Adán Delgado, 2008).

Es importante destacar la presencia de la p-benzoquinona como intermediato a lo largo del transcurso de la reacción de degradación de distintos fenoles, lo cual es interesante desde el punto de vista medioambiental, puesto que se trata de uno de los intermediatos aromáticos más tóxicos producidos en la ruta oxidativa de los fenoles (Santos *et al.*, 2004). En este sentido, la bibliografía muestra efectos tóxicos para concentraciones de p-benzoquinona a partir de 0,1 mg/L frente a los 16 mg/L observados para el fenol (Ononye *et al.*, 1986).

Por ello, una investigación interesante sería confirmar, mediante el seguimiento de la ecotoxicidad de la muestra, la prácticamente nula o muy baja formación de p-benzoquinona en la oxidación fotocatalítica de los fenoles usando la fibra fotocatalítica de TiO₂ sobre SiO₂. Debido a que la p-benzoquinona es del orden de 100 veces más tóxica que el compuesto fenólico de partida, una disminución de la ecotoxicidad de la muestra puede indicar que el equilibrio hidroquinona/p-benzoquinona está prácticamente desplazado hacia la mineralización total a CO₂ y H₂O, previo paso por la formación de distintos ácidos carboxílicos de cadena corta, durante la oxidación total de los compuestos fenólicos.

Los estudios de ecotoxicidad permiten analizar los efectos tóxicos, tanto físicos como químicos, sobre los seres vivos, especialmente en poblaciones y comunidades dentro de los ecosistemas. La forma de obtener información del efecto de estas sustancias tóxicas sobre el medio ambiente y los ecosistemas es poder comprobar el impacto producido sobre un ser vivo. Para que ese ser vivo pueda ser considerado un buen candidato para actuar como biosensor de impacto ambiental, tiene que tener gran sensibilidad frente a una amplia variedad de sustancias tóxicas y tiene que producirse la inhibición de alguna propiedad vital del ser vivo, de manera proporcional al efecto de la sustancia tóxica sobre el propio ser vivo, de modo que a mayor efecto tóxico mayor inhibición.

En el presente trabajo, todos los ensayos de evaluación de ecotoxicidad aguda se realizaron midiendo la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri*. Se llevaron a cabo al pH propio de la disolución acuosa de la muestra y según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 11348-3:2009: "Calidad del agua.

Determinación del efecto inhibitor de muestras de agua sobre la luminiscencia de *Vibrio fischeri* (ensayo de bacterias luminiscentes). Parte 3: Método utilizando bacterias liofilizadas. (ISO 11348-3:2007)".

Se determina el valor de la EC₅₀ o concentración efectiva media que es el valor de dilución en tanto por ciento, para el cual se produce una inhibición del 50 % de la luminiscencia de las bacterias *Vibrio fischeri*, expresando los medidas en unidades equitox. El valor de la EC₅₀ es inversamente proporcional a la ecotoxicidad, es decir, cuanto menor sea el valor de EC₅₀, mayor es la ecotoxicidad de la muestra, mientras que el valor en equitox es directamente proporcional a la ecotoxicidad. Es decir, cuanto mayor es el valor en equitox mayor es la ecotoxicidad de la muestra, por lo que tradicionalmente se expresa la ecotoxicidad en estas unidades de referencia. La relación entre el equitox y la concentración efectiva media viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{equitox} = \frac{1}{EC_{50}} \cdot 100 \quad (46)$$

Siendo EC₅₀, la concentración efectiva media.

Para evaluar la ecotoxicidad, se tomaron muestras a tiempo cero (ecotoxicidad inicial) y a distintos tiempos de reacción y al tiempo final transcurrido en la degradación de los compuestos orgánicos estudiados (ecotoxicidad final). En la Figura 4.94 se expone a modo de ejemplo el cálculo de la EC₅₀ para 2 experimentos con bisfenol A, mostrándose en la parte izquierda de la figura, la disminución de la bioluminiscencia bacteriana (*Vibrio fischeri*) en función de la concentración de muestra tóxica expresada en % de dilución, y en la parte derecha de la figura se representa el cálculo del valor de la EC₅₀ y de los equitox, de acuerdo al procedimiento establecido en la norma UNE-EN ISO 11348-3:2009.

De igual forma, en la Tabla 4.19 se muestran los valores obtenidos de EC₅₀ y equitox en este análisis para los contaminantes degradados y los productos de degradación del reactivo a tiempo t.

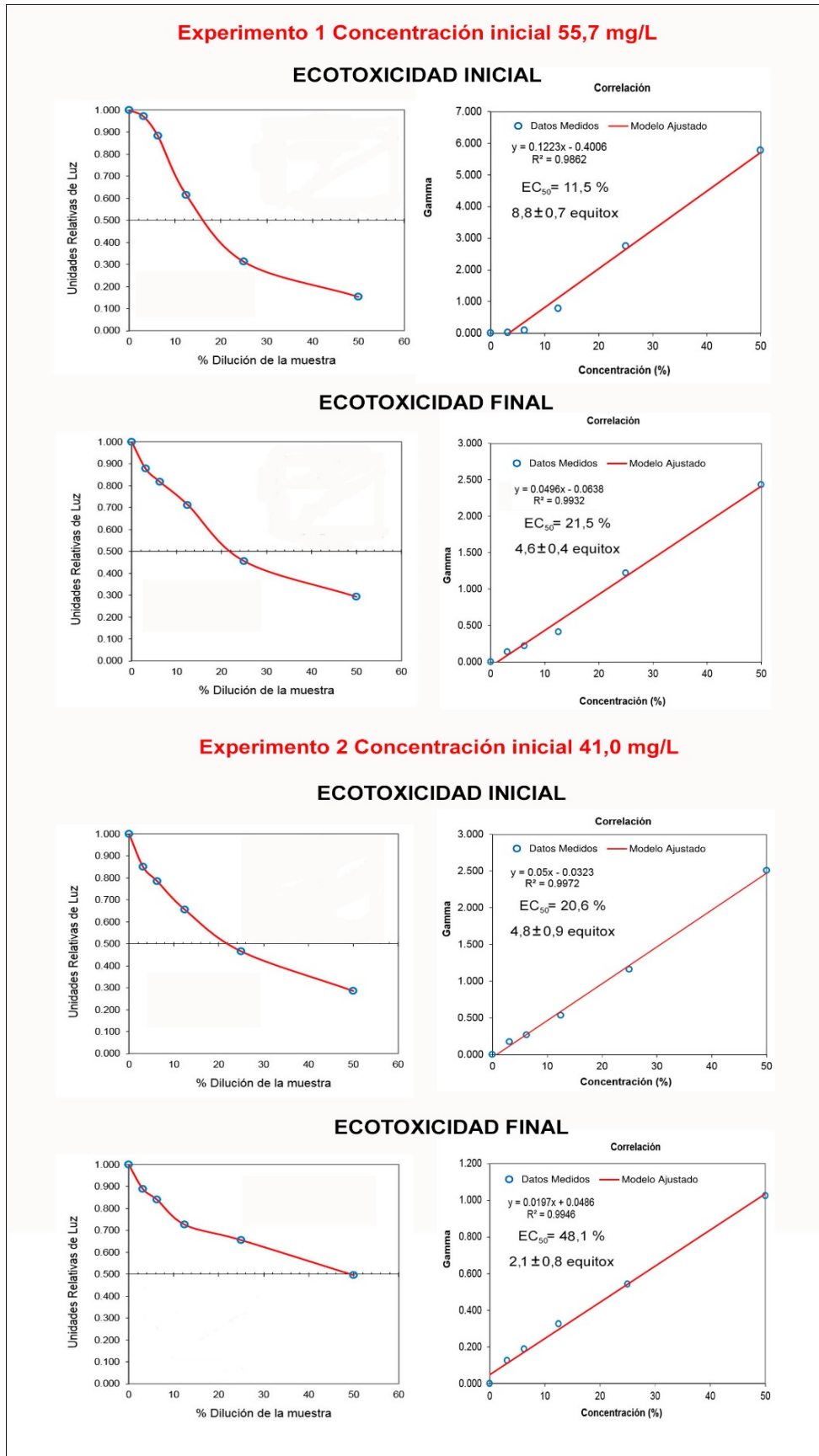


Figura 4.94. Ecotoxicidad inicial y final en la degradación del bisfenol A

Tabla 4.19. Valores de ecotoxicidad en función del tiempo de degradación de los 4 compuestos orgánicos estudiados.

Compuesto orgánico	Concentración (mg/L)	pH	EC ₅₀ (%)	Equitox	Descenso toxicidad
Fenol inicial	92,7	7,3	10,2	9,8 ± 0,4	
Fenol final (3 h.)	86,4	7,2	10,6	9,4 ± 0,3	4,1 %
Fenol inicial	131,2	7,5	3,85	26 ± 3	-
Fenol final (27 h.)	66,5	6,8	5,26	19 ± 2	26,9 %
4-clorofenol inicial	85,2	7,1	0,47	211 ± 18	-
4-clorofenol (3 h.)	44,2	6,4	1,32	76 ± 8	64,0 %
4-clorofenol (24 h.)	8,1	4,1	2,1	48 ± 3	77,3 %
Pireno inicial	1,3	6,5	No ecotóxico		-
Pireno (24 h.)	0,05	7,7	No ecotóxico		0 %
Bisfenol A inicial	55,85	5,2	11,4	8,8 ± 0,7	-
Bisfenol A (4 h.)	37,3	5,8	21,5	4,6 ± 0,4	47,7 %
Bisfenol A inicial	41,0	5,3	20,6	4,8 ± 0,9	-
Bisfenol A (4 h.)	27,5	5,8	48,1	2,1 ± 0,8	56,2%
Bisfenol A inicial	17,3	5,5	40,9	2,4 ± 0,2	-
Bisfenol A (4 h.)	12,4	5,9	90,5*	1,1 ± 0,1*	54,2 %
Bisfenol A inicial	8,5	5,6	No ecotóxico		-
Bisfenol A (4 h.)	6,4	6,1	No ecotóxico		0 %

*Obtenido por extrapolación

Como puede observarse en la tabla, todos los compuestos estudiados, excepto el pireno, debido a su baja concentración, son ecotóxicos, siendo el 4-clorofenol el compuesto más ecotóxico. Los productos de degradación de los contaminantes son menos ecotóxicos que los propios contaminantes, por lo que la fotocatalisis mejora la ecotoxicidad de la muestra. La disminución de la ecotoxicidad es mayor en el 4-clorofenol que en el resto de contaminantes ensayados, observándose que la disminución brusca de la ecotoxicidad se produce en las primeras horas de degradación. En el Bisfenol A, se observa que la disminución de la ecotoxicidad se mantiene independientemente de la concentración inicial, en concordancia con la observación previa que su velocidad de degradación era independiente de la concentración.

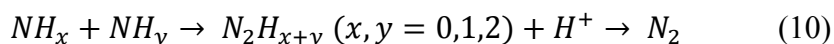
IV.5.2. Estudio cinético de la eliminación de Amonio

Como se indicó en la Introducción de esta Tesis Doctoral, algunos autores han estudiado las reacciones de degradación del amonio utilizando disoluciones fotocatalizadoras de TiO₂ en fase homogénea. Estos autores indican que se generan iones hidroxilo a partir de la descomposición del agua, lo que facilita la oxidación del amoníaco a nitrógeno gas o bien a nitrato dependiendo del mecanismo seguido (Gerischer y Mauerer, 1970; Murgia *et al.*, 2005).

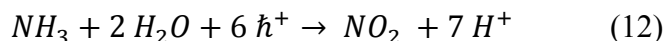
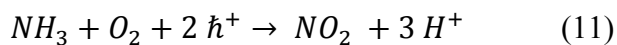
A pH básicos, se favorece la formación de nitrógeno gas (Ecuaciones 9, 10):



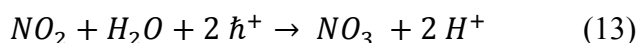
Parte de especies intermedias reaccionan entre sí en presencia de protones para formar igualmente nitrógeno gas:



Por otro lado, parte de las especies de amoniaco se oxidan hasta nitrito, bien por la reacción del oxígeno con dos huecos creados en la superficie del fotocatalizador o bien con las moléculas del disolvente (Murgia *et al.*, 2005):



Los nitritos, a su vez, se oxidan hasta nitratos:



El que se favorezca la formación de un producto u otro dependerá de las características del medio, del pH y de la concentración de oxígeno, favoreciéndose a pH muy básicos

o/y en ausencia de oxígeno la descomposición del nitrógeno amoniacal hasta nitrógeno gaseoso (Lee *et al.*, 2002).

Otros autores como Serewicz and Noyes en 1959 observaron que se produce fotólisis del amonio en presencia de óxidos de nitrógeno para dar lugar a nitrógeno gas, óxido nitroso y pequeñas cantidades de hidrógeno, de acuerdo al siguiente mecanismo:



A fin de estudiar las condiciones óptimas para la degradación del amonio, así como la contribución de estos dos procesos fotocatalítico y fotoquímico, se realizaron una serie de estudios que se exponen a continuación.

En primer lugar, se procedió a estudiar las condiciones óptimas de eliminación del amonio en el fotocatalizador UBE por fotocatalisis heterogénea. Es conocido por publicaciones previas que hay un fuerte efecto del pH y de la intensidad de la lámpara en la eliminación de amonio. (Shavisi *et al.*, 2014).

Un parámetro de gran importancia para la eliminación del amonio es el pH, ya que las reacciones fotocatalíticas tienen lugar sobre la superficie del fotocatalizador y éste se ve fuertemente influenciado por la carga superficial, que es diferente bajo condiciones ácidas o alcalinas. Así la superficie del fotocatalizador puede encontrarse protonada o desprotonada en función del pH, por lo que estará positivamente cargada en medio ácido y negativamente cargada en medio básico. Los iones amonio son muy estables en disolución por lo que su oxidación y eliminación dependerán de su forma iónica en el medio. El amoniaco en forma catiónica (NH_4^+) se verá favorecido cuando el catalizador este cargado negativamente a pH alcalino, ya que se verá atraído electrostáticamente hacia su superficie. Por otro lado, la concentración de iones H^+ también disminuirá con el aumento del pH, lo que disminuirá la competencia con el NH_4^+ por los sitios de intercambio, favoreciendo así el rendimiento de eliminación de amonio. (Altomare *et al.*, 2012).

Otro parámetro operacional importante es la intensidad de la radiación ultravioleta UV-C, por ello los experimentos de degradación se llevaron a cabo con dos lámparas diferentes, ya que la velocidad de activación fotocatalítica, la formación del par hueco-electrón, está fuertemente influenciado por la intensidad de la luz radiante UV-C (Cassano and Alfano, 2000). Se han utilizado dos lámparas, una lámpara de 40 W de potencia (Philips TUV 36T5 HE 4P SE UNP/32) que emiten 15 W de radiación ultravioleta UV-C y lámparas de 75 W de potencia (Philips TUV 36T5 HO 4P SE UNP/32) que emiten 25 W de radiación ultravioleta UV-C, ambas con un máximo de longitud de onda de 253,7 nm.

IV.5.2.1 Estudio del comportamiento fotocatalítico de la eliminación de amonio a diferentes pHs e intensidades de la lámpara de radiación UVC

De acuerdo al procedimiento establecido, descrito en el apartado de Materiales y Métodos, se emplean, por experimento volúmenes de 50 L de agua sintética con concentraciones cercanas a los 200 mg/L de amonio en el tanque de alimentación del reactor UV. A continuación, se acciona la bomba, ajustando el flujo a 1000 L/h, manteniendo una temperatura constante a 20 ± 1 °C y ajustándose finalmente el pH con NaOH al 8 % durante 7 a 8 horas. Los experimentos se llevaron a cabo con las dos lámparas diferentes a tres pHs distintos 7,0, 9,0 y 11,0. Para cada muestra se midió, además de la temperatura y el pH, la conductividad, el oxígeno disuelto, la concentración de amonio, nitrito y nitrato.

En la Figura 4.95 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones de amonio y nitrato medidos a diferentes tiempos de reacción. También se muestra por diferencia, mediante un balance de masas, la concentración de nitrógeno gas desprendido. Conviene hacer notar que la concentración de nitrito medida en los diferentes experimentos siempre fue del orden de 100 veces menor que la concentración de nitrato, por lo que se considera que el nitrito es una especie intermedia muy inestable que rápidamente se transforma en nitrato o nitrógeno gas, por lo que no se ha considerado, ni representado, la concentración de nitrito a efectos cinéticos. Las curvas

representadas son simplemente curvas de interpolación, pero no corresponden a ajustes de regresión no lineal, que se realizan más adelante para el amonio.

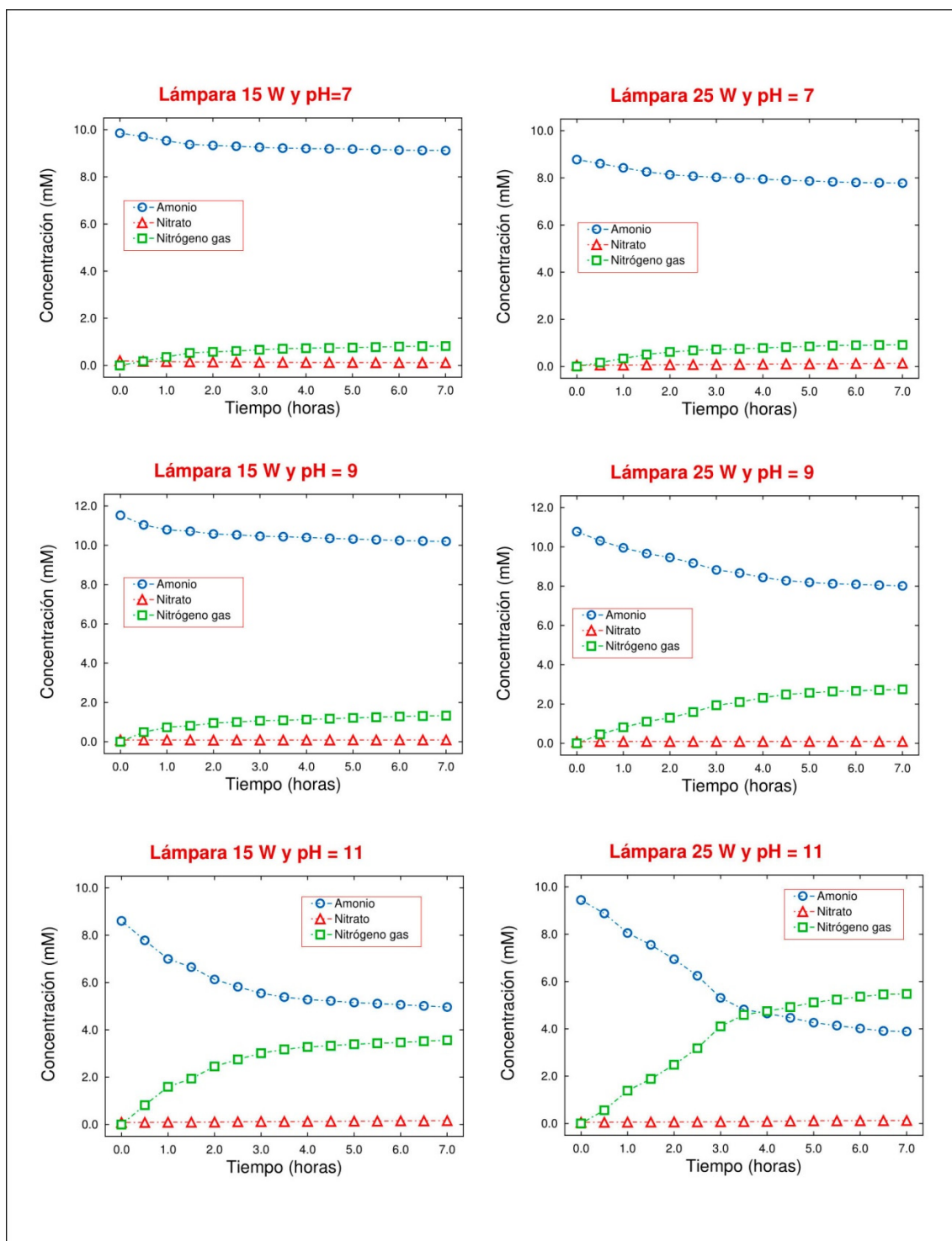


Figura 4.95. Eliminación del amonio a dos intensidades de radiación y a diferentes pHs a $Q = 1000 \text{ L/h}$ y temperatura $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Otro parámetro que tiene influencia en la degradación de un compuesto es la concentración de oxígeno disuelto en el medio de reacción. Algunos autores indican que cuando aumenta la concentración de oxígeno disuelto aumenta la concentración de nitrito y nitrato en la disolución (Altomare *et al.*, 2012; Murgia *et al.*, 2005). En los experimentos llevados a cabo en este trabajo, no se ha introducido oxígeno en la disolución, salvo la oxigenación que pueda darse como consecuencia de la recirculación de la muestra en el circuito del reactor. Una medida de la concentración de oxígeno disuelto por este efecto de recirculación de la muestra ha puesto de manifiesto que no hay modificaciones notables en la concentración de oxígeno disuelto durante el tiempo de degradación del amonio, como se muestra en la Figura 4.96:

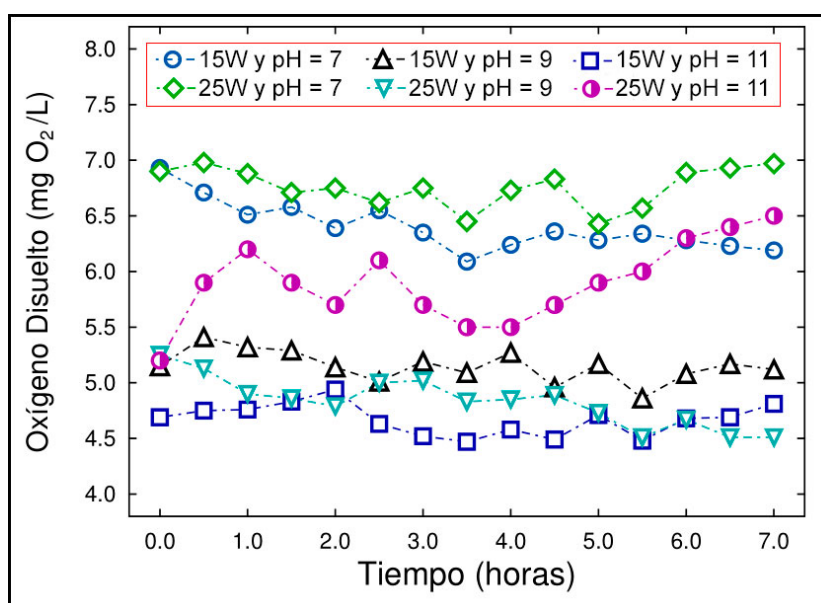


Figura 4.96. Variación del oxígeno disuelto durante el tiempo de reacción en la degradación del amonio.

La conductividad, en cambio, aumenta con el transcurso del tiempo en los experimentos de degradación del amonio, observándose que la diferencia entre la conductividad inicial (tiempo cero) y la final (tiempo 7 horas) es mayor cuanto mayor es el pH y la intensidad de la lámpara, indicando así que se forman más especies intermedias de tipo iónico cuando aumenta la intensidad de la lámpara y el pH. Estas diferencias fueron: Lámpara 15 W y pH 7 (126 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Lámpara 15 W y pH 9 (135 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Lámpara 15 W y pH 11 (440 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Lámpara 25 W y pH 7,0 (135 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Lámpara 25 W y pH

9,0 (164 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y Lámpara 25 W y pH 11,0 (461 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En la Figura 4.97 se pueden observar estos resultados.

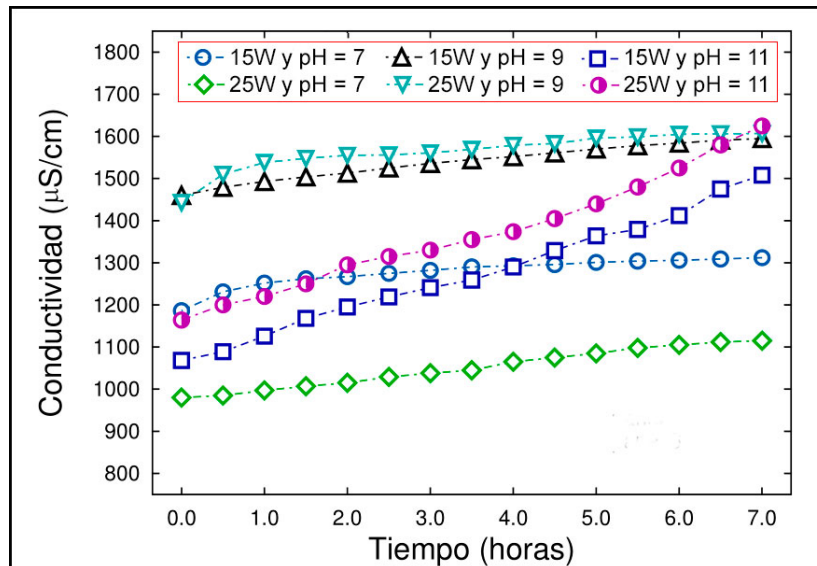


Figura 4.97. Variación de la conductividad con el tiempo en la eliminación del amonio a dos intensidades de radiación y a diferentes pHs.

Como ya se ha expuesto anteriormente, el porcentaje de eliminación del amonio es función de la intensidad de la lámpara y el pH. Estos resultados, representado en la Figura 4.98, indican que a pH 11,0 e intensidades de la lámpara de 25 W, el grado de eliminación del amonio es más elevado que a pHs inferiores

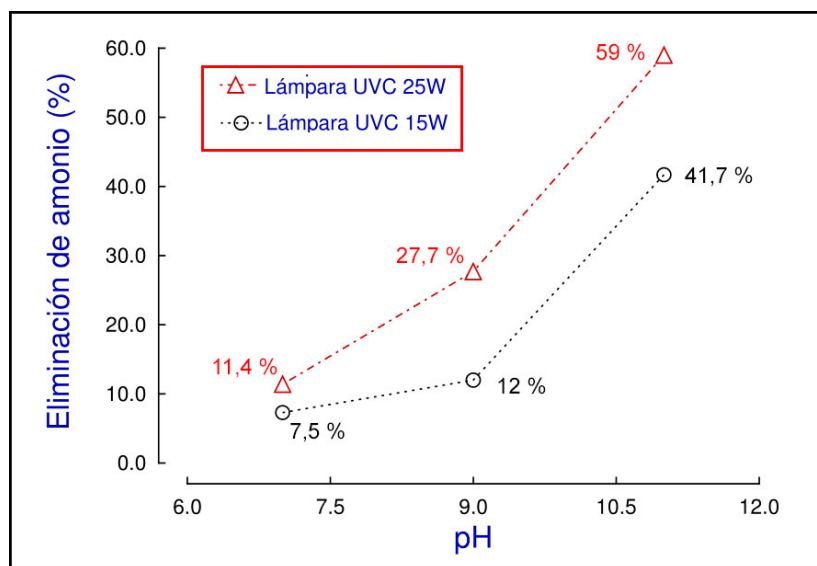


Figura 4.98. Eliminación del amonio a diferentes pHs e intensidades de la lámpara.

Este hecho es consistente con lo observado por otros autores como Altomare *et al.* en 2012 y Shavisi *et al.* en 2014 para procesos de fotocatalisis homogénea. Además, estos autores observaron que, a pH mayores de 11, se produce una disminución del rendimiento en la degradación del amonio, seguramente debido a una atracción más débil entre el ión amonio y la superficie del catalizador (Shavisi *et al.*, 2014). Asimismo, como se indicó en el apartado IV.5.1.6 “Estudio de estabilidad de la fibra fotocatalítica frente a ácidos, bases y peróxidos”, la fibra a pHs mayores de 11,0 se deteriora perdiendo masa, en forma de silicio principalmente, por lo que en este trabajo no se realizan estudios de degradación del amonio a pHs superiores a 11,0.

De acuerdo a las condiciones óptimas encontradas en los estudios ya comentados, se realizaron 3 experimentos con concentraciones iniciales similares (concentraciones próximas a los 200 mg/L de amonio, pH = 11,0, lámpara de 25 W UV-C y T = 20 ± 1 °C) y con tratamientos distintos para estudiar la influencia del efecto de la luz ultravioleta (efecto fotolítico) y el efecto del *stripping* en el rendimiento de la eliminación del amonio mediante la fotocatalisis. Denominaremos efecto de *stripping* o desgasificado al procedimiento físico mediante el cual un componente volátil, el amonio, es separado del seno de la disolución acuosa, mediante la acción de un elemento inductor como puede ser, en nuestro estudio, la aireación producida por la agitación de la disolución en el tanque de mezcla como consecuencia de la recirculación de la muestra. Este hecho producirá una disminución de la concentración de amonio en el seno de la disolución como consecuencia del paso, por volatilización, del amonio disuelto al aire.

En este sentido, se realizaron un primer experimento con lámpara y fotocatalizador (efecto fotocatalítico), un segundo experimento con la lámpara apagada y con fotocatalizador (efecto de *stripping*) y un último experimento sin fotocatalizador pero con la lámpara encendida (efecto fotolítico), con el fin de observar los distintos efectos en la degradación del amonio. En la Figura 4.99 se representa el tanto por ciento de degradación en función del tiempo de reacción en cada uno de los tres experimentos efectuados.

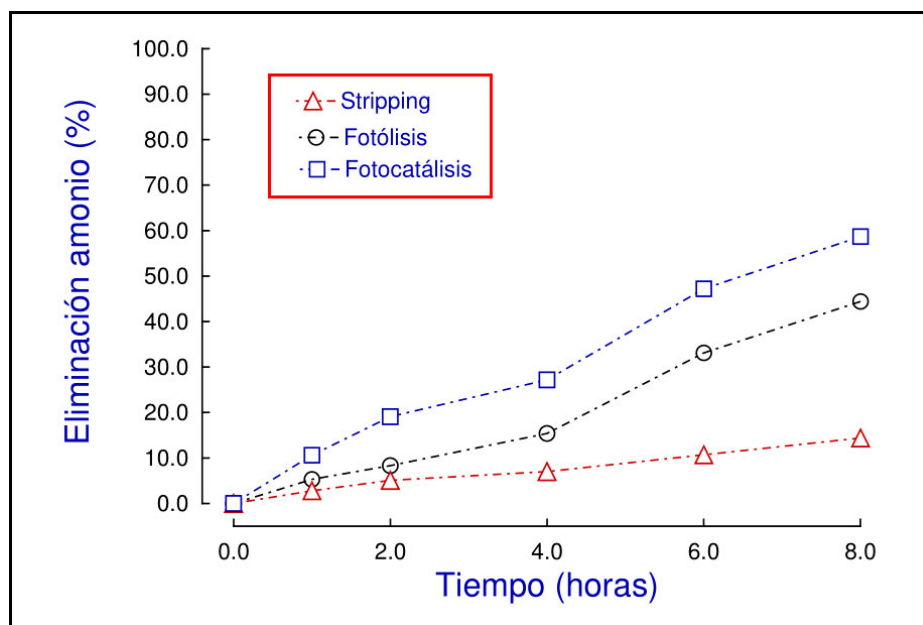


Figura 4.99. Eliminación del amonio por diferentes tratamientos de fotólisis, fotocatalisis y stripping en función del tiempo a pH = 11, lámpara de 25 W UV-C y T = 20 ± 1 °C.

Como se observa, la mayor eficacia es mediante fotocatalisis (59,7 %) pero también se observa una eliminación alta por luz ultravioleta (44,1 %), que puede estar provocada por las reacciones fotoquímicas con los óxidos de nitrógeno formados durante la recirculación con el amonio en presencia de luz ultravioleta de acuerdo al mecanismo propuesto por Serewicz y Noyes en 1959. Igualmente, es significativo el efecto de eliminación de nitrógeno por *stripping* (14,4 %), lo que sugiere, como se ha indicado, que parte del amoníaco puede perderse de la disolución por volatilización y/o adsorción en la superficie del catalizador, sin olvidar el hecho de que el amoníaco puede oxidarse a óxidos de nitrógeno debido a la agitación y aireación de la mezcla durante la recirculación de la disolución.

Siguiendo la misma sistemática que cuando se estudió la degradación de los compuestos orgánicos (IV.5.1. Eliminación de Compuestos Orgánicos) y considerando que el efecto de *stripping* es muy similar en todos los experimentos realizados, se puede considerar que la eliminación del amonio se realizaría mediante reacciones competitivas o paralelas, siguiendo, como ya se ha indicado, cinéticas de orden uno. Un esquema del mecanismo propuesto a estudiar de acuerdo a las investigaciones anteriormente citadas

en la introducción a este apartado (IV.5.2. Estudio cinético de la eliminación de Amonio) se muestra en la Figura 4.100:

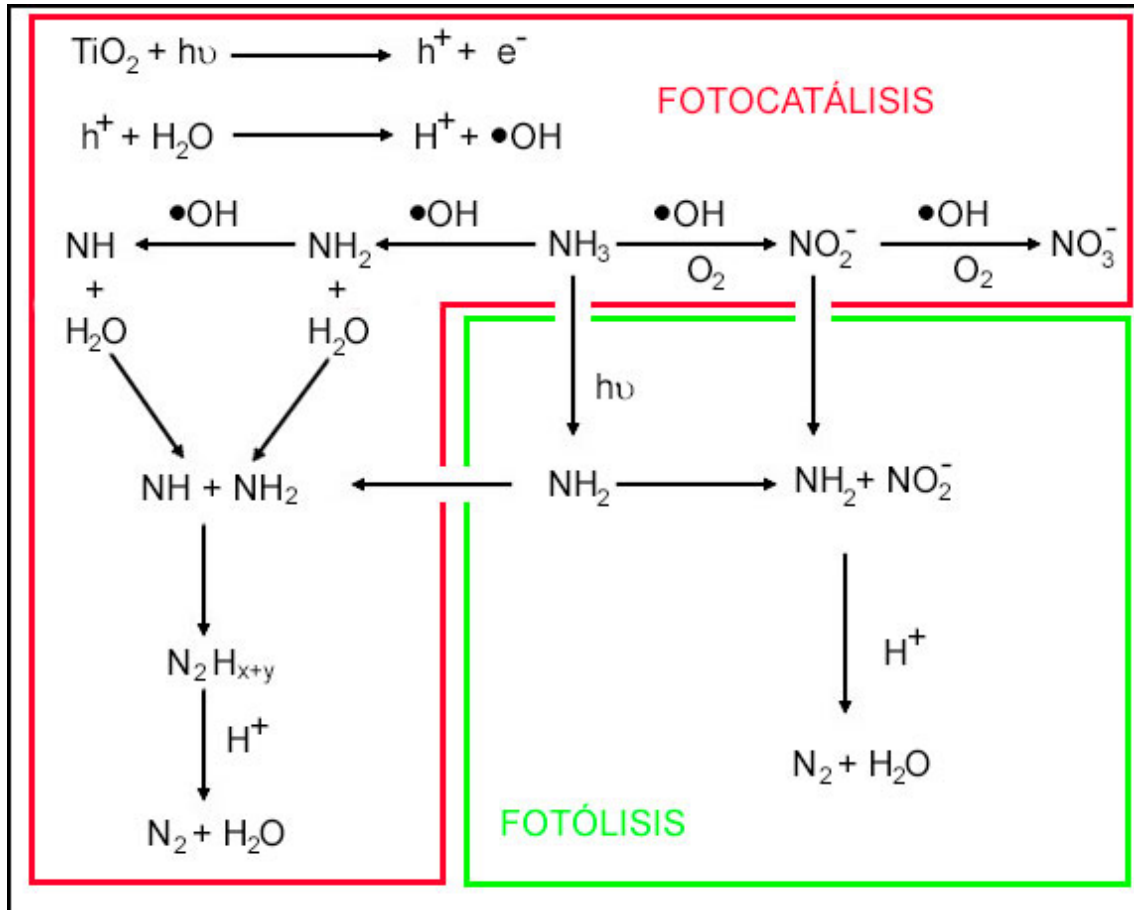


Figura 4.100. Mecanismo propuesto para la eliminación del amonio en base a investigaciones precedentes.

Expresando el modelo en forma integrada:

$$[C] = [C]_0 e^{-(k_{FC} + k_{FQ})t} \quad (39)$$

$$[C] = [C]_0 e^{-k_{op} \cdot t} \quad (40)$$

Donde k_{FC} es la constante correspondiente al proceso fotocatalítico y k_{FQ} es la constante de velocidad correspondiente al proceso fotolítico, siendo la constante operacional k_{op} igual a la suma de ambas constantes. La constante fotocatalítica (k_{FC}) sería a su vez una constante aparente que englobaría las reacciones de oxidación del amoníaco a nitrógeno gas y a nitrato dependiendo de un mecanismo de reacción difícil de elucidar.

Se ajustaron los resultados a un modelo monoexponencial (ecuación 39) con disminución hasta una línea base ($y = a e^{-bx} + C$, siendo “a” la concentración inicial, “b” la constante de velocidad operacional y C el valor de saturación), modelo propuesto por Murgia *et al.* en 2005. Como puede observarse en la Figura 4.101 para el caso del amonio, la degradación no parece tender al cero, es decir eliminación total del compuesto, sino a un valor asintótico de degradación (C), lo que por otra parte favorece siempre los ajustes de regresión no lineal.

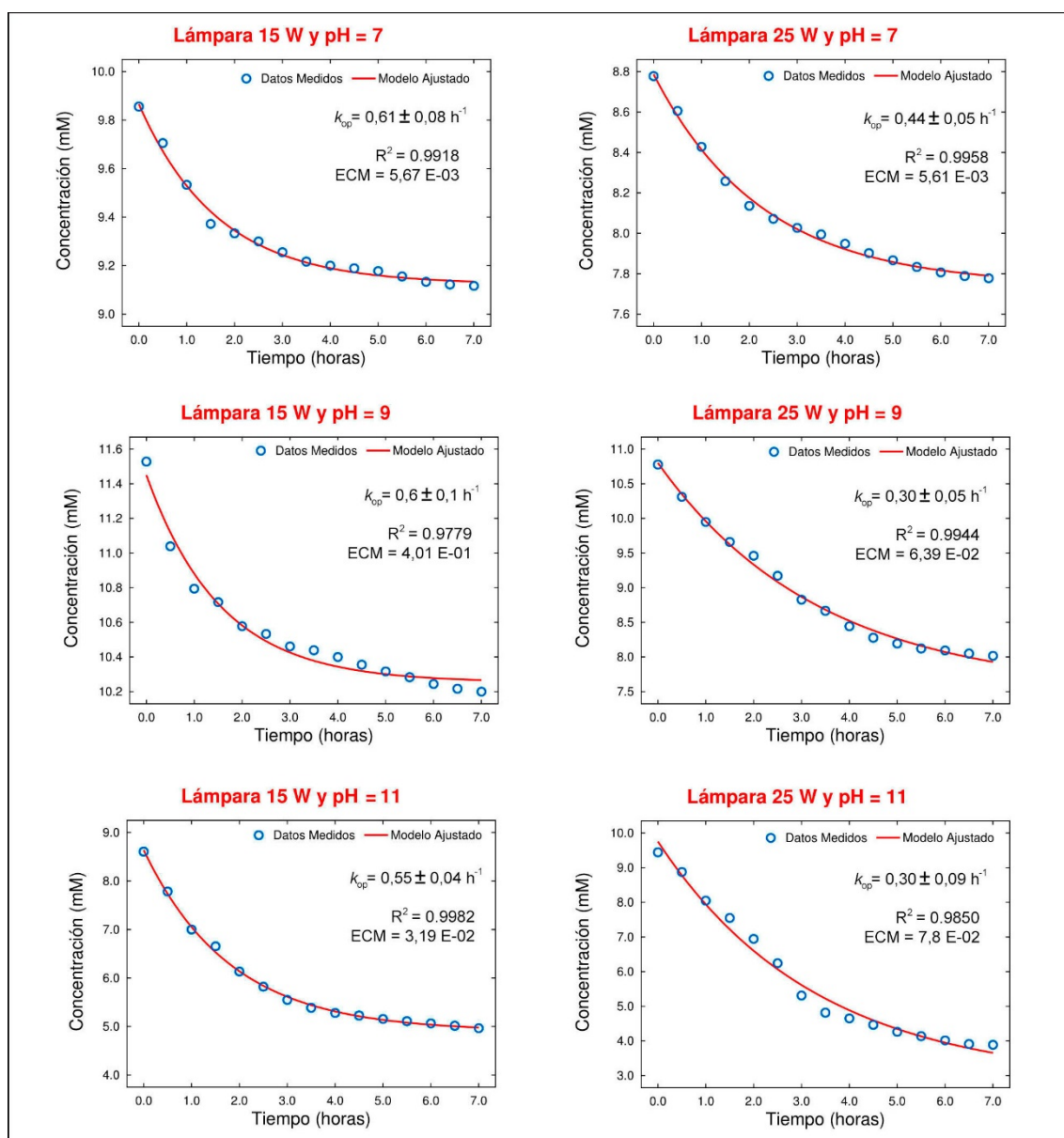


Figura 4.101. Ajuste de la degradación del amonio según el modelo de ecuaciones que para el caso de desaparición del amonio sigue una curva cinética de progreso monoexponencial a línea base a $Q = 1000$ L/h y temperatura 20 ± 1 °C

En la siguiente Tabla 4.20, se muestran las constantes de velocidad operacional (k_{op}) de las cinéticas realizadas, siguiendo una curva cinética de progreso monoexponencial a línea base.

Tabla 4.20. Constantes de velocidad operacional de la eliminación del amonio a distintos pHs e intensidades de la lámpara

	<i>k</i> operacional (h ⁻¹)		
	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
Fotocatálisis 15 W	0,61 ± 0,08	0,6 ± 0,1	0,55 ± 0,04
Fotocatálisis 25 W	0,44 ± 0,05	0,30 ± 0,05	0,30 ± 0,09

Como puede observarse en la tabla y en las gráficas, los ajustes son buenos pero no hay una concordancia entre el grado de eliminación del amonio y las constantes de velocidad operacional obtenidas a los diferentes pHs e intensidades de la lámpara, ya que la constante de velocidad operacional (k_{op}), de acuerdo a los hechos experimentales observados, debería de aumentar con el pH y la intensidad de la lámpara, pero, por alguna razón que se analiza a continuación, este hecho no se produce.

Así, de los resultados obtenidos podría pensarse que en la eliminación del amonio puede haber especies intermedias formadas que participen en otros tipos de reacciones y/o las diferentes especies que intervienen en el mecanismo de reacción estén involucradas en diferentes reacciones en la superficie del reactor, adsorbiéndose y saturando la superficie del mismo (valor asintótico). En ese sentido, también cabría pensar que no es el amonio la especie que se adsorbe, sino especies intermedias que explicarían por qué los valores de eliminación tienden a un valor asintótico y la velocidad de degradación no aumenta, según el ajuste efectuado, con el valor del pH y la intensidad de la lámpara, como cabría esperar.

Por un lado, el aumento de la eliminación del amonio tiene un fuerte efecto sobre la especie amoniaco (NH_3) pero no tanto sobre el ion amonio (NH_4^+), lo cual podría indicar que tienen diferente comportamiento ambas especies en la superficie del catalizador como postulaban algunos autores (Shavisi *et al.*, 2014). Por otro lado, el aumento de la conductividad y la baja formación del nitrito parece indicar que esta especie se forma y se descompone rápidamente. El nitrito puede participar tanto en la oxidación fotocatalítica del nitrito a nitrato, como en la descomposición de las especies intermedias del amonio (NH_x) en nitrógeno gas, de acuerdo al mecanismo fotolítico propuesto por Serewicz y Noyes en 1959. Por último, indicar que de acuerdo al balance de masas, llevado a cabo, se observa que la formación de nitrógeno gas siempre llega a un máximo, es decir se produce la saturación de la superficie del fotocatalizador, que puede ser debido, como se ha indicado, a especies intermedias que saturan los centros activos de la superficie de la fibra, provocando una disminución de la velocidad por saturación que se corresponde con los valores de las constantes de velocidad operacional mostrados en la Tabla 4.20.

Es interesante indicar que también se procedió al ajuste (no mostrado) de los datos experimentales según el modelo de ecuaciones para el caso de desaparición del amonio siguiendo una curva cinética de progreso monoexponencial con tendencia a cero (ecuación 40), es decir eliminación total del amonio. Sin embargo, en este caso los resultados muestran un mal ajuste de este modelo a los datos experimentales, salvo el caso de mayor extensión de la reacción que es a $\text{pH} = 11,0$ e intensidad de la lámpara de 25 W UV-C, que da un buen ajuste, lo cual indicaría que este fenómeno de inhibición de la reacción por adsorción de especies sobre la superficie del catalizador tiene un mayor efecto cuanto más lenta es la velocidad de la reacción, es decir a $\text{pH} 7,0$ y $9,0$ e intensidad de la lámpara de 15 W UV-C

Por ello, se aborda en el siguiente apartado un estudio del mecanismo propuesto en las condiciones de eliminación de amonio más favorables ($\text{pH} = 11,0$ e Intensidad = 25 W UVC).

IV.5.2.2 Estudio de la concentración inicial en la eliminación de amonio a pH = 11,0 e intensidad de la lámpara de 25 W de radiación ultravioleta UVC. Discriminación entre modelos

Una vez estudiado en el apartado anterior el efecto del pH y la intensidad de la lámpara sobre la degradación del amonio, se procedió a un nuevo estudio de la degradación fotocatalítica a pH 11,0 y lámpara de 25 W, ya que éstas fueron las condiciones observadas para un mayor porcentaje de eliminación. Teniendo en cuenta lo ya citado en el apartado anterior acerca de la existencia de reacciones paralelas y la posibilidad de que diferentes especies químicas intervengan en los mecanismos propuestos por otros autores, en el presente apartado se describe la aproximación basada en las velocidades iniciales de la degradación del amonio variando su concentración inicial con el fin de disminuir la influencia de estas reacciones paralelas. Así, se minimizan los posibles efectos de adsorción sobre la superficie del catalizador por reactivos y especies intermedias y, además, se considera que a ese pH 11,0 el amonio se encuentra principalmente como especie amoniaco (NH_3), lo que puede aportar algo de luz sobre el mecanismo seguido en su degradación.

Se llevaron a cabo cuatro experimentos ajustando el flujo a 1000 L/h, a temperatura constante de 25 ± 1 °C y ajustando el pH de la disolución inicial de amonio periódicamente, con hidróxido sódico al 8 % a pH =11,0, utilizándose, como se ha indicado, la lámpara ultravioleta de mayor intensidad 25W UV-C. El seguimiento del amonio, pH y temperatura se realizó de acuerdo a la metodología expuesta en el capítulo de Materiales y Métodos.

Para el cálculo de las velocidades iniciales a las diferentes concentraciones de sustrato, al igual que en el estudio realizado del 4-clorofenol, se utilizó el programa “INRATE” del paquete SIMFIT. Los mejores ajustes de los datos experimentales fueron a modelos monoexponenciales y los valores de dichos ajustes se muestran en la Figura 4.102 para los diferentes experimentos realizados. La línea punteada verde marca la tangente a la curva es decir la velocidad inicial de la reacción y la línea discontinua negra indica el valor asintótico.

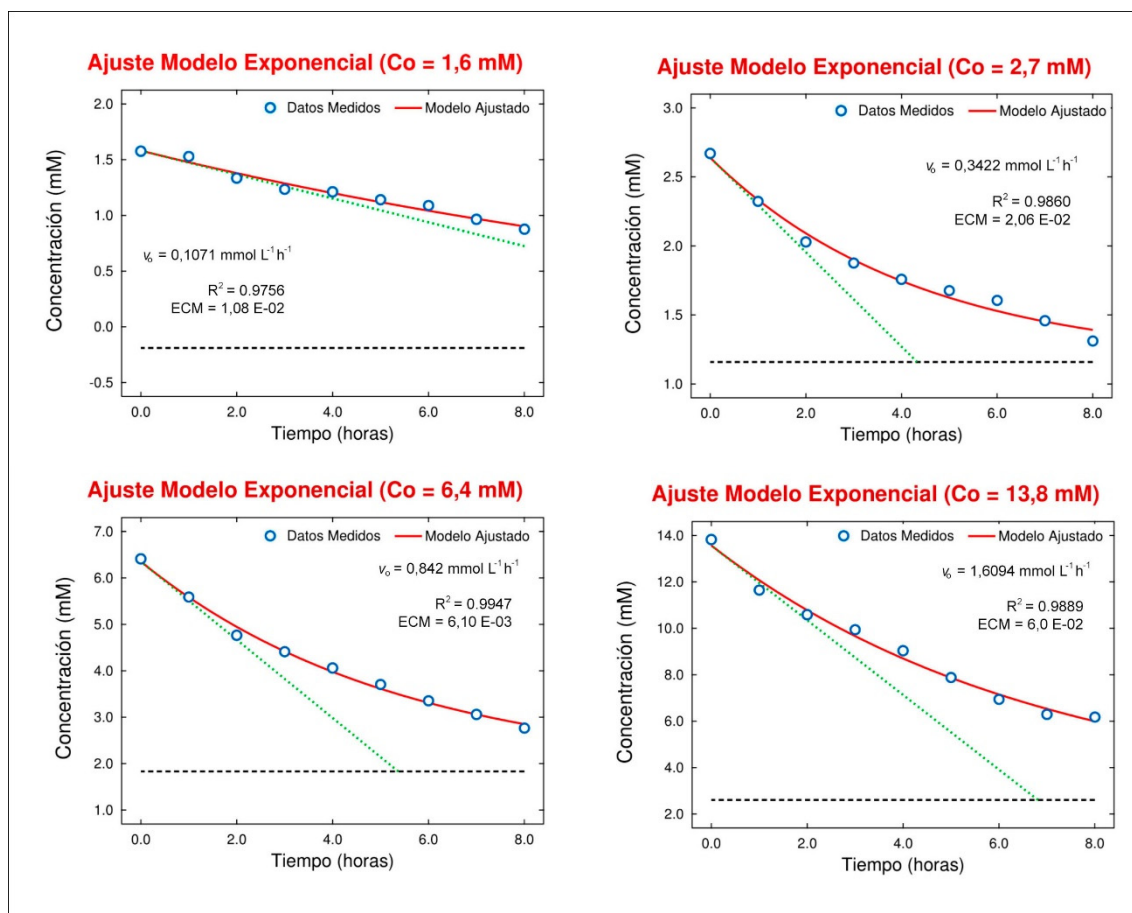


Figura 4.102. Determinación de las velocidades iniciales a distintas concentraciones iniciales en la eliminación del amonio a pH = 11,0, I = 25 W. Q = 1000 L/h y T = 25 ± 1 °C.

Diferentes autores (Shavisi *et al.*, 2014; Zendezhaban *et al.*, 2013; Murgia *et al.*, 2005) exponen que la cinética de las reacciones fotocatalíticas de eliminación del amonio sigue el modelo recomendado de Langmuir-Hinshelwood, expuesto en la ecuación diferencial (15) y explicada en el apartado de Materiales y Métodos:

$$v_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_0}{1 + K C_0} \quad (15)$$

Siendo k la constante de la reacción, K es la constante de equilibrio de adsorción del amonio en el fotocatalizador, C_0 es la concentración inicial de amonio.

Se procedió a ajustar los datos obtenidos de velocidad inicial (v_0) frente a concentración inicial de amonio a la ecuación diferencial de velocidad (15) de Langmuir-Hinshelwood. Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 4.103.

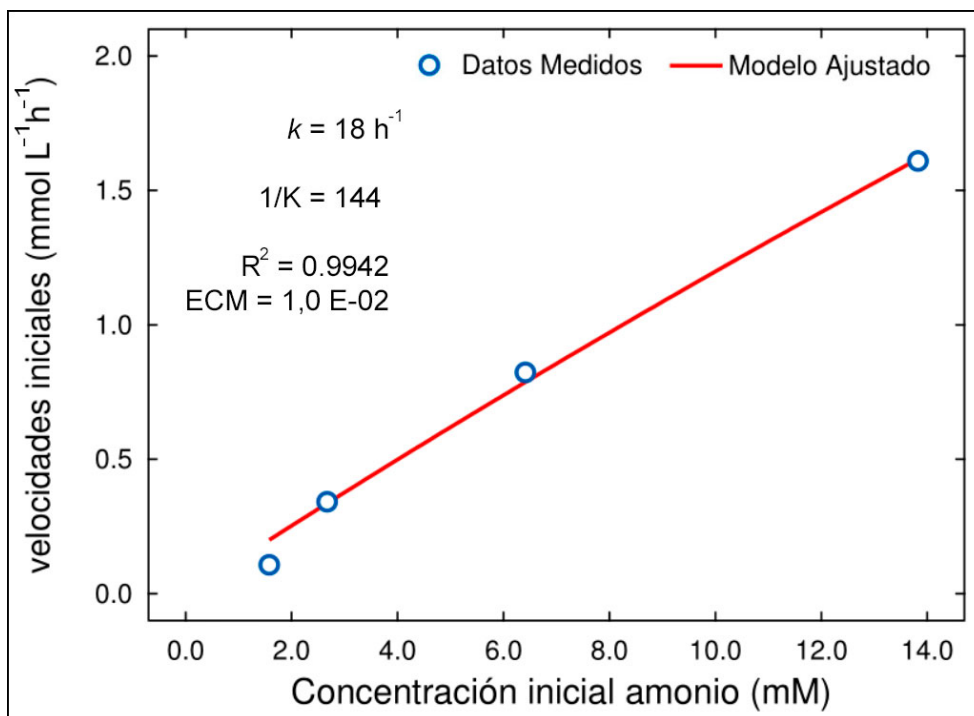


Figura 4.103. Ajuste a la ecuación diferencial de Langmuir-Hinshelwood de los datos velocidad inicial *versus* concentración inicial para la eliminación de amonio a pH = 11,0, I = 25 W, Q = 1000 L/h y T = 25 ± 1 °C.

En dicha figura se aprecia una pequeña curvatura de la curva ajustada a los puntos experimentales, lo que parece confirmar la tendencia al comportamiento que a bajas condiciones tiene la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

A partir del ajuste de la Figura 4.103, se obtuvieron los parámetros de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood que se han recogido en la Tabla 4.21. En esta tabla se muestran las estimas de la constante de velocidad (k), de la constante de equilibrio de adsorción (K) así como de la constante operacional definida como el producto de ambas constantes ($k_{op} = kK$)

Tabla 4.21. Constantes de velocidad y constante de equilibrio para la eliminación del amonio a distintas concentraciones iniciales.

	k (h ⁻¹)	K (mM ⁻¹)	$k_{op} = kK$ (mM ⁻¹ h ⁻¹)
pH = 11 y I = 25 W	18	0,0069	0,13

Las constantes de la Tabla 4.21 se tomaron como estimas iniciales con las que se procedió a cerrar el ajuste de la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood para cada una de las curvas globales de eliminación del amonio con el tiempo expuestas en la Figura 4.102. Este procedimiento nos ayudará a conocer la sensibilidad del ajuste al modelo a lo largo del tiempo y no sólo a tiempos iniciales, indicando de esta forma si algún tipo de interferencia ha ocurrido durante el transcurso del tiempo de reacción.

Integrando la ecuación diferencial de Langmuir-Hinshelwood, se obtiene:

$$\frac{1}{K} \ln \left(\frac{C_t}{C_o} \right) + (C_t - C_o) + kt = 0 \quad (42)$$

El ajuste al modelo de la ecuación integrada de velocidad de Langmuir-Hinshelwood se llevó a cabo mediante el programa “QNFIT” del paquete estadístico SIMFIT. A partir de los parámetros, constante de velocidad y constante de equilibrio, estimados anteriormente, se procede al ajuste por regresión no lineal bajo esas estimas (se deja al programa iterar entre horquillas simétricas lo suficientemente pequeñas como para realizar un ajuste de acuerdo a los valores obtenidos) a la ecuación (42) mediante el método de cuasi-Newton, consiguiendo de esta manera conocer la sensibilidad del ajuste del modelo a los datos medidos, a partir de estimas previamente preestablecidas.

En la Figura 4.104 se muestran los ajustes por regresión no lineal de la ecuación (42) a los puntos experimentales, así como los valores de cada uno de los parámetros, constante de velocidad (k) e inverso de la constante de equilibrio de adsorción (K), para el ajuste a la ecuación integrada de velocidad del modelo de Langmuir-Hinshelwood.

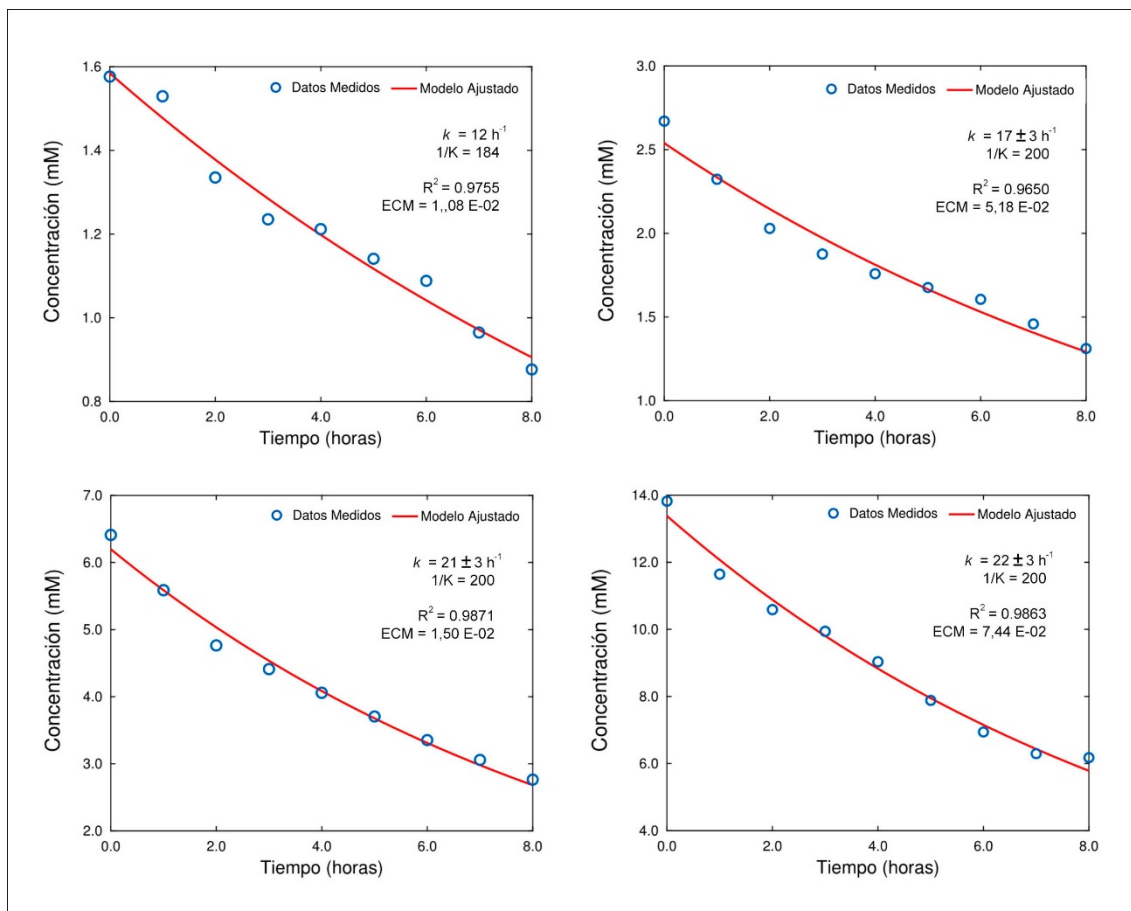


Figura 4.104. Ajuste a la ecuación integrada de velocidad de Langmuir-Hinshelwood a distintas concentraciones iniciales de los datos de eliminación de amonio a $\text{pH} = 11,0$, $I = 25 \text{ W}$, $Q = 1000 \text{ L/h}$ y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa en la figura un buen ajuste de la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood a las 4 concentraciones iniciales estudiadas. También puede observarse un ligero aumento de la constante de velocidad de la reacción en función de la concentración, mientras que el valor de la constante de equilibrio de adsorción, al ser muy pequeño, se muestra constante con la concentración.

En la siguiente Tabla 4.22, se muestran las estimas de la constante de velocidad (k), de la constante de equilibrio de adsorción (K) así como de la constante operacional definida como el producto de ambas constantes ($k_{\text{op}} = k K$) para cada concentración a la cual se ha realizado el estudio.

Tabla 4.22. Constantes de velocidad y constante de equilibrio para la eliminación del amonio a distintas concentraciones, $Q = 1000 \text{ L/h}$ y $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Concentración inicial	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (mM}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{op}} = kK \text{ (mM}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\text{)}$
$C_0 = 1,57 \text{ mM}$	12	0,0054	0,07
$C_0 = 2,67 \text{ mM}$	17 ± 3	0,0050	0,09
$C_0 = 6,41 \text{ mM}$	21 ± 3	0,0050	0,11
$C_0 = 13,82 \text{ mM}$	22 ± 3	0,0050	0,11

Bajo las condiciones estudiadas de $\text{pH} = 11,0$ e intensidad de la lámpara 25 W UVC , se observa que la constante de velocidad operacional, al igual que en el caso de los compuestos orgánicos, fue muy baja y no se observó variación importante de la constante de velocidad operacional con la concentración del sustrato, manteniéndose prácticamente constante, lo que indica una baja influencia de los fenómenos superficiales en la velocidad de reacción, en la que la etapa limitante sería la transferencia de materia a la superficie de la fibra fotocatalítica.

A modo comparativo, es interesante citar que los valores de los diferentes parámetros de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood mostrados en la Tabla 4.22 son similares a los encontradas por Murgia *et al.* en 2005, a pesar de que sus estudios se realizaron con dióxido de titanio en disoluciones acuosas. Estos autores para disoluciones acuosas con TiO_2 al $0,008 \text{ \% m/v}$ encontraron $k \text{ (h}^{-1}\text{)} = 5,9$; $K = 0,0085$ y $k_{\text{op}} \text{ (h}^{-1}\text{)} = 0,051$ y para disoluciones de TiO_2 al $0,012 \text{ \% m/v}$ encontraron $k \text{ (h}^{-1}\text{)} = 42,1$; $K = 0,0008$ y $k_{\text{op}} \text{ (h}^{-1}\text{)} = 0,033$.

Como se indicó en la introducción, la cobertura superficial Θ puede ser relacionada con la concentración del sustrato C y la constante aparente de adsorción en el equilibrio K , mediante la ecuación (14)

$$\Theta = \frac{K C}{1 + K C} \quad (14)$$

De tal manera que el valor de la cobertura superficial estará entre 0-1, ya que nos indica la relación, en tanto por uno, de los sitios ocupados frente a los sitios totales, tendiendo a cero cuando todos los sitios están libres y a uno cuando todos los sitios están ocupados. En la Tabla 4.23 se muestran los valores de la cobertura superficial para el estudio del amonio

Tabla 4.23. Valores de la cobertura superficial en función de las concentraciones iniciales de amonio.

Concentración inicial (mM)	1,57	2,67	6,41	13,82
Cobertura superficial Θ	0,008	0,013	0,032	0,07

Los valores de la cobertura superficial son muy bajos no superando, a la concentración más alta, el 10 % del recubrimiento superficial, lo que indica una baja adsorción del amonio sobre la superficie de la fibra fotocatalítica.

La constante de velocidad operacional es muy baja porque la constante de equilibrio de adsorción es muy baja, lo cual parece indicar, de acuerdo a los valores obtenidos de la cobertura superficial, poca adsorción del substrato sobre la superficie del fotocatalizador, bien porque se adsorben otras especies o intermediatos, o bien por la baja afinidad de esta especie por el centro activo, siendo en este caso la fase homogénea predominante sobre la fase heterogénea. Esta apreciación parece estar en consonancia con los altos valores de degradación observados por fotólisis (44,1 %) frente a los valores de eliminación del amonio observados por fotocátalisis (59,7 %). De igual manera, parece indicar que los intermedios de la reacción en fase homogénea reaccionan con el amonio, convirtiendo mayoritariamente a éste en nitrógeno gas, ya que la cantidad de producto formado de NO_2^- y NO_3^- es muy baja. Aun así, la fotocátalisis se muestra más eficaz en la eliminación del amonio que la fotólisis.

Cabría pensar la posibilidad de que la eliminación del amonio realmente tienda a cero, considerándose un modelo monoexponencial con tendencia a cero, pero que sean otras especies las que saturan la fibra impidiendo esta tendencia. Esta aproximación parece confirmarse por los valores tendentes a cero que se observan en las asíntotas (línea

discontinua negra) de la Figura 4.102 del estudio de velocidades iniciales. Por ello, se realiza el ajuste de las curvas de progreso de las 4 velocidades iniciales a modelos monoexponenciales con tendencia a cero. Estos ajustes se muestran en la Figura 4.105 y en la Tabla 4.24.

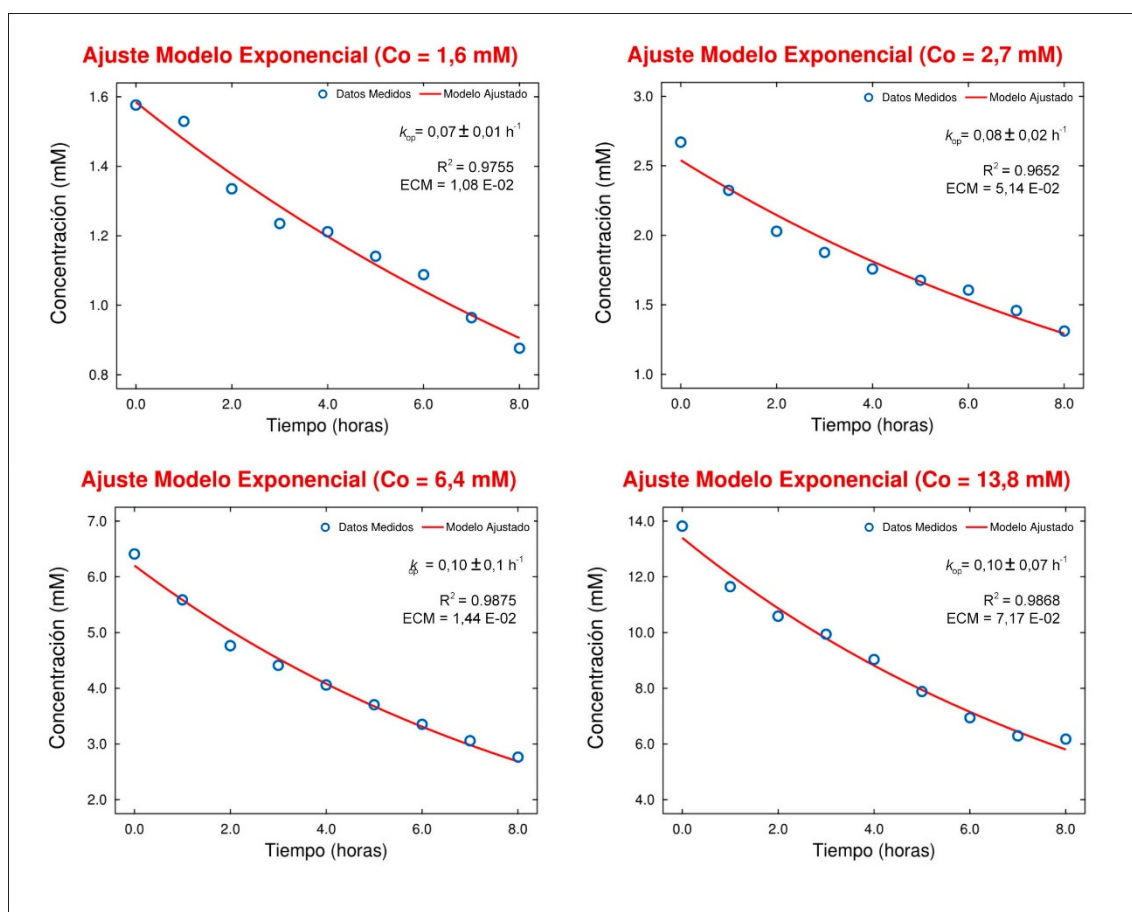


Figura 4.105. Ajuste a la ecuación monoexponencial tendente a cero a distintas concentraciones para la eliminación de amonio a pH = 11,0, I = 25 W, Q = 1000 L/h y T = 25 ± 1 °C.

En la siguiente Tabla 4.24 se muestran las constantes de velocidad operacional para cada uno de los experimentos realizados a distintas concentraciones iniciales.

Tabla 4.24. Constantes de velocidad operacional de la eliminación del amonio a distintas concentraciones a pH = 11,0, I = 25 W, Q = 1000 L/h y T = 25 ± 1 °C.

<i>k</i> operacional (h ⁻¹)			
Co = 1,6 mM	Co = 2,7 mM	Co = 6,4 mM	Co = 13,8 mM
0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,10 ± 0,1	0,10 ± 0,07

Los valores observados son consecuentes con los valores de las constantes de velocidad operacional obtenidos por el ajuste de la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood (Tabla 4.22), lo que indica que para las condiciones de tiempo de reacción transcurrido y bajo las condiciones de pH = 11,0 e intensidad de la lámpara I = 25 W, el amonio tiende a cero pero bajo condiciones de velocidad más bajas (pH 7,0 y pH 9,0 e intensidad de la lámpara 15 W). La superficie del fotocatalizador puede saturarse por otras especies que son adsorbidas por la fibra fotocatalítica, yendo el valor de eliminación del amonio hacia un valor asintótico. Para finalizar, se compara el proceso fotolítico con el proceso fotocatalítico bajo estas condiciones de estudio de pH = 11,0 y I = 25 W pero sólo con lámpara y sin fibra fotocatalítica. En la siguiente Figura 4.106 se muestra el ajuste a una cinética de orden 1:

$$[C] = [C]_0 e^{-k_{FQ} \cdot t} \quad (40)$$

Donde k_{FQ} es la constante de velocidad del proceso fotolítico

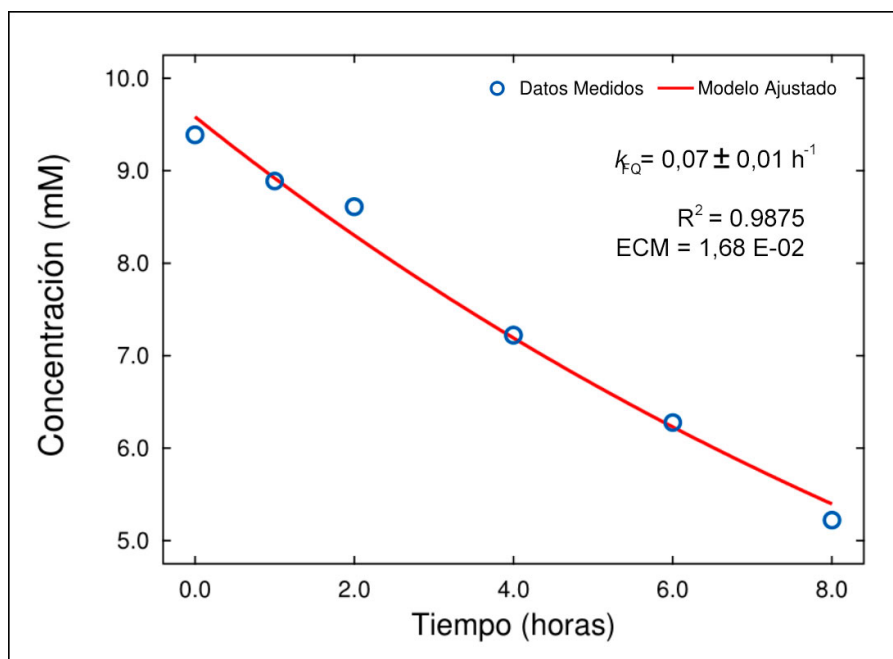


Figura 4.106. Ajuste para el proceso fotolítico a la ecuación monoexponencial tendente a cero a distintas concentraciones para la eliminación de amonio a pH = 11,0, I = 25 W, Q = 1000 L/h y T = 25 ± 1 °C.

Como se observa en la figura, el valor de la constante de velocidad fotolítica (k_{FQ}) = 0,07 ± 0,01 es de un orden de magnitud semejante a la constante operacional (k_{op}) de la Tabla 4.14, siendo el efecto fotocatalítico mayor cuanto mayor es la concentración inicial.

IV.5.2.3 Confirmación del modelo de dos reacciones paralelas para la degradación del amonio en diferentes condiciones experimentales

Con el fin de realizar la validación del modelo propuesto de reacciones paralelas, una confirmación final del modelo sería el ajuste de las distintas ecuaciones diferenciales de velocidad de degradación del amonio y de aparición de nitrato y nitrógeno gas conjuntamente. Así, a partir del modelo propuesto en la Figura 4.100, se observa una degradación del amonio hasta dos productos finales de reacción, nitrógeno gas y nitrato. Una confirmación para la degradación del amonio a través de estas dos reacciones paralelas de desaparición del amonio sería ajustar simultáneamente dichas reacciones a su respectivo modelo que de manera simplificada viene dado por el modelo de la Figura 4.107.

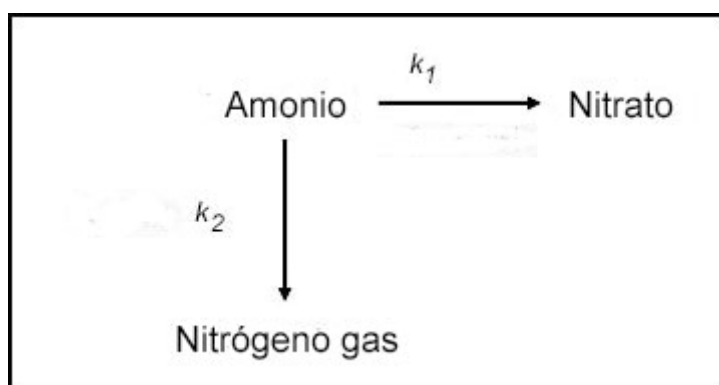


Figura 4.107. Esquema simplificado del mecanismo de reacción para dos reacciones paralelas.

Con este objetivo de estudiar las distintas especies que intervienen en la degradación del amonio, se realizaron inicialmente los estudios cinéticos midiendo simultáneamente las tres especies implicadas, amonio como reactivo inicial y nitrato y nitrógeno gas como los productos de reacción, que forman parte en las reacciones paralelas mostrados anteriormente en el mecanismo de la Figura 4.100 de eliminación del amonio a dos intensidades de radiación y a diferentes pHs, $Q = 1000$ L/h y temperatura 20 ± 1 °C (Figura 4.95). Se determinó también la otra especie química, el nitrito, pero su formación y desaparición es muy rápida, con lo cual sus valores resultaron ser excesivamente bajos para ser considerados.

De acuerdo con el esquema presentado en la Figura 4.107, su sistema de ecuaciones diferenciales sería:

$$v = -\frac{d[Amonio]}{dt} = k_1[Amonio] + k_2[Amonio] = (k_1 + k_2)[Amonio] \quad (49)$$

$$v = \frac{d[nitrato]}{dt} = k_1[Amonio] \quad (50)$$

$$v = \frac{d[nitrógeno gas]}{dt} = k_2[Amonio] \quad (51)$$

Donde k_1 corresponde a la constante de velocidad de formación del nitrato y k_2 a la constante de velocidad de formación del nitrógeno gas (tanto por vía fotolítica como por vía fotocatalítica) y k_3 expresada como la suma de las velocidades de formación del nitrógeno gas y del nitrato ($k_1 + k_2$) correspondería a la constante de velocidad de degradación del amonio.

Estas ecuaciones diferenciales se ajustaron simultáneamente a los datos experimentales mediante el programa DQSOL del paquete estadístico SIMFIT. Este programa admite unas estimas iniciales de los parámetros (k_1 y k_2) y unas condiciones de contorno (concentraciones iniciales de amonio, nitrato y nitrógeno gas).

A continuación el programa dispone de unos algoritmos que consecutivamente integran numéricamente las tres ecuaciones diferenciales propuestas y comparan sus resultados con los datos experimentales. Ambos procesos operan iterativamente hasta alcanzar el mejor ajuste posible. Finalmente el programa proporciona la tabla de los parámetros ajustados y las curvas de ajuste a las tres ecuaciones de progreso presentadas anteriormente.

Los resultados del ajuste simultáneo de las 3 ecuaciones diferenciales se muestran en la Figura 4.108, mostrando la línea azul, el ajuste del modelo de degradación del amonio (ecuación 49), la línea roja representa el ajuste de formación del nitrato (ecuación 50) y, por último, la línea verde el ajuste a la ecuación (51) correspondiente a la formación del nitrógeno gas.

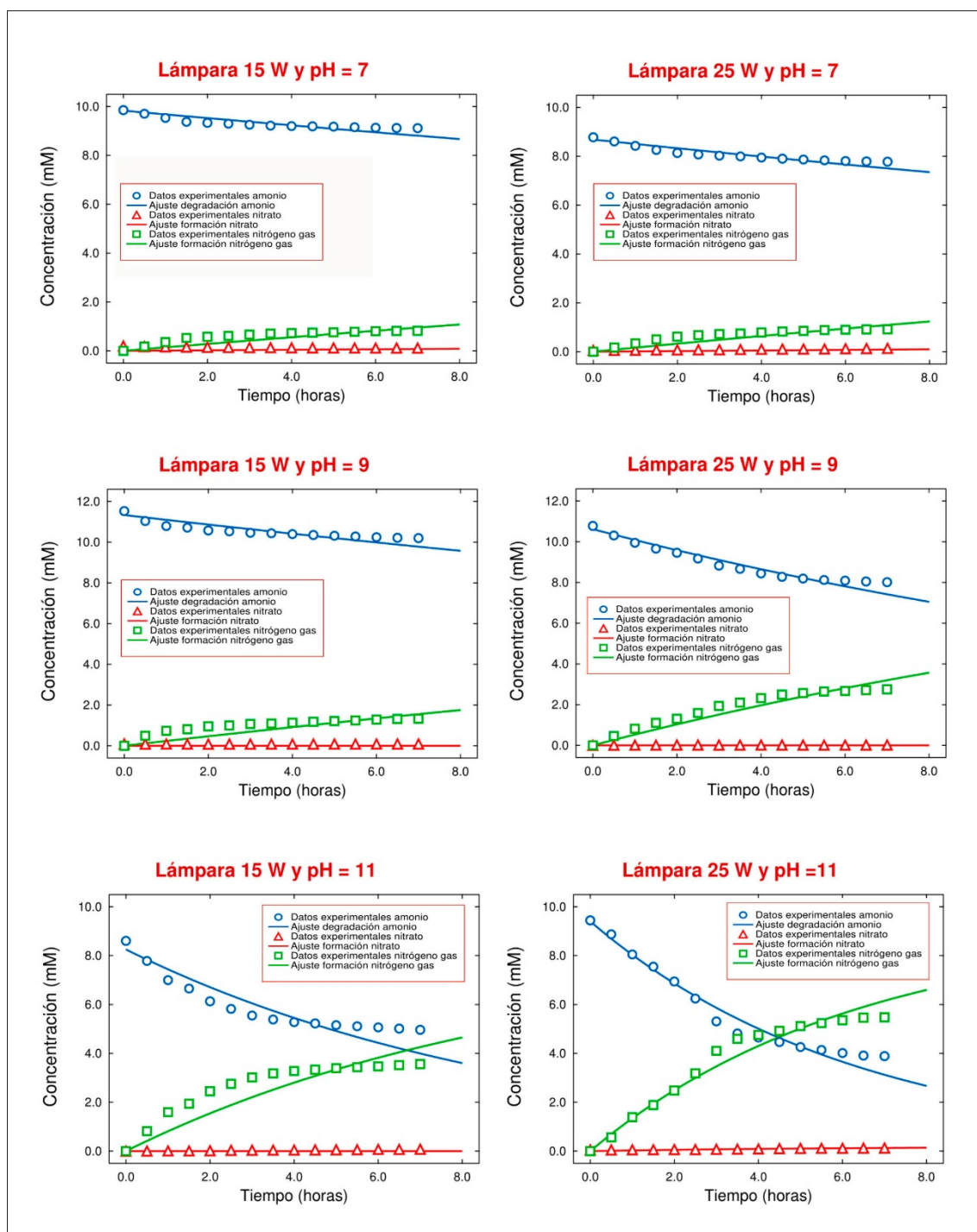


Figura 4.108. Ajustes de las 3 ecuaciones diferenciales simultáneamente según el mecanismo propuesto de 2 ecuaciones paralelas de degradación del amonio a dos intensidades de radiación y a diferentes pHs, $Q = 1000 \text{ L/h}$ y temperatura $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados del ajuste se exponen en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25. Valores de las constantes de velocidad de desaparición del amonio (k_3) y aparición del nitrato (k_1) y nitrógeno gas (k_2), obtenidas por ajuste simultaneo de las 3 ecuaciones diferenciales propuestas.

	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	k_3 ($k_1 + k_2$) (h ⁻¹)
Fotocatálisis 15 W pH = 7,0	$(1,1 \pm 0,2) 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) 10^{-2}$	0,016
Fotocatálisis 15 W pH = 9,0	$(8,2 \pm 0,6) 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,2) 10^{-2}$	0,021
Fotocatálisis 15 W pH=11,0	$(2,2 \pm 0,1) 10^{-5}$	$(1,03 \pm 0,09) 10^{-1}$	0,103
Fotocatálisis 25 W pH = 7,0	$(1,5 \pm 0,2) 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,5) 10^{-2}$	0,021
Fotocatálisis 25 W pH = 9,0	$(8,7 \pm 0,6) 10^{-7}$	$(5,1 \pm 0,3) 10^{-2}$	0,051
Fotocatálisis 25 W pH=11,0	$(3,3 \pm 0,2) 10^{-5}$	$(1,54 \pm 0,07) 10^{-1}$	0,154

El ajuste del modelo de dos reacciones paralelas a los datos experimentales simultáneamente fue bueno, (valores de las “p” de t-student de las estimas de los parámetros menores a 0,05) lo que confirma que el modelo propuesto (Figura 4.100) se ajusta a los resultados experimentales. También se observa que la degradación del amonio a nitrógeno gas es más rápida que la degradación del amonio a nitrato, como cabría esperar de la observación de las curvas de progreso de la Figura 4.95.

Además los valores de las constantes de velocidad de degradación del amonio (k_3) son concordantes con los valores obtenidos de la constante de velocidad operacional a partir del ajuste a la ecuación integrada de Langmuir-Hinshelwood a distintas concentraciones iniciales (Tabla 4.22) y los valores de las constantes de velocidad operacional obtenidos por el ajuste de los datos experimentales a los modelos monoexponenciales con tendencia a cero (Tabla 4.23). Y por último indicar que los valores de la constante de degradación del amonio (k_3) a los distintos pHs e intensidades de la lámpara estudiados, son consistentes con los valores empíricos obtenidos del rendimiento de eliminación del amonio (Figura 4.98), siendo la eliminación del amonio mayor a mayor velocidad de reacción. Todas estas evidencias parecen confirmar que el modelo de 2 ecuaciones paralelas se ajusta al mecanismo propuesto.

IV.5.2.4 Estudio de la estabilidad de la fibra tras la eliminación del Amonio

Se realizó un estudio de la degradabilidad de la fibra tras los experimentos con amonio, para ello se realizó un estudio de la caracterización estructural identificando, de forma semicuantitativa a nivel superficial, los elementos químicos depositados y que forman la fibra fotocatalítica, así como fotografías de microscopía electrónica de 50 y 200 μm . Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 4.109.

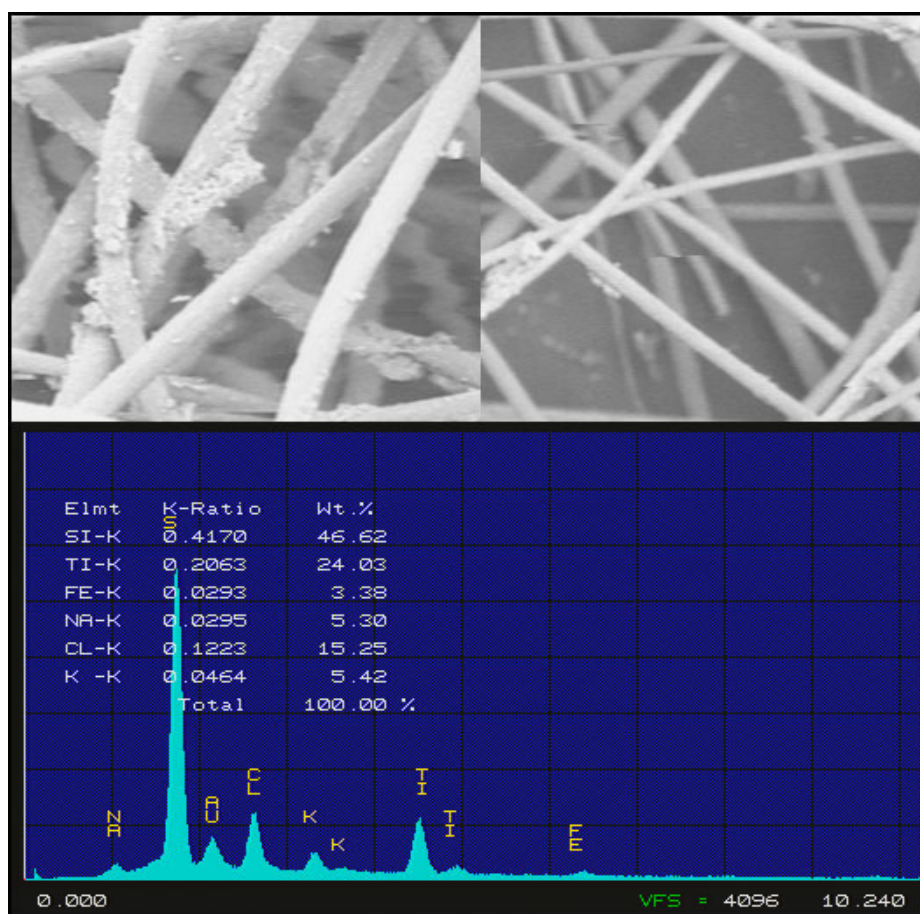


Figura 4.109. Estudio de la estabilidad de la fibra en la eliminación del amonio.
Panel superior fotografía de microscopía electrónica y panel inferior análisis por EDX.

Los resultados muestran un recubrimiento de la fibra de impurezas de cloro (procedente del reactivo inicial cloruro de amonio puesto), hierro, potasio, y sodio depositadas mayoritariamente sobre las partículas de titanio, lo que muestra adsorción en la superficie del fotocatalizador de otras especies distintas al amonio, apoyando los resultados empíricos expuestos en los apartados anteriores.

IV.5.3 Estudio Desinfección de aguas

Como se ha indicado en la introducción, la desinfección mediante fotocátalisis heterogénea, en especial usando TiO_2 como fotocatalizador ha sido ampliamente estudiada en microorganismos como *E. coli*. Las células bacterianas se han descrito siempre, como un objetivo fácil para los desinfectantes, pero los microorganismos capaces de esporular (bacterianas y protozoos) se han mostrado mucho más robustos frente a la desinfección y son los que se han estudiado en el presente trabajo. Por ejemplo, Venczel *et al.* en 1997 indicaron que las esporas del *Clostridium perfringens* son resistentes al cloro para los niveles utilizados en suministros de agua potable. A pesar de ello, muy pocos trabajos se han centrado en estos microorganismos bacterianos que presentan una mayor resistencia a los tratamientos de desinfección; tales como *Clostridium* spp. (Dolin, 1959; Ando y Tsuzuki, 1986; Dunlop *et al.*, 2008; Lanao *et al.*, 2010).

Por ello, la Directiva europea 98/83/CE ha incluido *Clostridium perfringens* como un nuevo indicador para controlar de manera sistemática la calidad del agua potable, ya que en situaciones adversas forma esporas que sobreviven mucho más tiempo que los coliformes. Su presencia en agua desinfectada puede indicar que el tratamiento ha sido deficiente y tal vez otros patógenos resistentes también hayan sobrevivido (Payment, 1999). Las esporas de estos microorganismos están altamente difundidas en el medio ambiente, estando presentes en el agua natural y en el suelo, provienen generalmente de la materia fecal humana y animal, en especial de las aguas residuales que se vierten a los cauces receptores, de ahí que puedan representar una señal de contaminación remota o intermitente. Por lo tanto, en este trabajo, se estudia la efectividad de la fotólisis y fotocátalisis de TiO_2 para la inactivación de las bacterias anaerobios sulfitorreductoras (*Clostridia*) y sus esporas en aguas residuales urbanas después de su tratamiento tanto en plantas convencionales como en plantas depuradoras de bajo coste en pequeños municipios.

De acuerdo al procedimiento establecido, descrito en el apartado de Materiales y Métodos, se depositaron, por experimento, volúmenes de 50 L de agua residual de salida de las dos estaciones depuradoras (EDAR de Salamanca y EDAR de Monleras)

en el tanque de alimentación del reactor UV. Se acciona la bomba ajustando el flujo a 1000 L/h durante 150 minutos y la temperatura constante a 20 °C. A continuación, se toman muestras a diferentes tiempos y para cada muestra se contabilizan las unidades formadoras de colonias por cada mL de *Clostridios* sulfitorreductores (UFC/mL).

IV.5.3.1 Estudio preliminar de toma de muestra y condiciones operacionales.

En primer lugar, se realizó un estudio para la elección del lugar de toma de muestra. Las muestras se tomaron en mayo y junio, ya que se consideran unas condiciones climáticas óptimas para la reproducción de estos microorganismos. Con el fin de fijar las mejores condiciones del análisis, se recogieron muestras tanto en el efluente de salida de la EDAR de Salamanca, como en el humedal de macrófitas (dentro del humedal y a la salida del humedal) y en el humedal terciario que funciona como laguna aerobia en la EDAR de Monleras. Los resultados se muestran en la Figura 4.110. Se eligió como toma de muestra el agua a la salida del humedal de macrófitas, ya que las especies vegetativas de *Clostridium* eran muy bajas en el humedal terciario debido a que se encontraba con poca vegetación y baja lámina del agua, lo que favorece la acción germicida de la luz del sol y por lo tanto la eliminación de estos microorganismos.

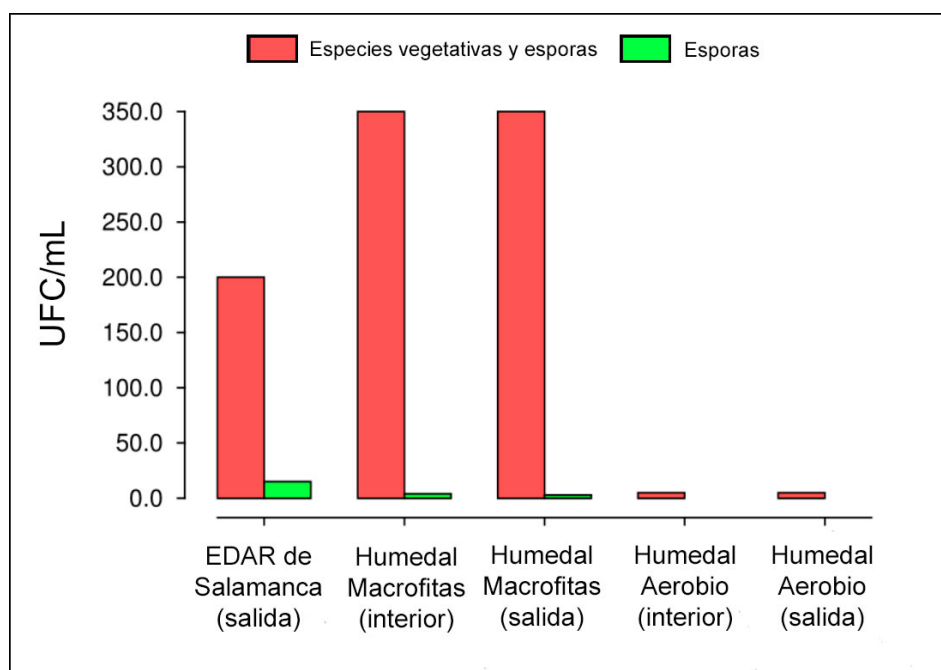


Figura 4.110 Especies vegetativas y esporas de *Clostridium* en las EDARs de Salamanca y Monleras

También en el estudio previo se comprobó el efecto de la acción filtrante del reactor, tanto del filtro de 50 μm , como de la fibra fotocatalítica instalada en los conos. Para ello se realizó el recuento de especies vegetativas y *Clostridium* en experimentos en ausencia de radiación UV. La Figura 4.111, muestra los valores de UFC/mL de *Clostridium* para las experiencias realizadas con filtro de 50 μm y conos conteniendo el fotocatalizador UBE, ambos en ausencia de luz UV-C y con un tiempo de recirculación continúa, de la muestra de salida de la EDAR de Salamanca, en el reactor de hasta 100 minutos. Puede observarse que las UFC/mL se mantuvieron en el orden de 10^2 para los experimentos realizados, lo que demuestra que el filtro y los conos con la fibra, en el reactor, no reducen el orden inicial de concentración por sí solos. Posteriormente se realizaron ensayos de inactivación de bacterias y esporas por fotólisis utilizando una lámpara que emite 25 W de radiación UV-C a 257 nm y ensayos de desinfección por fotocatalisis utilizando la misma lámpara y fotocatalizador de TiO_2 soportado sobre SiO_2 , ambos resultados también se muestran en la Figura 4.111.

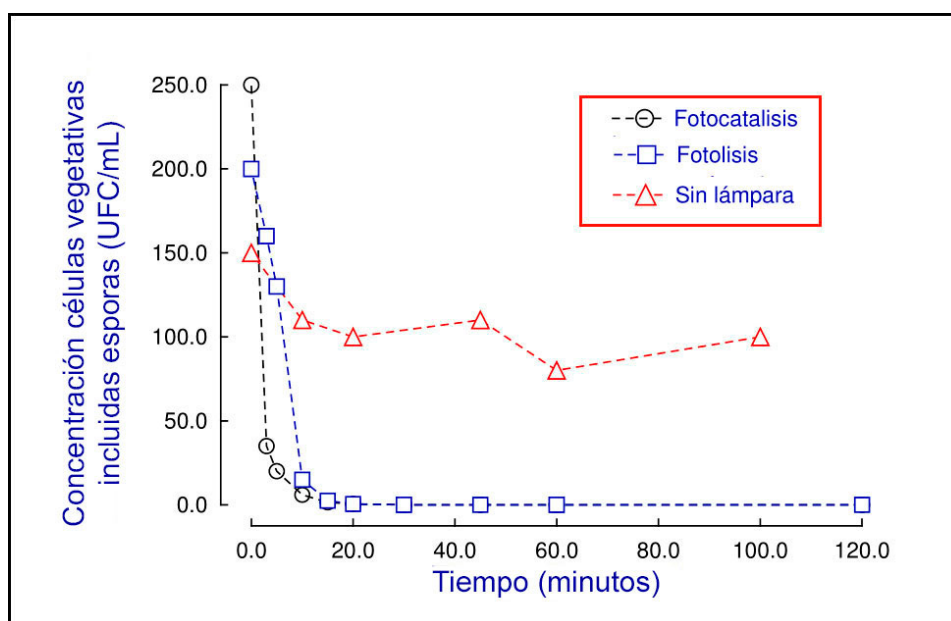


Figura 4.111. Curvas de inhibición microbiana de *Clostridios* sulfito-reductores de la EDAR de Salamanca

Se realizaron los experimentos por duplicado y para cada experimento se realizaron réplicas de las diluciones decimales empleadas para el recuento de los microorganismos. La Figura 4.112 muestra las curvas fotocatalítica y fotolítica de eliminación de microorganismos de las muestras tomadas a la salida del humedal de macrófitas de la EDAR de Monleras.

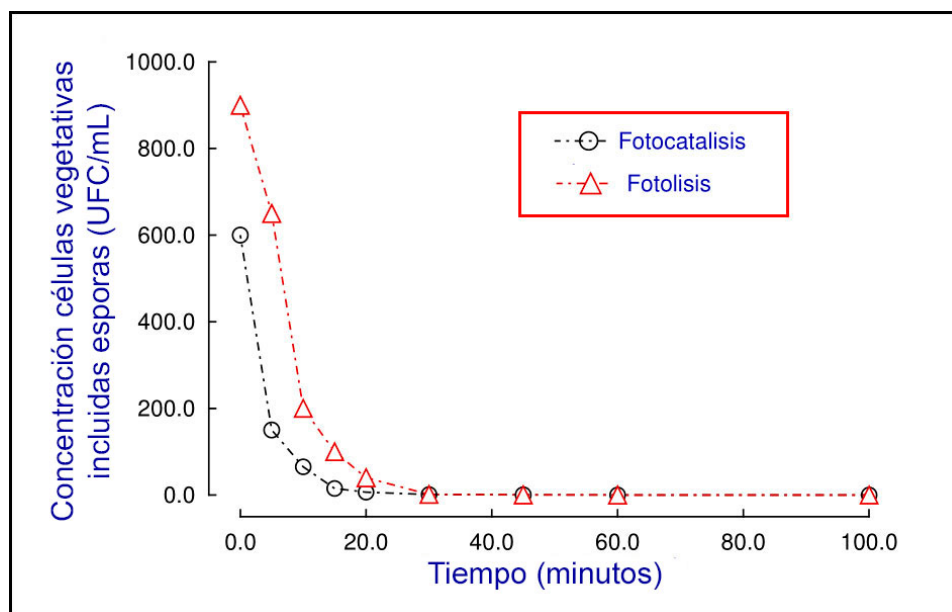


Figura 4.112. Curvas de inhibición microbiana de *Clostridios* sulfito-reductores de la EDAR de Monleras

IV.5.3.2 Modelización de las curvas de inactivación de *Clostridium* en la EDAR de Salamanca

Las curvas de inactivación que describen la muerte de las células vegetativas y esporas de *Clostridium* mediante el tratamiento fotocatalítico y de fotólisis se analizan mediante 4 modelos matemáticos: el modelo de clásico de Chick-Watson, el modelo de Mafart con distribución de Weibull, el modelo bifásico (con cola u hombro) y el modelo de Coroller de doble Weibull. Estos modelos fueron descritos en el apartado correspondiente al análisis cinético de los procesos de desinfección del capítulo correspondiente a Materiales y Métodos. El modelo clásico de muerte exponencial nos indicará si hay una población homogénea o en cambio si presenta desviaciones debido a la diferente resistencia de estos microorganismos en sus distintas formas. El modelo de Mafart nos discriminará el tipo de curva, bien cóncava o convexa, ajustándose los datos a la correspondiente curva de modelo bifásico con hombro o con cola. Por último, el modelo de Coroller nos confirmará el tipo de modelo que se ajusta a las curvas de inactivación. Se ha considerado para el estudio del mecanismo el recuento conjunto de esporas y especies vegetativas de *Clostridium*. En las gráficas de la Figura 4.113 se muestran estos ajustes junto a los parámetros de bondad del ajuste para las aguas de la EDAR de Salamanca.

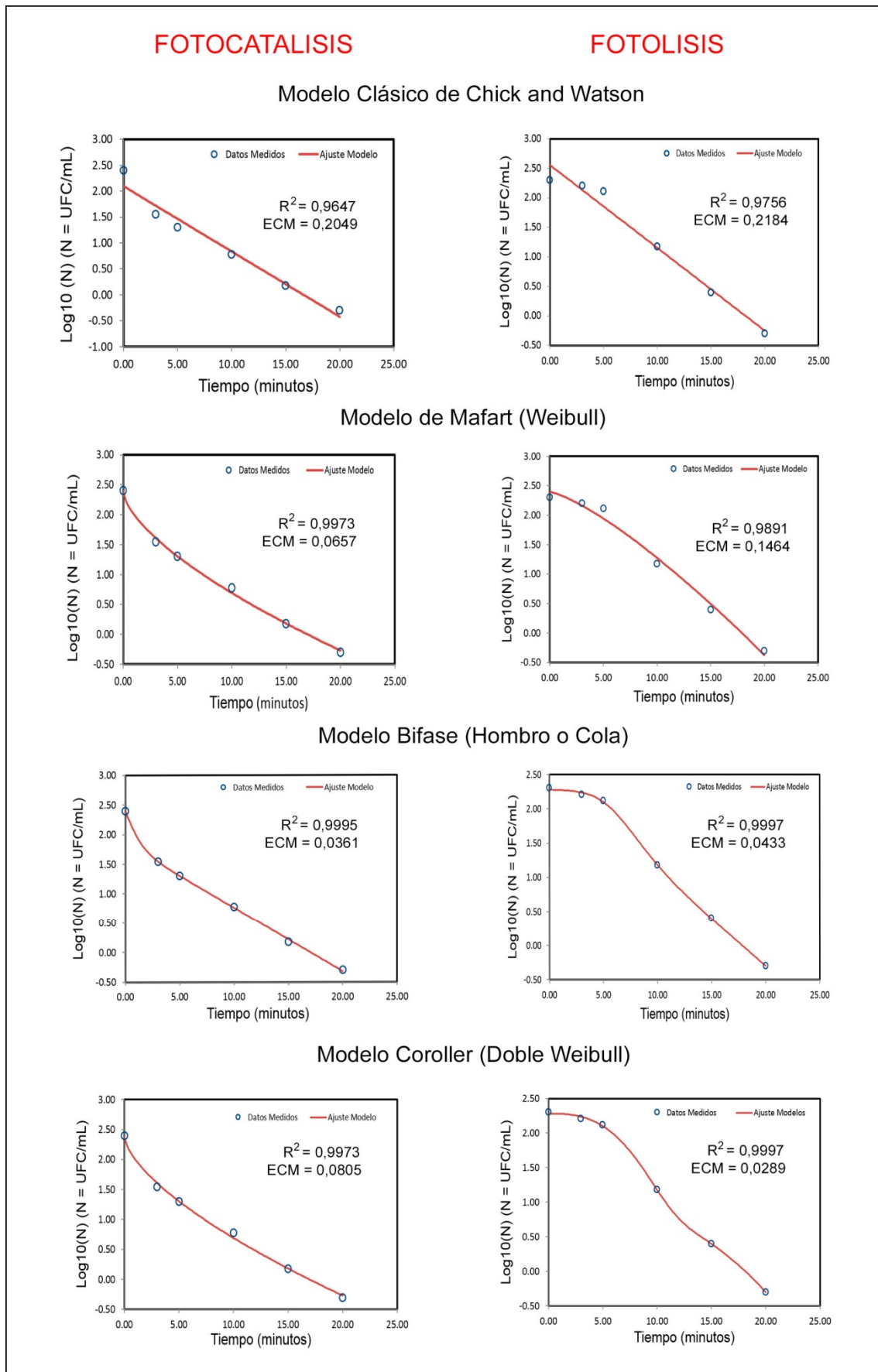


Figura 4.113. Ajustes a modelos matemáticos de la inactivación de *Clostridios* sulfitorreductores en la EDAR de Salamanca.

Los índices ECM y R^2 , utilizados como medida de la bondad del ajuste indican, en conjunto, una buena adecuación de los tres modelos no lineales propuestos (Mafart, Bifase y Coroller) frente al modelo lineal (Modelo de Chick and Watson) a los valores experimentales de inactivación obtenidos. Así, los valores de ECM para los modelos no lineales están próximos a 0 y en paralelo, el valor de R^2 está muy próximo al valor 1, mientras que para el modelo lineal muestra un valor ECM de 0,2 lo cual indica que no se ajusta a este tipo de modelo.

En la Tabla 4.26 se muestran los valores de los parámetros de cada uno de los modelos estudiados. Entre paréntesis se muestra el número de la ecuación ajustada descrita en materiales y métodos, para la fotocatalisis.

Tabla 4.26. Parámetros del estudio fotocatalítico de inactivación de *Clostridium* en la EDAR de Salamanca.

FOTOCATALISIS				
Modelo Chick-Watson (29)	k (min^{-1})			
	$0,29 \pm 0,03$			
Modelo Mafart (32)	p	δ_1 (min)		
	$0,65 \pm 0,04$	$4,46 \pm 0,52$		
Modelo Bifase (31)	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	f	
	$1,45 \pm 0,62$	$0,25 \pm 0,01$	$0,724 \pm 0,04$	
Modelo Coroller (34)	p	δ_1 (min)	δ_2 (min)	α
	$0,65 \pm 0,08$	$4,46^*$	$16,86^*$	$2,70^*$

*No se han indicado en la tabla los límites de confianza de los valores de δ_1 , δ_2 y α por ser muy elevados, se consideran atípicos, mostrándose el valor con fines comparativos.

Tanto del ajuste al modelo clásico de muerte exponencial como al modelo de Mafart se observa que no hay una población homogénea que reaccione frente al stress sometido por la acción desinfectante fotocatalítica. El valor del parámetro $p = 0,65 \pm 0,04$ del modelo de Mafart, es menor que 1, lo que indica un modelo de curva cóncava, siendo 4,46 minutos el tiempo necesario para reducir el primer ciclo logarítmico decimal de la población bacteriana. A partir de los buenos resultados de este ajuste, se procedió a un

nuevo ajuste a un modelo bifase con cola. Los valores distintos de k_1 ($1,45 \pm 0,62 \text{ min}^{-1}$) y k_2 ($0,25 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$) corroboran este hecho, por lo que coexisten aparentemente dos poblaciones de resistencia diferentes, correspondiendo k_1 a la velocidad de inactivación de la población sensible a la fotocátalisis ($f = 72,4 \%$) y k_2 a la velocidad de inactivación de la población resistente al tratamiento ($1-f = 28,6 \%$).

Considerando que la concentración del agente desinfectante (radicales libres del ión hidroxilo) se ha mantenido constante con el tiempo, se puede sugerir que el mecanismo corresponde a 2 poblaciones con resistencia diferente a la desinfección, una primera población muy sensible al stress, como son las células vegetativas (primera parte de la curva) y otras más resistentes (cola de la curva) como son las esporas con una velocidad de inactivación más lenta. El modelo de Coroller, también se ajusta muy bien a los datos experimentales, indicando 2 subpoblaciones de forma de curva cóncava (valor de $p = 0,65$), donde la población N_{01} es 2,7 unidades logarítmicas mayor que la población N_{02} .

La espora en términos morfológicos difiere significativamente de la célula vegetativa, ya que está compuesta en la mayoría de los casos por una envoltura externa conocida como exosporium, seguida hacia el interior por las capas de proteína de la cubierta y la corteza, que está conformada por peptidoglicano, de la cual carece la célula vegetativa (Mitchell, 2001). Como la pared celular es más gruesa en las esporas que en las células vegetativas, el proceso de desinfección de acuerdo a este mecanismo debe ser diferente para las especies vegetativas (población sensible) y las esporas (población resistente), ofreciendo estas últimas más resistencia. Se considera que el mecanismo se basa en el ataque a la pared celular y destrucción total de la bacteria, luego no puede producirse recrecimiento con el tiempo de las especies enquistadas. Para comprobarlo se tomaron muestras sometidas a tratamiento fotocatalítico después de un tiempo 100 minutos, tiempo superior a la reducción de 4 ciclos logarítmicos (4δ) de microorganismos que es el valor clásico considerado como garantía de conservación de alimentos y calidad higiénico sanitaria (Buchanan *et al.*, 1993) y se realizó una siembra del agua tratada, aumentando la sensibilidad del método. Para ello, se añadió 5 mL de muestra sobre 5 mL de medio de cultivo a doble concentración en vez de 1 mL sobre 9 mL de medio de cultivo, no observándose crecimiento bacteriano. El estudio de la fotólisis arrojó los valores recogidos en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27 Parámetros del estudio fotolítico de inactivación de Clostridium en la EDAR de Salamanca

FOTOLISIS				
Modelo Chick-Watson (29)	k (min ⁻¹)			
	0,32 ± 0,05			
Modelo Mafart (32)	p	δ ₁ (min)		
	1,3 ± 0,2	9,15 ± 1,25		
Modelo Bifase (33)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	f	S
	0,80 ± 0,18	0,31 ± 0,04	0,75 ± 0,11	5,53 ± 0,56
Modelo Coroller (34)	p	δ ₁ (min)	δ ₂ (min)	α
	2,77 ± 0,42	9,09 ± 0,31	18,38 ± 0,99	1,30 ± 0,13

Igualmente se observa que los microorganismos estudiados no tienen un comportamiento idéntico y por lo tanto podemos hablar de dos poblaciones. El ajuste al modelo de Mafart nos indica, con una p mayor de la unidad que se ajusta a un modelo de curva convexa. Por ello se procedió a ajustar los datos experimentales a un modelo bifase con hombro o shoulder que confirmó la existencia de dos poblaciones diferentes. En el modelo, k₁ corresponde a la velocidad de inactivación de la población sensible a la fotólisis (0,80 ± 0,18 min⁻¹) y k₂ a la velocidad de inactivación de la población resistente al tratamiento (0,31 ± 0,04 min⁻¹). Así, la primera parte de la curva (1-f = 25 %) muestra la población resistente a la radiación (k₂) durante un periodo que marca el hombro de S = 5,53 minutos, produciéndose posteriormente una rápida inactivación de la población sensible (f = 75 %). Por último, el ajuste de Coroller confirma una curva convexa (p = 2,77 ± 0,42) con dos poblaciones con una diferencia entre ellas de α = 1,3 unidades logarítmicas y con tiempos necesarios para reducir el primer ciclo logarítmico decimal de la población bacteriana de δ₁ = 9,09 ± 0,31 y δ₂ = 18,38 ± 0,99 minutos respectivamente.

Como se ha indicado la radiación UVC tiene una elevada capacidad bactericida por sí sola, produciendo lesiones graves en el material genético celular que se traducen en un impedimento en la replicación del ADN y en la generación de mutaciones génicas por lo que este mecanismo se explicaría en términos vitalistas. Así, inicialmente (hombro de

la curva) las dosis de radiación sólo producen unas cuantas lesiones letales y producen muchas lesiones subletales que son fácilmente reparadas. A medida que aumentamos el tiempo de la dosis de radiación administrada, se produce un mayor número de lesiones letales, debido a mayor acumulación de lesiones subletales, lo que conlleva a una mayor velocidad en la inactivación celular. Otros factores que podrían justificar este efecto como son la intensidad de la radiación y la distribución de la luz en el reactor se considera que se ha mantenido constante con el tiempo.

Igualmente se consideró la posibilidad de la capacidad de fotorreactivación o fotorreparación bacteriana, así como la eficacia del proceso sobre las esporas, por lo que se procedió como en el caso de la fotocatalisis, a la determinación de *Clostridium* aumentando la sensibilidad del método. Así, sobre el agua tratada después de un tiempo de fotólisis de 100 minutos, superior a 4 ciclos, se determinaron las especies vegetativas y esporas de *Clostridium* observándose crecimiento de 2 UNF en 5 mL de muestra en 5 mL de medio a doble concentración, lo cual indica que el proceso de fotólisis no es eficaz para la desinfección total de aguas con *Clostridium*.

Si se comparan los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para los dos tratamientos aplicados, se observa que los valores de las constantes de velocidad obtenidas en los modelos bifásicos son inferiores en la fotólisis que en la fotocatalisis, luego el proceso de fotocatalisis es más rápido que el proceso de fotólisis. Si se comparan por el valor medio dado por el método clásico se deduciría erróneamente que el proceso fotolítico es más rápido que el proceso fotocatalítico. De igual manera si se comparan los valores de las deltas de los modelos Weibull (modelo de Mafart y modelo Coroller), éstas son inferiores en los tratamientos fotocatalíticos que en los tratamientos por fotólisis, lo que indica que es más efectivo el proceso fotocatalítico que el fotolítico, pues tarda menos tiempo en conseguir una unidad logarítmica de inactivación.

IV.5.3.3 Modelización de las curvas de inactivación de Clostridium en la EDAR de Monleras (Salamanca)

En las gráficas de la Figura 4.114 se muestran estos ajustes junto a los parámetros de bondad del ajuste para las aguas de la EDAR de Monleras.

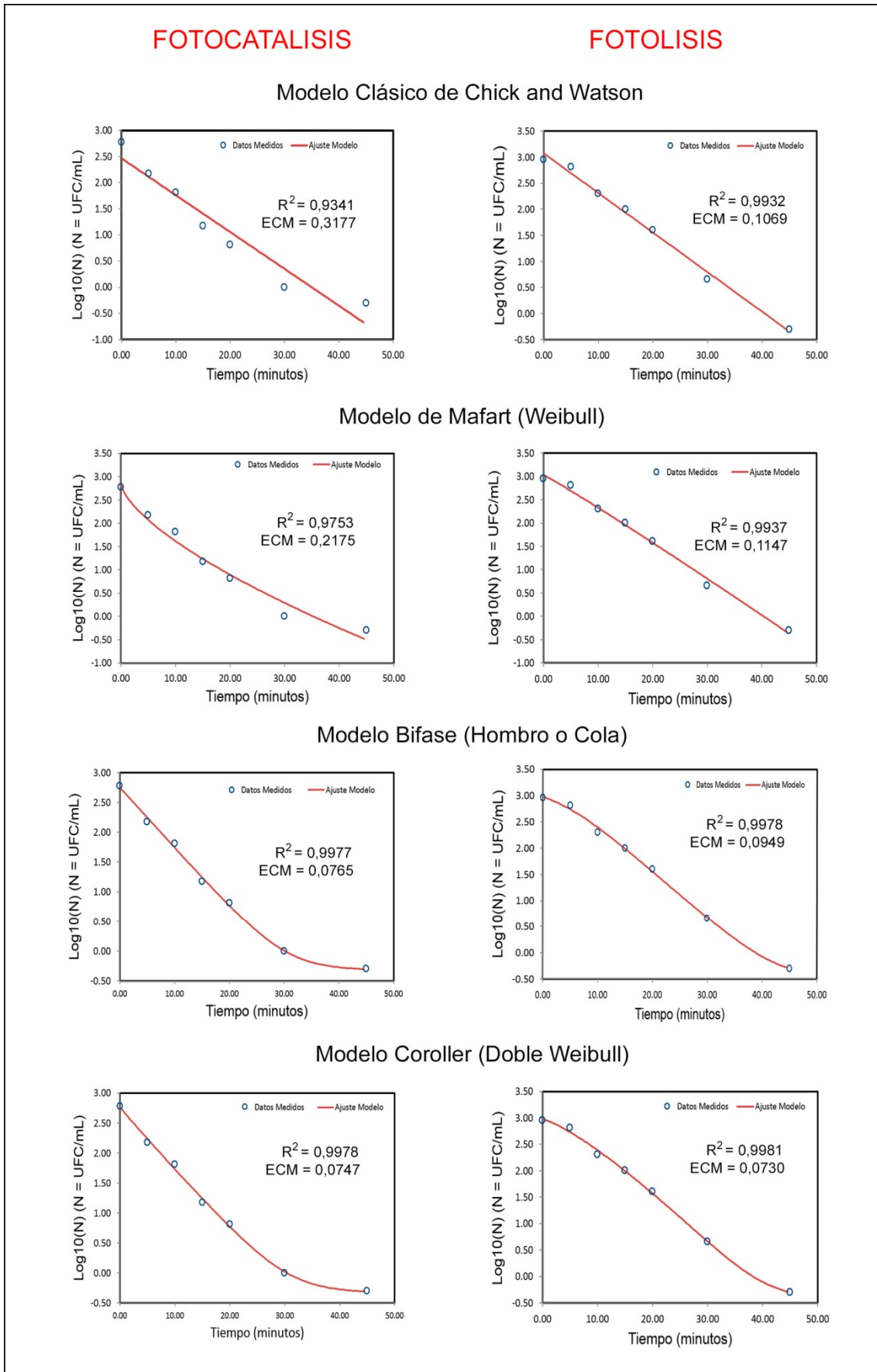


Figura 4.114. Ajustes modelos matemáticos para la inactivación de *Clostridios* sulfito-reductores en la EDAR de Monleras.

Los índices ECM y R^2 , utilizados como medida de la bondad del ajuste, indican en conjunto, una buena adecuación de los modelos no lineales ajustados (Bifase y Coroller) a los valores experimentales obtenidos de inactivación de los microorganismos. Así, los valores de ECM para los modelos no lineales están próximos al valor 0 y en paralelo, el valor de R^2 está muy próximo al valor 1, mientras que para el modelo lineal y de Mafart muestran un valor ECM mayores de 0,1 lo cual indica un peor ajuste a este tipo de modelos.

Los parámetros cinéticos y estadísticos del estudio de la fotocatalisis se muestran en la siguiente Tabla 4.28.

Tabla 4.28 Parámetros del estudio fotocatalítico de inactivación de *Clostridium* en la EDAR de Monleras.

FOTOCATALISIS

Modelo Chick-Watson (29)	k (min ⁻¹)			
	0,16 ± 0,02			
Modelo Mafart (32)	p	δ ₁ (min)		
	0,67 ± 0,11	7,33 ± 2,48		
Modelo Bifase (31)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	f	
	0,23 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,9991 ± 0,001	
Modelo Coroller (34)	p	δ ₁ (min)	δ ₂ (min)	α
	0,97 ± 0,15	9,64 ± 1,11	4,13.10 ³ *	3,08 ± 1,55

*No se han indicado en la tabla los límites de confianza de los valores de δ₂ por ser muy elevado, se consideran atípicos, mostrándose el valor con fines comparativos.

Al igual que en el estudio realizado con las aguas de la depuradora de Salamanca, se observa un buen ajuste para el modelo bifase con una cola, ya que el valor de la p del modelo de Mafart es menor que la unidad, indicando que se trata de una curva de supervivencia de tipo cóncava. La diferencia de las velocidades del modelo bifase indica la existencia de dos poblaciones, una sensible al efecto fotocatalítico con una constante de velocidad de 0,23 ± 0,01 min⁻¹, correspondiente al primer tramo de la

curva, mientras que el segundo tramo de la curva (a partir del minuto 30), correspondiente a la población resistente, tiene una velocidad de $0,04 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$. El modelo de Coroller confirma dos poblaciones muy distintas con valores delta de tiempo de inactivación, para la reducción de los microorganismos en una unidad decimal, muy diferentes.

Se observa que la población de bacterias sensibles es mucho mayor que la población de bacterias resistentes, tanto en el modelo bifase $f=0,9991 \pm 0,001$, como en el modelo Coroller, con un alfa que indica una diferencia entre poblaciones de más de 3 unidades logarítmicas y mucho mayor que en las dos poblaciones observadas en las muestras tomadas en la EDAR de Salamanca. Esta observación puede explicarse porque el stress que sufren las especies vegetativas de *Clostridium*, especie anaerobia, en el tratamiento de la EDAR de Salamanca con aireación en las balsas de fangos activos, es mayor que la que sufre en las balsas de macrófitas que tienen un ambiente facultativo. Este hecho se confirma de acuerdo al estudio previo realizado donde se midieron especies vegetativas y esporas separadamente (Figura 4.110). Igualmente se comprobó la eficacia del tratamiento mediante la determinación de las células vegetativas y esporas de *Clostridium* en el agua tratada por fotocátalisis después de 100 minutos, con mayor cantidad de muestra sobre medio de cultivo de doble concentración, no observando crecimiento ni de especies vegetativas ni de esporas, lo cual indica que el proceso de la fotocátalisis es eficaz.

Las curvas obtenidas para la inactivación de bacterias *Clostridium* por tratamiento fotocatalítico para aguas previamente tratadas por procesos biológicos convencionales (EDAR de Salamanca) o por procesos biológicos naturales (EDAR de Monleras) son semejantes y se ajustan ambas a un modelo bifase con cola, con dos poblaciones una resistente (esporas) y otra sensible (especies vegetativas), luego el mecanismo indicado de inactivación por ataque sobre la pared celular, se cumpliría en ambos tipos de muestras. La diferencia de velocidades observadas en los valores de k_1 y k_2 del modelo bifase, mayores en las aguas tratadas por procesos biológicos convencionales que en las tratadas por procesos naturales, así como las deltas de los modelos Weibull que son menores en los procesos convencionales que en los naturales, indican que el proceso es

más rápido en las aguas tratadas por procesos convencionales que por procesos naturales. Esto es como consecuencia de la diferente concentración inicial de bacterias (UFC/mL), siendo más rápido el proceso con concentraciones más bajas de bacterias. El estudio de la fotólisis de las aguas tratadas por procesos naturales en la EDAR de Monleras arrojó los siguientes valores recogidos en la tabla 4.29.

Tabla 4.29 Parámetros del estudio fotocatalítico de inactivación de *Clostridium* en la EDAR de Monleras

FOTOLISIS				
Modelo Chick-Watson (29)	k (min^{-1})			
	$0,17 \pm 0,01$			
Modelo Mafart (32)	p	δ_1 (min)		
	$1,05 \pm 0,09$	$14,02 \pm 1,62$		
Modelo Bifase (33)	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	f	S
	$0,21 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,01$	$0,999 \pm 0,01$	$4,47 \pm 3,06$
Modelo Coroller (34)	p	δ_1 (min)	δ_2 (min)	α
	$1,26 \pm 0,28$	$15,22 \pm 1,3$	226^*	$3,26 \pm 11,49$

*No se han indicado en la tabla los límites de confianza de los valores de δ_2 por ser muy elevado, se consideran atípicos, mostrándose el valor con fines comparativos.

Siguiendo la metodología anteriormente citada, se observa que no se ajusta a un modelo lineal y que corresponde con un modelo de curva convexa, siendo las p de los modelos de Mafart y Coroller mayores de 1, por lo que la curva de inactivación por tratamiento fotocatalítico se ajustó a un modelo bifase con hombro. Como ya se ha citado, tanto la diferencia de velocidades (modelo bifase) como de las deltas (modelo de Coroller) indican la presencia de dos subgrupos, uno resistente a la radiación UVC con una velocidad de inactivación de k_2 de $0,05 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$, primera parte de la curva con un hombro que dura $4,47 \pm 3,06$ minutos, y una segunda más sensible a la radiación con una velocidad k_1 de $0,21 \pm 0,05 \text{ min}^{-1}$. Esto es semejante a lo observado para los procesos fotocatalíticos de las aguas de la EDAR de Salamanca, por lo que corresponden de la

misma forma, a mecanismos de inactivación semejantes, que son conformes a una desaparición gradual de las bacterias que muestran una resistencia inicial a la radiación. Se observa igualmente que la población de bacterias sensibles es mucho mayor que la población de bacterias resistentes, tanto en el modelo bifase $f=0,9997 \pm 0,001$, como el modelo Coroller con un alfa que indica una diferencia entre poblaciones de 3,26 unidades logarítmicas y mucho mayor que las dos poblaciones observadas en las muestras tomadas en la EDAR de Salamanca, ya que la resistencia frente a la radiación es mayor en las esporas que en las especies vegetativas, siendo la concentración de esporas más baja en las aguas de Monleras.

Para la comparación de la eficacia del proceso frente a la fotocátalisis se analizaron muestras después de tratamiento de fotólisis a 100 minutos, de forma análoga a lo indicado en los casos anteriores, observando un crecimiento de 6 UFC después de 48 h. El proceso de fotólisis no resulta por tanto eficaz para la desinfección total de aguas con *Clostridium*. En cuanto a la eficiencia, al igual que las muestras de la EDAR de Salamanca, el proceso fotocatalítico es más eficiente que la fotólisis en las aguas tratadas por procesos naturales, ya que las constantes de velocidad son mayores y las deltas más pequeñas en los tratamientos fotocatalíticos que en los tratamientos fotolíticos.

Por último, indicar que el proceso de fotólisis de las aguas tratadas por procedimientos convencionales es más rápido que el proceso de fotólisis de las aguas tratadas por procedimientos naturales y como se ha indicado puede ser debido al efecto de la concentración inicial de bacterias tratadas en cada una de las muestras, siendo más rápido el proceso cuanto menor sea la concentración inicial de bacterias tratadas.

V. Conclusiones

V. Conclusiones

Las principales conclusiones que se desprenden del trabajo presentado en esta Memoria son las siguientes:

V.1 Relativas al estudio de las aguas de los ríos Alagón, Águeda y Huebra de la provincia de Salamanca:

- a) Un estudio de estadística descriptiva ha puesto de relieve que mientras las variables fisicoquímicas se mantienen en rangos semejantes en los tres ríos durante los diferentes periodos estacionales estudiados (seco y húmedo), en cambio las variables ecológicas, en especial el fitoplancton, muestran una gran diferencia entre los periodos estacionales estudiados, siendo el fitoplancton mucho más abundante en los periodos secos que en el húmedo.
- b) Se aprecian una dependencia de las variables fisicoquímicas, en especial las que indican contaminación del cauce (DQO, Conductividad, Alcalinidad, etc.) en función del caudal de los ríos estudiados, presentando valores más altos en el río Huebra (menos caudaloso) frente a río Alagón y Águeda, y ligeramente superiores para el río Alagón en comparación con el río Águeda, ya que el caudal del río Alagón es superior.
- c) Las variables relativas a la contaminación del agua (conductividad, coliformes, DQO, etc.) tienen mayor influencia en los tramos finales de los ríos, sugiriendo que al final del río hay una mayor contaminación o mineralización del agua.
- d) Un análisis de correlaciones entre variables ha puesto de manifiesto que existen correlaciones positivas entre especies fisicoquímicas como la alcalinidad, la dureza, el pH, la conductividad y distintos iones, que por su naturaleza era de esperar que estuviesen asociadas.
- e) Dada la importancia de las variables ecológicas, fundamentalmente del fitoplancton, se analizaron las correlaciones entre el fitoplancton y las variables fisicoquímicas y ambientales de las que depende como índices ambientales (fitoplancton-temperatura), índices tróficos (correlación fitoplancton-Nitrógeno total y correlación fitoplancton-fosfatos), índices sapróbicos (correlación fitoplancton-oxígeno disuelto y fitoplancton-materia orgánica), así como los

índices bióticos (correlación fitoplancton-bacterias). Las correlaciones observadas parecen corroborar que las especies fitoplanctónicas responden tanto a los cambios ambientales como fisicoquímicos en los ríos estudiados, dependiendo fundamentalmente del periodo estacional y por tanto predominando las variables ambientales e hidrológicas (caudal y temperatura) sobre el resto de las variables.

- f) El análisis multivariante de conglomerados (clústers) ha revelado que las variables fisicoquímicas se agrupan generalmente por el nivel de contaminación a lo largo de los tramos de río estudiado, mientras que las variables ecológicas no guardan este patrón, lo cual parece indicar que las variables ecológicas dependen más de otros factores que de los parámetros fisicoquímicos del agua, como pueden ser las condiciones hidromorfológicas del río (anchura, caudal) y las condiciones ambientales.
- g) El análisis multivariante de componentes principales muestra que la componente 1 discrimina por periodo estacional, indicando que son las condiciones ambientales e hidrológicas las que más influyen en el comportamiento de la calidad del agua de los ríos estudiados. La componente 2 está asociada con el caudal que lleva el río en cada periodo estacional. La componente 3 está asociada a los puntos de muestreo según su evolución a lo largo del cauce del río, discriminando según la posición geográfica a lo largo del cauce.
- h) El estudio realizado con la metodología multivariante Biplot, que permite representar en un mismo gráfico las relaciones entre las variables y los puntos de muestreo, ha puesto de manifiesto los siguientes resultados comunes a los tres ríos estudiados:
 - En los periodos secos se asocian positivamente las cianofitas o cianobacterias con las algas bacilariofitas y en cambio las cianofitas están inversamente correlacionadas con las algas criptofitas y clorofitas. En los periodos húmedos no hay una relación clara entre las cianofitas y las bacilariofitas.
 - Las cianofitas, tienen correlación negativa con las especies de nitrógeno, en especial el amonio y las clorofitas tienen correlación positiva con las especies de nitrógeno en los periodos de verano seco, lo cual sugiere que en

estos periodos de verano seco el incremento de las especies de nitrógeno favorece el incremento de la algas clorofíceas, mientras que su disminución favorece más cianofitas. Por otro lado, el fósforo y el fitoplancton tienen correlación positiva en el invierno (bajas temperaturas) y correlaciones negativas en verano (altas temperaturas), lo que sugiere que la asimilación de este nutriente por el fitoplancton está condicionado por la temperatura. Por lo que se considera el nitrógeno como nutriente limitante frente al fosforo en el crecimiento del fitoplancton.

- En cuanto al carbono orgánico, se observa una correlación negativa del fitoplancton en especial con las clorofitas, lo que indica un alto consumo del fitoplancton por la materia orgánica.
- Respecto al oxígeno disuelto, se observa una correlación positiva para la DBO₅ y negativa entre el oxígeno disuelto y las algas clorofitas, lo cual indica un fuerte consumo de oxígeno en presencia de las algas. En cuanto a las cianobacterias o cianofitas se observa una correlación positiva con el oxígeno disuelto, lo que indica que aportan oxígeno al medio.
- Aunque no hay una correlación clara entre el bacterioplancton (bacterias coliformes totales y fecales) y el fitoplancton (algas clorofitas, bacilariofitas, criptofitas y cianofitas o cianobacterias), parece observarse una correlación negativa entre las cianofitas y los coliformes fecales, lo cual indica que podría existir una competencia entre ambos.
- Tampoco se observa una dependencia clara del bacterioplancton por los nutrientes (especies de nitrógeno y fósforo) y la materia orgánica (COT y DQO). Respecto a las especies de nitrógeno parece haber una correlación positiva en los periodos de verano entre el amonio y el bacterioplancton, y una correlación negativa en los periodos de invierno entre el nitrato y el bacterioplancton. No se observa correlación entre el bacterioplancton y el fósforo. Sí que se observó una correlación negativa entre los coliformes totales y el carbono orgánico.
- Por último, indicar que se percibe una correlación positiva entre los coliformes totales y la temperatura y una correlación negativa entre los coliformes totales y el oxígeno.

V.2 Relativas a los “índices de calidad” de los ríos.

En cuanto a los índices relacionados con el estado de las masas de agua (estado químico y ecológico) se consideran las siguientes conclusiones:

- a) Se ha comprobado que la expresión $IC = \sum q_i w_i$ utilizada para definir los diferentes índices de calidad resulta idónea para establecer la bondad de un agua según los distintos usos para la cual se va a destinar. Los subíndices q_i representan las variables normalizadas de cero a cien y w_i son los pesos estadísticos.
- b) En este trabajo se ha propuesto por primera vez la aplicación de un nuevo subíndice q_i para la evaluación del estado ecológico de un cauce, utilizando como indicador biológico el fitoplancton a través de la determinación de la clorofila-a, ha resultado ser una forma fácil y rápida de clasificar las masas de agua. El subíndice se adapta bien tanto a los diferentes puntos de muestreo como las variaciones estacionales, observándose una mayor variación en la calidad del agua en los periodos secos frente al periodo húmedo.
- c) Los resultados obtenidos para la clasificación del estado de las masas de agua (químico y ecológico), para los ríos estudiados, han puesto de manifiesto que se adaptan mejor a la legislación vigente RD 817/2015, los valores del índice de calidad WQI que los obtenidos por el cálculo del Índice general de la calidad (IGC), que es el actualmente utilizado por las Confederaciones Hidrográficas en España
- d) Para obtener una mayor correspondencia entre las desviaciones observadas en las variables biológicas (estado ecológico) frente a las variables fisicoquímicas (estado químico), se debe dar una mayor ponderación a las variables biológicas basadas en el fitoplancton y el bacterioplancton frente a las variables fisicoquímicas, de tal manera que en la asignación de los pesos relativos (w_i) se deben disminuir los valores de los coeficientes “a” que indican la importancia de las variables fisicoquímicas (propuestos por los autores de estos índices) y aumentar los valores de “a” para el fitoplancton y el bacterioplancton.

- e) Se deben incorporar variables complementarias al índice WQI de manera que se tengan en cuenta los requerimientos marcados por el RD 817/2015 en relación a las Normas de Calidad Ambientales (NCAs).

En cuanto a la calidad del agua superficial que va ser usada para consumo humano se alcanzaron las siguientes conclusiones:

- a) Al aplicar el nuevo subíndice propuesto en este trabajo para medir la calidad del agua superficial para su uso en consumo humano, utilizando como indicador biológico las cianobacterias a través de la determinación de la ficocianina, se observó una buena integración de este subíndice dentro del índice universal de la calidad del agua UWQI (Boyacioglu, 2007), en especial como un subíndice relacionado con el riesgo para la salud humana, adaptándose bien a las variaciones espaciales y estacionales de los tres ríos estudiados.
- b) La introducción de este nuevo subíndice tiene una gran importancia, ya que hasta la fecha no se ha tenido en cuenta este factor de riesgo dentro del índice UWQI, en especial en condiciones climáticas adversas. De tal manera que puede darse que no haya desviaciones importantes en las variables fisicoquímicas y en cambio se produzca una gran desviación, proliferación de cianobacterias, en las variables biológicas.

V4. Relativas a los modelos predictivos de calidad del agua de los ríos.

- a) Se ha propuesto en este trabajo una nueva metodología basada en la técnica multivariante de regresión PLS, que permite predecir la concentración de fitoplancton y cianofitas, a partir de 22 variables monitorizadas habitualmente en los ríos.
- b) Los modelos predictivos generados con PLS han presentado una bondad del ajuste elevada utilizando series de datos de entrenamiento. A su vez, dichos modelos se han comportado bien para la predicción de las concentraciones de fitoplancton y cianobacterias a partir de series de datos nuevas de

validación, si bien los porcentajes de error de predicción han sido mejores para el fitoplancton (10-25 %) que para las cianobacterias (40-60 %).

- c) Los modelos predictivos se formulan en ecuaciones del tipo de regresión múltiple lineal donde los coeficientes indican la participación de cada una de las variables dentro del modelo. En este sentido los coeficientes determinados han variado de unos ríos a otros y entre estaciones, lo cual era de esperar. No obstante se ha observado una cierta semejanza de los coeficientes para los periodos de verano seco, siendo estos los periodos que tienen mayor importancia en la predicción, ya que son los que se producen mayor proliferación del fitoplancton.

V.5 Relativas a la degradación de sustancias orgánicas mediante fotocátalisis en un reactor de TiO₂ soportado sobre fibra de vidrio

Se ha estudiado el rendimiento del reactor en función de sus variables operacionales utilizando como sustancia modelo el 4-clorofenol.

- a) Se ha comprobado que la superficie fotocatalítica, juega un papel importante sobre el rendimiento de degradación de la sustancia. Así, al aumentar la superficie fotocatalítica (número de sitios activos de TiO₂) aumenta la velocidad de degradación del sustrato. En los compuestos que se degradan simultáneamente por vía fotolítica (solo radiación) y fotocatalítica (radiación y fibra fotocatalítica) la superficie de catalizador juega un papel fundamental a la hora de que un proceso domine sobre el otro.
- b) El estudio del tiempo de contacto del contaminante en el reactor ha revelado que la transferencia de materia es limitante a caudales bajos de recirculación, mientras que la cinética superficial lo es a caudales moderados. Es decir, la velocidad de degradación aumenta con el aumento de caudal, aunque este efecto se invierte a medida que disminuye el tiempo de residencia ya que los fenómenos superficiales pasan a limitar la velocidad de reacción.
- c) Los fenómenos superficiales tienen una gran influencia, así la velocidad de reacción a concentraciones bajas se incrementa notablemente debido a la gran

cantidad de sitios libres, pero a medida que aumenta la concentración de sustancia la velocidad de reacción sigue un comportamiento asintótico debido a que la superficie del catalizador se satura, de manera que un aumento de la concentración del sustrato apenas incrementa la velocidad de reacción. Este fenómeno ocurre cuando los sitios del catalizador están ocupados, bien por los reactivos (a concentraciones elevadas) o bien por los productos de reacción. Un modelo que interpreta bien este comportamiento es el de Langmuir-Hinshelwood, cuya expresión es $v_o = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_o}{1+K C_o}$. Esta ecuación se ha ajustado por regresión no lineal a los distintos datos experimentales obteniéndose los valores de sus parámetros: constante de velocidad (k) y constante de equilibrio (K).

- d) Se ha observado que la adsorción superficial del 4-clorofenol sobre la superficie del reactor es alta. También se han determinado valores altos de la constante de equilibrio de adsorción (K) y consecuentemente valores elevados de la cobertura superficial Θ de la fibra, aumentando ambos con la concentración del 4-clorofenol.
- e) La temperatura tiene un pequeño efecto en la cinética de la reacción del 4-clorofenol, activada fónicamente, ya que se observaron valores bajos de energía de activación y entalpía de activación. Por otra parte se ha encontrado un valor alto de entropía de activación, lo que sugiere que el intermediato formado en la superficie del catalizador está más ordenado que los reactivos, lo que favorece la adsorción superficial del 4-clorofenol en la fibra fotocatalítica.
- f) Se ha comprobado que la suciedad que aparece sobre la superficie de la fibra que soporta al dióxido de titanio, después de varios experimentos, no afecta a la generación de radicales hidroxilo sobre la superficie del fotocatalizador. En cambio, la suciedad sobre el tubo de cuarzo que recubre la lámpara si tiene una influencia significativa sobre la velocidad de degradación del compuesto, ya que disminuye la intensidad de radiación de la lámpara que incide sobre la superficie del fotocatalizador.
- g) El estudio de estabilidad de la fibra frente a ácidos, bases y peróxidos, indica que la fibra es estable con el pH, excepto a pHs extremos, observándose pérdida de titanio a pHs muy ácidos y pérdida de silicio a pHs muy básicos. En cambio,

se observa que la fibra es menos estable frente a los peróxidos, debido a que a concentraciones altas de peróxidos se observa degradación de la fibra por pérdida de superficie activa (titanio) en la fibra.

- h) En los estudios de degradación de otros compuestos orgánicos con diferentes estructuras químicas y grado de sustitución (fenol, pireno y bisfenol A) se observaron bajas constantes de velocidad operacional (k_{op}), no apreciándose diferencias en cuanto a la estructura o grado de sustitución. Por el contrario, sí se observaron diferencias en cuanto a la concentración inicial de compuesto a degradar, siendo mayor la constante de velocidad operacional (k_{op}) de la reacción cuanto menor es la concentración inicial. Igualmente se ha apreciado que la velocidad de degradación sigue un comportamiento asintótico debido a que la superficie del catalizador se satura, lo que sugiere que se puede producir una inhibición del tipo exceso de sustrato. Se observa una mayor eficacia y eficiencia en la degradación de los compuestos orgánicos por vía fotocatalítica que por vía fotolítica en aquellos compuestos que pueden ser degradados por ambas vías.
- i) La toxicidad de los reactivos, productos y compuestos intermedios de la reacción de degradación de los contaminantes, disminuye con la degradación de los compuestos iniciales, lo cual, además de disminuir la ecotoxicidad de la muestra, sugiere una oxidación total o mineralización de los compuestos degradados, ya que estudios previos han demostrado que los intermedios de estas reacciones son más tóxicos que los reactivos.

V.6 Relativas a la degradación de sustancias inorgánicas como el amonio.

- a) Se ha observado que el amonio se puede descomponer tanto por vía fotolítica (acción de la radiación) como por vía fotocatalítica (radiación más fibra fotocatalítica), sin despreciar la volatilización del amonio por procesos de stripping (agitación y volatilización).
- b) Se comprobó que el porcentaje de eliminación del amonio es función principalmente del pH y de la intensidad de la lámpara, siendo mayor el

- porcentaje cuanto mayor es la intensidad de la lámpara y más básico es el pH (de los 3 pHs estudiados de 7,0 , 9,0 y 11,0).
- c) Un análisis de las especies que aparecen durante el proceso de degradación ha revelado que el amonio se descompone principalmente en nitrógeno gas y nitrato, siendo la especie intermedia nitrito muy inestable, ya que se forma y se transforma en otras especies rápidamente. El oxígeno no tiene una gran influencia en la reacción manteniéndose prácticamente constante. Por su parte, la conductividad aumenta con el pH y con la intensidad de la lámpara, indicando que hay una mayor formación de especies intermedias.
 - d) Los datos experimentales se ajustan bien a un modelo de adsorción de Langmuir-Hinshelwood. Las bajas constantes de equilibrio de adsorción (K), con valores de cobertura superficial que para altas concentraciones no superan el 10 % de recubrimiento, muestran una baja afinidad del amonio por la adsorción y reacción superficial en la fibra fotocatalítica, lo que se traduce en bajas constantes de velocidad operacional (k_{op}).
 - e) Se observó que las curvas cinéticas de progreso para la degradación del amonio tienden hacia un valor asintótico tipo meseta y no hacia la eliminación total del amonio como cabría esperar. Aunque el ajuste de los datos experimentales a este hecho experimental son aceptables, no explican el mayor porcentaje de eliminación del amonio con el pH y la intensidad de la lámpara, por lo que cabría pensar que se produce una inhibición de la reacción por la adsorción de especies intermedias en la superficie de la fibra fotocatalítica.
 - f) El estudio de las velocidades iniciales de reacción a distintas concentraciones iniciales de amonio parece mostrar que la descomposición del amonio debiera tender a cero, o eliminación total, pero la adsorción de especies intermedias sobre la fibra, en especial a bajas velocidades de reacción (pHs menos básicos y menor intensidad de reacción) provoca la saturación de la fibra y explica el límite máximo de degradación.
 - g) El buen ajuste de los datos experimentales a un modelo de dos reacciones paralelas de descomposición del amonio, confirma el mecanismo propuesto de degradación del amonio, consistente por un lado en la formación por vía

fotocatalítica y fotolítica de nitrógeno gas y por otro lado en la formación por vía fotocatalítica del nitrato.

- h) El estudio semicuantitativo y de caracterización estructural por microscopía electrónica del recubrimiento de la fibra fotocatalítica después de los experimentos realizados parece confirmar la hipótesis de adsorción de especies intermedias sobre la superficie del fotocatalizador.

V.7 Relativas a la inactivación de microorganismos del tipo *Clostridios* sulfito-reductores por fotocatálisis heterogénea en un reactor de TiO₂ soportado sobre fibra de vidrio.

- a) La fotocatálisis heterogénea con TiO₂ soportado sobre SiO₂ se muestra como una tecnología eficaz y eficiente para la eliminación de especies vegetativas y esporas de *Clostridium*, mientras que los tratamientos por simple fotólisis con radiación UV-C no llegan a inactivar totalmente las esporas de *Clostridium* sulfito-reductores.
- b) Las curvas de inactivación de las bacterias del género *Clostridium* por fotocatálisis se adapta a un modelo bifase con cola. En base a este modelo existirían a efectos de inactivación dos poblaciones, una sensible (primera parte de la curva) y una resistente (cola de la curva). Este modelo puede explicar la muerte celular de los microorganismos, en base al ataque de los radicales oxidantes a la pared celular, ya que las esporas (población resistente) tiene una pared celular más gruesa que las especies vegetativas (población sensible).
- c) Las curvas de inactivación de las bacterias del género *Clostridium* por fotólisis (solo radiación) se ajusta bien a un modelo bifase con hombro, donde hay también dos poblaciones, una primera resistente (hombro de la curva) y una sensible (segunda parte de la curva). Este modelo se interpretaría en función de un ataque de la radiación sobre el ADN de la célula bacteriana: inicialmente las bacterias serían resistentes a la radiación, lo cual sólo produciría unas cuantas lesiones letales y muchas lesiones subletales que se repararían con facilidad, pero a medida que se aumenta el tiempo de la dosis de radiación administrada se produciría un mayor número de lesiones letales, debido a mayor acumulación de

lesiones subletales, lo que conllevaría a una mayor velocidad de inactivación celular.

- d) Se ha comprobado que la inactivación de *Clostridium* por fotocátalisis es más rápida que por fotólisis, ya que las constantes de velocidad observadas son mayores en fotocátalisis que en fotólisis y menores los valores de los tiempos necesarios para reducir el primer ciclo logarítmico decimal de la población bacteriana.
- e) La velocidad de inactivación es mayor a menor concentración inicial de bacterias tratadas, tanto por tratamiento fotocatalítico como por fotólisis.

VI. Bibliografia

Abbasi, S.A. (2009). **Water quality index**. Ed. INCOH Secretariat, National Institute of Hydrology. Universidad de Roorkee, India.

Abdi, H. (2010). **Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression)**. DOI 10.1002/WICS.051/ WIREs Comp Stat/ www.wiley.com/wires/compstats, 6.

Adán Delgado, C. (2008) **Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar**. Tesis Doctoral. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, FACULTAD DE CIENCIA, Departamento de Química Física Aplicada

AENOR (2009) **Calidad del Agua** . 4.^a Edición. CD-ROM. ISBN 9788481436365

AENOR (2010) **Microbiología de los Alimentos** CDROM ISBN 9788481436983

Aguado, J., van Grieken, R. López-Muñoz M.J. and Marugán J. (2002). **Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts** *Catalysis Today*, 75, 95-102.

Ahmed M.B, Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., (2015) **Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges**, *Science Total Environment* 532, 112–126.

Ahmed S., Rasul M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., (2010) **Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments**. *Desalination* 261, 3-18

Almeida, S.F. Elias, C. Ferreira, J. Tornés, E. Puccinelli, C. Delmas, F. Dörflinger, G. Urbanič, G. Marcheggiani, S. Rosebery, J. Mancini, L. Sabater S. (2014) **Water quality assessment of rivers using diatom metrics across Mediterranean Europe: a methods intercalibration exercise** *Science Total Environment*, 476, pp. 768-776

Altomare, M. Chiarello, G.L., Costa, A., Guarino, M., Selli, E. (2012) **Photocatalytic abatement of ammonia in nitrogen-containing effluents**. *Chemical Engineering Journal* 191, 394.

Álvarez Rico, M., Pérez Marín, A., Álvarez-rico García I. (2002). **Los problemas del régimen económico-financiero del dominio público hidráulico**. Ed. Comares. Granada

Anderson C., Bard A. J., (1997). **Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials**. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (14) 2611-2616.

Anderson, D. M.; P. M. Glibert and J. M. Burkholder (2002): **Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrients sources, composition and consequences**. *Estuaries*, 25: 707-726

- Ando, Y., Tsuzuki, T., (1986). **The effect of hydrogen peroxide on spores of *Clostridium perfringens***. *Letters in Applied Microbiology*. 2, 65–68
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Longo G., (2000). **Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ slurries: an experimental validation of literature kinetic models**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75 (2), 131-136.
- APHA-AWWA-WPCF (1992) **Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales**. Diaz de Santos. Madrid
- Arai Y., Tanaka K., Khlaifat A. L., (2006). **Photocatalysis of SiO₂-loaded TiO₂**. *Journal of Molecular Catalysis A*, 243 (1), 85-88.
- Arco-Alaínez, M. (2014). **Memoria explicativa del filtro verde y el humedal. Centro de Interpretación del Bajo Tormes**. Ayuntamiento de Monleras, España
- Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., & Sorrell, C. C. (2002). **Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects**. *International journal of hydrogen energy*, 27(10), 991-1022.
- Barceló, D. and Sabater, S. (2010). **Water quality and assesment under scarcity: Prospects and challenges in Mediterranean watersheds**. *Journal of Hydrology* 383 (2010), 1-4.
- Bardsley, W.G., (2017). **Simfit Statistical package. v. 7.3.1 Academic 64-bit**. University of Manchester U.K., <http://www.simfit.man.ac.uk>
- Battin, T. J., Luyssaert, S.; Kaplan, L. A.; Aufdenkampe, A. K.; Richter, A. and Tranvik, L. J..(2009). **The boundless carbon cycle**. *Nature Geosciences* 2, 598-600
- Bems B., Jentoft F. C., Schlögl R., (1999). **Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids**. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (2), 155-163.
- Béchet Q., Shilton A., Guieysse B. (2013) **Modeling the effects of light and temperature on algae growth: State of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation**. *Biotechnology Advances* 31, (8), 1648-1663
- Biddanda, B., M.Ogdahl & J. Cotner. (2001). **Dominance of bacterial metabolism in oligotrophic relative to eutrophic waters**. *Limnology. Oceanography*. 46: 730-739
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M., (2002). **Photocatalytic degradation for environmental applications: a review**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 77 (1), 102 – 116.

- Blanco J.; Malato S.; Estrada C.A.; Bandala E.R.; Gelover S.; Leal T. (2001) **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 3, 51-76
- Blesa M.A.; Sánchez B. (2004) **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. Editorial CIEMAT. ISBN:84-7834-489-6
- Bolton, J.R. y Linden, K.G. (2003). **Standardization of methods for fluence (UV Dose). Determination in bench-scale UV experiments**. *Journal of environmental Engineering*, 129: 209-215.
- Bonnans J.F.; Gilbert J.C.; Lemarchal C. and Sagastizábal C.A. (2002). **Numerical Optimization: Theoretical and Practical Aspects**. New York, U.S.A.: Springer-Verlag New York, Inc.
- Bossmann S. H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E. P., Payawan L., Straub M., Wörner M., Braun A. M., (1998). **New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions**. *The Journal of Physical Chemistry A*. 102 (28), 5542 – 5550.
- Boyacioglu H., (2007) **Development of a water quality index based on a European classification scheme** *Water SA*, vol. 33, pp. 101-106,
- Braham R.J., Harris A. T. (2009). **Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 8890–8905
- Brett MT, Goldman CR. (1996). **A meta-analysis of the freshwater trophic cascade**. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 93: 7723-7726.
- Briner, S., Elkin, C., Huber, R., (2013). **Evaluating the relative impact of climate and economic changes on forest and agricultural ecosystem services in mountain regions**. *Journal Environmental Management*. 129, 414–422.
- Brown, R.M., McClelland, N.I., Deininger, R.A. and Tozer, R.G. (1970). **A water quality index- Do we care?** *Water & sewage works*, 117, 339-343
- Buchanan, R.L., Golden, M.H., Whiting, R.C., (1993). **Differentiation of the effects of pH and lactic or acetic acid concentration on the kinetics of Listeria monocytogenes inactivation**. *Journal of Food Protection* 56 (6), 474– 478.
- Cachaza Gianzo, E., Diez Mateos, A. and García-Prieto, J.C. (2005). **La fotocátalisis como tecnología para la desinfección del agua sin aditivos químicos. Ensayos del reactor fotocatalítico UBE en la inactivación de microorganismos**. *Revista Tecnología del Agua* 261, 81-85.

Carey J.H.; Lawrence J.; Tosine H.M. **Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 16(6) (1976) 697-701

Carlson, R.E. and J. Simpson. 1996. **A Coordinator's Guide to Volunteer Lake Monitoring Methods.** North American Lake Management Society. 96 pp.

Carney R. L.; Seymour J. R. Westhorpe D. and Mitrovic S. M. (2016) **Lotic bacterioplankton and phytoplankton community changes under dissolved organic-carbon amendment: evidence for competition for nutrients** *Marine and Freshwater Research* 67(9) 1362-1373

Casadio, A. Maglionico, M. Bolognesi, A. Artina, S. (2010). **Toxicity and pollutant impact analysis in an urban river due to combined sewer overflows loads.** *Water Science and Technology*, vol. 61, No. 1, pp. 207-215

Casas, M. E., & Bester, K. (2015). **Can those organic micropollutants that are recalcitrant in activated sludge treatment be removed from wastewater by biofilm reactors (slow sand filters)?** *Science of the Total Environment*, 506, 315–322.

Cassano, A.E. and Alfano, O.M. (2000) **Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors** *Catalysis Today* 58, 167.

Catherine, A., Escoffier, N., Belhocine A., Nasri A.B., Hamlaoui S., Yepremian C., Bernard C., Troussellier M. (2012) **On the use of the FluoroProbe, a phytoplankton quantification method based on fluorescence excitation spectra for large-scale surveys of lakes and reservoirs,** *Water Research*, 46, 1771–1784.

Catlett D. and Siegel D.A. (2017) **Phytoplankton Pigment Communities Can be Modeled Using Unique Relationships With Spectral Absorption Signatures in a Dynamic Coastal Environment.** *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123, 1, 246-264

CCME, (2001) **Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life** *Winnipeg Technical Report*, CCME Water Quality Index 1.0, p. 13p

Ceballos-Barbancho. A.; Morán- Tejada, E.; Luengo-Ugidos, M.A.; Llorente-Pinto, J.M; (2008) **Water resources and environmental change in a Mediterranean environment: The south-west sector of the Duero river basin (Spain).** *Journal of Hydrology* 351, (1–2), 30, 126-138.

Cerf, O. (1977). **A review. Tailing of survival curves of bacterial spores.** *Journal of Applied Microbiology*, 42: 1-19.

Chorus, I. (2012). **Current approaches to Cyanotoxin risk assessment, risk management and regulations in different countries.** Federal Environment Agency, Germany. 151 pp.

- Cude, C.G. (2001). **Oregon water quality index: a tool for evaluating water quality management effectiveness.** *Journal of the American Water Resources Association*, 37(1), 125-137
- Chen PJ, Linden KG, Hinton DE, Kashiwada S, Rosenfeldt EJ, Kullman SW. (2016) **Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation.** *Chemosphere*. 65(7):1094-102.
- Chiang K., Lim T., Tsen L., Lee C., (2004). **Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol a by TiO₂ and platinized TiO₂.** *Applied Catalysis A* 261 (2), 225-237.
- Chick, H. (1908). **An investigation into the laws of disinfection.** *Journal of Hygiene*, 8: 92-158.
- Choquette-Labbé, M., Shewa, W.A. Lalman J.A. and Shanmugam, S.R. (2014) **Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO₂ Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology.** *Water*, 6(6), 1785-1806
- Chong, M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C., (2010). **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review.** *Water Research*. 44, 2997-3027
- Cidu R. and Biddau R., (2007). **Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area,** *Applied Geochemistry*, 22(12), 2777-2794
- Cobelas, M. & Olmo, A. (1992). **Eutrophication in Spanish freshwater ecosystems.** *Limnetica*. 8. p.pp. 263-266.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Lancelot, C., Likens, G.E., (2009). **Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus.** *Science* 323, 1014-1015.
- Coroller, L., Leguérinel, I., Mettler, E., Savy, N., Mafart, P. (2006). **A general model based on two mixed Weibull distributions of bacterial resistance, for fitting various shapes of inactivation curves.** *Applied and Environmental Microbiology, American Society for Microbiology*, 72 (10), 6493-6502.
- Coveney M., **Bacterial uptake of photosynthetic carbon from freshwater phytoplankton,** *Oikos*, 38, 8-20 (1982).
- Currie, D.J., Kalff, J., (1984). **A comparison of the abilities of freshwater algae and bacteria to acquire and retain phosphorus.** *Limnology and Oceanography*, 298-310.

De Felipe-Garcia, F. (2008). **Instalación de fotocatalizador para desinfectar el agua de la torre de refrigeración en la clínica La Luz de Madrid.** *Revista Montajes e Instalaciones (Octubre)*, 78- 82.

Degermenci, N. Ata, N.O. Yildiz, E. (2012) **Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 399.

De Lasa, H., Serrano Rosales, B., (2009) **Advances in Chemical Engineering Volume 36: Photocatalytic Technologies.** ELSEVIER. Chapter 3, 69-108.

De Zwart D, Trivedi RC. (1995) **Manual on integrated water quality evaluation.** 442 p in English 1995. *RIVM* The Netherlands

Dimitriu D., Bally A., Ballif C., Hones P., Schmid P., Sanjinés R., Lévy F., Pârvulescu V., (2000). **Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering.** *Applied Catalysis B* 25 (2-3), 83-92.

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de las aguas. Directiva Marco del Agua.

Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas

Dolin, M.I., (1959). **Oxidation of reduced diphosphopyridine nucleotide by Clostridium perfringens. I. Relation of peroxide to the over-all reaction.** *Journal of Bacteriology.* 77, 383–392.

Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I. (2001). **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.** Rede CYTED, La Plata, Cap. 1.

Downes, A. y Blunt, T. P. (1877). **Researches on the Effect of Light Upon Bacteria and Other Organisms.** *Proceedings of the Royal Society of London* 26, 488-500.

Drogué P., Elmaleh S., Rumeau M., Bernard C., Rambaud A., (2001). **Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell.** *Water Research.* 35 (13), 3235-3241

Duh J., Shandas V., Chang H. y George L. (2008). **Rates of urbanization and the resilience of air and water quality.** *Science Total Environmental.* 400, 238-256

Dunlop, P.S.M., McMurray, T.A., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., (2008). **Photocatalytic inactivation of Clostridium perfringens spores on TiO₂ electrodes** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 196, 113–119.

Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Trygg, J., Wikström, C., and Wold, S. (2006). **Multi- and Megavariate Data Analysis. Part I: Basic Principles and Applications**. Umeå (Sweden): UMETRICS AB

Esbensen, K. H. (2010). *Multivariate Data Analysis In Practice*. Oslo: CAMO software.

Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti M. (2007), **Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents**. *Journal of Hazardous Materials* 149, 631-642.

Fanesi A., Wagner H., Wilhelm C. (2017) **Phytoplankton growth rate modelling: can spectroscopic cell chemotyping be superior to physiological predictors?** *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 284, 1848

Faurie C., Hemptinne J.L., Medori P., (2003) **(5ème) Ecologie – Approche scientifique et pratique**, Tec & Doc Lavoisier Editions. Paris.

Feio, M.J., Aguiar, F.C., Almeida, S.F.P., Ferreira, J., Ferreira, M.T., Elias, C., Serra, S.R.S., Buffagni, A., Cambra, J., Chauvin, C., Delmas, F., Dörflinger, G., Erba, S., Flor, Ferréol N., Germ, M., Mancini L., Manolaki, P., Marcheggiani, S., Minciardi, M.R., Munné, A., Papastergiadou, E., Prat, N., Puccinelli, C., Rosebery, J., Sabater, S., Ciadamidaro, S., Tornés, E., Tziortzis, I., Urbanič, G., Vieira, C., (2014). **Least disturbed condition for European Mediterranean rivers**. *Science Total Environmental* 476–477, 745–756.

Fernández Ibáñez, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: **Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas**. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Fernández, N.J. y Solano, F. (2007). **Índices de calidad y de contaminación del agua**. Segunda edición. Edita Universidad de Pamplona. Colombia.

Fishbach D. B., Lemoine P. M., (1990). **Influence of a CVD carbon coating on the mechanical property stability of nicalon sic fiber**. *Composites Science and Technology* 37 (1-3), 55-61.

Fourqurean, J.W.; Jones R.D.; Zieman J.C. (1993) **Process Influencing Water Column Nutrient Characteristics and Phosphorus Limitation of Phytoplankton Biomass in Florida Bay, FL, USA: Inferences from Spatial Distributions**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 36, (3), 295-314

Fox M. A., Dulay M. T., (1993). **Heterogeneous photocatalysis**. *Chemical Reviews* 93 (1), 341 – 357.

Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). **TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3), 398-406.

Fuhrman L., (1991). **Bacterioplankton roles in cycling of organic matter: a microbial food web uptake**, In: *Brookhaven National Laboratory Symposium*, Plenum Press, 1, 1-22

Gabriel, K. R. (1971). **The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis**. *Biometrika*, 58(3), 453-467.

Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte**. CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea.

Gagnon, C. Gagné, F. Turcotte, P. Saulnier, I. Blaise, C. Salazar, M. Salazar, S. (2006). **Exposure of caged mussels to metals in a primary-treated municipal wastewater plume**. *Chemosphere*, vol. 62, pp. 998–1010.

García, T.V. (2012). **Propuesta de índices de calidad de agua para ecosistemas hídricos de Chile**. Tesis para optar al grado de ingeniero civil. Universidad de Chile. Santiago de Chile. Chile.

García-Prieto, J.C., Cachaza Silverio, J.M (2008) “**Reutilización y Depuración Sostenible de Aguas Residuales en Pequeños Municipios Ejemplos: Municipios de Villavieja de Yeltes y Monleras**” *Revista Tecnoambiente* nº 186 año XVIII.

García-Prieto, J.C.; Cachaza, J.M., Pérez-Galende, P., García Roig, M. (2012) **Impact of drought on the ecological and chemical status of surface water and on the content of arsenic and fluoride pollutants of groundwater in the province of Salamanca (Western Spain)** *Chemistry and Ecology* 28(6),1-16

Gaya, U. I., Abdullah, A. H., (2008). **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems**. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 1-12.

Geeraerd, A.H.; Valdramidis, V.P. y Van Impe, J.F. (2005). **GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves**. *International Journal of Food Microbiology*, 102:95-105.

Gerischer, H.; Mauerer, A.(1970) **Untersuchungen Zur anodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 25, 421

Gerrity, D.; Ryu, H.; Crittenden, J.; Abbaszadegan, M. **Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light**. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2008, 43, 1261–1270.

Giorgi, F., Lionello P. (2008) **Climate change projections for the Mediterranean region** *Global and Planetary Change*, 63, 90-104

Glaze W., 1987. **Drinking-water treatment with ozone**. *Environmental Science & Technology* 21 (3), 224-230

- Gogate P. R., Pandit A. B., (2000). **Engineering design methods for cavitation reactors ii: hydrodynamic cavitation.** *AIChE Journal* 46 (8), 1641 – 1649.
- Gogate P. R., (2002). Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Adv. Environ. Res.* 6 (3), 335-358.
- Gogate P. R., Pandit A. B., (2004a). **A review of imperative technologies for wastewater treatment i: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research* 8 (3-4), 501-551.
- Gogate P. R., Pandit A. B., (2004b). **A review of imperative technologies for wastewater treatment ii: hybrid methods.** *Advances in Environmental Research* 8 (3-4), 553-597.
- Gogniat, G.; Thyssen, M.; Denis, M.; Pulgarin, C.; Dukan, S. (2006). **The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity.** *FEMS Microbiology Letters*, 258(1): 18-24.
- Gomes A.I., Santos J.C., Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R. (2009). **Inactivation of bacteria E.coli and photodegradation of humic acids using natural sunlight.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 283-291.
- Green RE. and Gould R.W. (2008) **A predictive model for satellite-derived phytoplankton absorption over the Louisiana shelf hypoxic zone: Effects of nutrients and physical forcing.** *Journal of Geophysical Research: Oceans* 113, 6
- Gregor, J.; Marsálek B. (2004) **Freshwater phytoplankton quantification by chlorophyll a: a comparative study of in vitro, in vivo and in situ methods** *Water Research* 38, 517–522
- Grela, M. A., Loeb, B., Restrepo, G. M., Lagorio, M. G., & San Román, E. (2004). **Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.** Editorial CIEMAT. Madrid, España.
- Groocock, N.H. (1984). **Disinfection of drinking water by ultraviolet light.** *Journal of the Institute of Water Engineers and Scientists*, 38(20): 163-172.
- Grossman, J. N.; Stern, P.; Kirich, M.L. and Kahan, T.F. (2016) **Anthracene and pyrene photolysis kinetics in aqueous, organic, and mixed aqueous-organic phases.** *Atmospheric Environment* 128:158-164.
- Guevara, A. (1996). **Control de calidad del agua. Análisis de las normas de control de la calidad de las aguas.** Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. OMS, Lima.
- Gyürek L.L. y Finch G.R. (1998). **Modeling water treatment chemical disinfection kinetics.** *Journal of Environmental Engineering*, 124 (9), 783-793.

Hallegraeff GM. (1993). **A review of harmful algae blooms and their apparent global increase.** *Phycologia* 32, 79-99.

Han, H., Allan, J.D., Scavia, D., (2009). **Influence of climate and human activities on the relationship between watershed nitrogen input and river export.** *Environmental Science Technology* 43 (6), 1916–1922

Havens, K.E., Work K.A. & East, T.L.. (2000). **Relative efficiencies of carbon transfer from bacteria and algae to zooplankton in a subtropical lake.** *Journal of Plankton Research* 22, 1801-1809

Hernández Muñoz, A. (1994) **Depuración de Aguas Residuales.** Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid

Herrmann, J. M. (1999). **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis today*, 53(1), 115-129.

Herrmann, J. M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., & Blanco, J. (1999b). **Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension.** *Catalysis Today*, 54(2), 255-265.

Herrmann, J. M. (2005). **Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea.** Université Claude Bernard Lyon, Francia. Capítulo 10, 153-170

Hitchman M., Tian F., (2002). **Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 13, 165-172.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995). **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chemical Reviews* 95 (1), 69 – 96.

Hofstadler K., Bauer R., Novalic S., Heilser G., (1994). **New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol.** *Environmental Science Technology* 28 (4), 670 – 674.

Hom L.W. 1972. **Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem.** *Journal of Sanitary Engineering Division*, 98 (1), 183-193.

Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H., Hidaka H., Serpone N., (2002). **Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth.** *Applied Catalysis B* 37 (2), 117-129.

Horton, R.K., (1965) **An index number system for rating water quality,** *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 37(3). 300-305. 1965.

- Huang, H. Chen, G. Zhang, Q. (2012). **Influence of River Sinuosity on the Distribution of Conservative Pollutants**. *Journal of hydrologic engineering*, vol. 17, No. 12, pp. 1296-1301.
- Huang, H. Song, Q. Wang, W. Wu, S. Dai, J. (2012) **Treatment of anaerobic digester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process** *Journal of Environmental Management* 101, 68.
- Humborg C, Ittekkot V, Cociasu A, Bodungen BV. (1997). **Effect of Danube river dam on black sea biogeochemistry and ecosystem structure**. *Nature* 386: 385-388.
- Hutchinson GE. (1961). **The paradox of the plankton**. *The American Naturalist* 95: 137-145
- Ibañez, J.A.; Litter, M.I.; Pizarro, R.A. (2003). **Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*. Comparative study with other Gram (-) bacteria**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1): 81-85.
- Ibelings, B.W., L.C. Backer, W. Edwin, A. Kardinaal & I. Chorus. (2014). **Current approaches to cyanotoxin risk assessment and risk management around the globe**. *Harmful Algae*. 40:63–74.
- Ibrahim, G.U., Abdullah, A.H. (2008) **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems**. *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry*. Rev. 9, 1–12
- IMDEA 2017 <http://www.agua.imdea.org/noticias/2017/bisfenol-una-sustancia-altamente-preocupante> (Visitada en septiembre 2017)
- Ince N. H., (1999). **Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation**. *Water Research*. 33 (4), 1080-1084.
- Ireland, J.C.; Klostermann, P.; Rice, E.W.; Clark, R.M. (1993). **Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation**. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(5): 1668-1670.
- Ishikawa T., Yamaoka H., Hara Y., Fujil T. & Nagasawa T., (2002). **A general process for in situ formation of functional surface layers on ceramics**, *Nature*, 416, 64 – 67.
- Ishikawa T., (2005). **Advances in inorganic fibres**. *Polymeric and Inorganic Fibres* 178, 109-144.
- Iturriaga R. y Zsolnay A., (1983). **Heterotrophic uptake and transformation of phytoplankton extracellular products**, *Botánica Marina*, 26, 375-381

- Iwasaki T., Satoh M., Ito T., (2004). **Coating of soft metal particles with ceramic fines using a dry mechanical method.** *Journal of Materials Processing Technology* 146 (3), 330-337.
- Jansson, M., Bergström, A. K., Blomqvist, P., Drakare, S. (2000) **Allochthonous organic carbon and phytoplankton/bacterioplankton production relationships in lakes.** *Ecology* 81, (11), 3250-3255
- Jansson, M., Bergstrom, A.K., Lymer, D., Vrede, K., Karlsson, J., (2006). **Bacterioplankton growth and nutrient use efficiencies under variable organic carbon and inorganic phosphorus ratios.** *Microbiology Ecology* 52, 358-364
- Kamat P. V., (1993). **Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces.** *Chemical Reviews* 93 (1), 267 – 300.
- Karaouzas, I., Smeti, E., Vourka, A., Vardakas, L., Mentzafou, A., Tornés, E., Sabater, S., Muñoz, I., Skoulikidis, N.T., Kalogianni, E. (2018) **Assessing the ecological effects of water stress and pollution in a temporary river - Implications for water management.** *Science of the Total Environment* 618, 1591-1604
- Kasprzyk-hordern B., Ziorek M., Nawrocki J., (2003). **Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment.** *Applied Catalysis B* 46 (4), 639-669.
- Keane, D., McGuigan, K., Ibañez P., Polo-López, M.I., Byrne, J.A., Dunlop, P.S., O'Shea K., Dionysiou D. and Pillai S.C. (2014) **Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design** *Catalysis Science & Technology* 4, 1211-1226
- Ki, S. Hwang, J. Kang, J. Kim, J. (2009). **An analytical model for nonconservative pollutants mixing in the surf zone.** *Water Science and Technology*, vol.59, No. 11, pp 2117-2124
- Kim, J. Y., Lee, C., Cho, M. y Yoon, J. (2008). **Enhanced inactivation of E. coli and MS-2 phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation.** *Water Research* 42, 356-362.
- Kitano M., Matsuoka M., Ueshima M., Anpo M., (2007). **Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts.** *Applied Catalysis A General* 325(1), 1-14
- Kiwi, J. y Nadtochenko, V. (2005). **Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the TiO₂ interface by ATR-FTIR and laser kinetic spectroscopy.** *Langmuir*, 21: 4631-4641
- Konstantinou I. K., Albanis T. A., 2004. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review.** *Applied Catalysis B* 49 (1), 1-14.

Kudela R.M., Palacios, S.L., Austerberry D.C., Accorsi E.C., Guild L.S. and Torres-Perez J. (2015) **Application of hyperspectral remote sensing to cyanobacterial blooms in inland waters**. *Remote Sensing of Environment*, 167, 196-205

Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). **Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study**. *Catalysis Communications*, 9(1), 82-84.

Lamontagne, M.P., Provencher, M. (1977). **Méthode de la détermination d'un indice d'appréciation de la qualité des eaux selon différentes utilisations**. Service de la qualité des eaux. Ministère des Richesses naturelles. Québec. W.E. 34

Lanao, M., Ormad, M.P., Goñi, P., Miguel, N., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L., (2010). **Inactivation of Clostridium perfringens spores and vegetative cells by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂**. *Solar Energy* 84, 703–709.

Larose, D. T., & Larose. (2014). **Discovering knowledge in data: an introduction to Data Mining**. John Wiley & Sons. New York

Lee J., Choi, W. and Yoon, J. (2002) **Selective Photocatalytic Oxidation of NH₃ to N₂ on Platinized TiO₂ in Water** *Environmental Science & Technology* 36 (24), 5462-5468.

Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., (1993). **Photochemical processes for water treatment**. *Chemical Reviews* 93 (2), 671 – 698.

Lévêque C., (1996) **Ecosystèmes aquatiques**, Ed. Hachette. Paris

Li S., Xu Z., Wang H., Wang J. y Zhang Q. (2009). **Geochemistry of the upper Han River basin, China. 3: Antropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load**. *Chemical Geology* 264, 89-95.

Linsebigler, A.L, Lu, G. and Yates, J.T. (1995). **Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results**. *Chemical Reviews* 93, 735–758.

Lorch, W. (1987). **Handbook of Water Purification**. 2nd. ed. Chichester, UK: Ellis Horwood.

Low, G.K.-C. McEvoy, S.R. and Matthews, R.W. (1991) **Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms**, *Environmental Science & Technology* 25, 460–467.

Lui S. X., Chen X. Y., Chen X., (2007). **A TiO₂/ac composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method**. *Journal of Hazardous Materials*. 143 (1-2), 257-263.

- Lydakakis, N., Riga, D., Katsivel, E., Mantzavinos, D., y Xekoukoulotakis, N. **Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis.** *Desalination* 2010; 250, 351-355
- Macfaul P. A., Wayner D. D. M., Ingold K. U., (1998). **A radical account of "oxygenated Fenton chemistry"**. *Accounts of Chemical Research* 31 (4), 159 – 162.
- Madriz, L, Tatá, J and Vargas, R. (2014) **The Photocatalytic Oxidation of 4-Chlorophenol Using Bi₂WO₆ under Solar Light Irradiation.** *International Journal of Photochemistry*, Article ID 387536, 6
- Mafart P., Couvert O., Gaillard S., Leguerinel I. 2002. **On calculating sterility in thermal preservation methods: application of the Weibull frequency distribution model.** *International Journal of Food Microbiology*, 72, 107-113.
- Malato S., Blanco J., Alarcón D. C., Maldonado M. I., Fernández-Ibañez P., Gernjak W., (2007). **Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors.** *Catalisys Today* 122 (1-2), 137-149.
- Malato S., Fernández-Ibañez P, Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W., (2009). **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends.** *Catalisys Today* 147, 1-59.
- Manahan, S.E. (1991). **Environmental Chemistry** (1st Edn), pp. 128 - 132, Lewis Publishers, Chelsea.
- Maness, P.C.; Smolinski, S.; Blake, D.M.; Huang, Z.; Wolfrum, E.J.; Jacoby, W.A. (1999). **Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism.** *Applied Environmental Microbiology*, 65: 4094-4098.
- Marchetto A., Colombaroli, D. Tinner W. (2008) **Diatom response to mid-Holocene climate change in Lago di Massaciuccoli (Tuscany, Italy)** *Journal of Paleolimnology*, 40, (1), pp 235–245.
- Marina-Sánchez, D. (2009). **Desinfección de aguas de todo tipo de industrias. Eficacia absoluta con el fotocatalizador UBE.** *Revista Alimentación, equipos y tecnología* 244, 44- 46.
- Martín Moneris M., (1998). **Modelación de la calidad en aguas superficiales. Aplicación al caso de la albufera de valencia**, Tesis doctoral, Universidad de Valencia.
- Masschelein, W.J. (2002). **Ultraviolet light in water and wastewater sanitation.** Ed. R.P. Rice., CRC Press, Boca Raton, Florida, ISBN 1-56670-603-3, 174 pp.

- Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H. (1985). **Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders**. *FEMS Microbiology Letters*, 29: 211-214.
- Meille V., (2006). **Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces**. *Applied Catalysis A* 315, 1-17.
- Meybeck M. (2005). **Global occurrence of major elements in rivers**. En: **Surface and ground water, weathering, and soils**. *Treatise of geochemistry Vol. 5*, (J.E. Drever, Ed.), Elsevier-Pergamon, Oxford, Gran Bretaña, pp 207-223.
- Meyer M.T., Thurman E.M., (1996). **Herbicide Metabolites in Surface Water and Ground Water**, ACS Symposium Series 630, American Chemical Society: Washington D.C.
- Mitchell, W. J. (2001). General Biology and Physiology. In H. Bahl & P. Dürre (Eds.), **Clostridia: Biotechnology and Medical Applications**. pp. 72 – 83. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
- Mills A., Morris S., (1993). **Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 71 (1), 75-83.
- Mimikou M.A., Baltas E., Varanou E., and Pantazis K., (2000). **Regional Impacts of Climate Change on Water Resources Quantity and Quality Indicators** *Journal of Hydrology* 234, 95–109.
- Montgomery, D.C., Peck, E. and Vining, G.G., (2012). **Introduction to linear regression analysis**. 5º edición. Ed. John Wiley and sons. Estados Unidos.
- Murfin A. M., Binner J. G. P., (1998). **Thermally enhanced slip casting of alumina ceramics**. *Ceram. Int.* 24 (8), 597-603.
- Nakano, R.; Ishiguro, H.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y. **Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film**. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2012, 11, 1293–1298
- Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., Escrig, D. y Costa, V. (2009). **Photocatalytic water disinfection of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia* using a fibrous ceramic TiO₂ photocatalyst**. *Water Science and Technology* 59, 639- 645.
- Navarro-Ortega, A., Sabater, S., Barceló, D., (2014). **Scarcity and multiple stressors in the Mediterranean water resources: the SCARCE and GLOBAQUA research projects**. *Contributions to Science* 10, 193–205.
- Nyce, C. (2007), **Predictive Analytics White Paper**, American Institute for Chartered Property Casualty Underwriters/Insurance Institute of America,

Núñez-Núñez, C., Proal-Nájera, J.B., Chairez-Hernández, I. García-Roig, M., Melgoza-Alemán, R.M. and García-Prieto, J.C. (2018) **Kinetics and Statistical Approach of Coliforms Inactivation in Municipal Wastewater by UV-C/H₂O₂ Heterogeneous (TiO₂/SiO₂) Photocatalysis and Photolysis** *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* (Remitido)

OECD (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico). (1982) **Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control.** Cooperative Programmers on Monitoring of Inland Waters (Eutrophication Control), Environment Directorate, OECD Paris, *Final Report*. France

Ononye, A. I. McIntosh, A. R. Bolton, J. R. (1986) **Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions. 1. Spin trapping and flash photolysis electron paramagnetic resonance studies.** *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (23), pp 6266–6270

Ott, W. (1978). **Environmental Indices, Theory And Practice.** Aa Science, Ann Arbor, Michigan, USA, 371 p.

Ouyang, Y. (2005). **Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis.** *Water research*, 39(12), 2621-2635

Paerl, H.W., (2008). **Nutrient and other environmental controls of harmful cyanobacterial blooms along the freshwater-marine continuum.** *Advances in Experimental Medicine and Biology* 619, 216-241.

Pantoja-Espinosa, J.C., Proal-Nájera, J.B., García Roig, M., Chairez-Hernández, I., Osorio-Revilla, G.I. (2015) **Eficiencias comparativas de inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales por fotólisis (UV) y por fotocatalisis (UV/TiO₂/SiO₂). Caso: depuradora de aguas de Salamanca, España.** *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 14, (1), 119-135.

Patiño, Y., Díaz E. y Ordoñez S. **Microcontaminantes Emergentes en Aguas: tipos y sistemas de tratamiento.** *Avances en Ciencias e Ingeniería* 5(2), 1-20 (2014)

Park, S., Chin S. S., Jia, Y., Fane, A. G., (2010). **Regeneration of pac saturated by bisphenol a in PAC/TiO₂ combined photocatalysis system.** *Desalination* 250, 908 – 914.

Parra S. (2001) **Coupling photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects.** *Tesis Doctoral*. Thèse n° 2470 Présentée au Département de Génie Rural. École Polytechnique Fédérale de Lausanne

Parra S., Stanca S., Guasaquillo I., Thampi K., (2004). **Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂.** *Applied Catalysis B* 51 (2), 107-116.

- Peill, N.J., Hoffmann M.R., 1996. **Chemical and Physical Characterization of a TiO₂-Coated Fiber Optic Cable Reactor.** *Environmental Science & Technology*. 30, 2806-2812
- Payment, P., 1999. **Poor efficacy of residual chlorine disinfectant in drinking water to inactivate waterborne pathogens in distribution systems.** *Canadian Journal of Microbiology*. 45, 709–715
- Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O'Shea, K.; *et al.* **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.** (2012) *Applied Catalysis B*, 125, 331–349
- Pelizzetti, E.; Minero, C. (1993). **Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles.** *Electrochimica Acta*, 38 (1), 47
- Pelletier G.J. y Chapra S.C. (2005). **QUAL2Kw theory and documentation: A modeling framework for simulating river and stream water quality, version 5.1** <http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/models.html>
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S., (2004). **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B* 47 (4), 219-256.
- Petrovic M., Gonzalez S., Barceló D., (2003). **Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.** *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22 (10), 685-696
- Phillips, G. (2014). **Progress towards the implementation of the European Water Framework Directive (2000 - 2012).** *Aquatic Ecosystem Health & Management*. 17, (4) pp. 424–436.
- Pignatello J.J.; Liu D.; Huston P. (1999) **Evidence for additional oxidant in the photoassisted fenton reaction.** *Environmental Science & Technology* 33, 1832
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., Mackay, A., (2006). **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36, 1-84
- Purves KP, Orians GH, y Heller HG (1992) **Life: The science of biology.** Ed. *Sinauer Associates*. Boston.
- Rahimi, S. Ahmadian, M. Barati, R. Yousefi, N. Moussavi, S.P. Rahimi, K. Reshadat, S. Ghasemi, S.R. Gilan, N.R., Fatehizadeh, A. (2014) **Photocatalytic removal of cadmium (II) and lead (II) from simulated wastewater at continuous and batch system.** *International Journal of Environmental Health Engineering* 3, 31

- Ramírez, A., Restrepo, R. & Viña, G. (1997). **Cuatro índices de contaminación para caracterización de aguas continentales. Formulación y Aplicación.** *Ciencia, Tecnología y Futuro* 1(3), 135-153
- Randall, D.J and Tsui T.K. (2002) **Ammonia toxicity in fish.** *Marine Pollution Bulletin.* 45, 1–12, 17-23
- Rayne, S., Forest, K., Friesena, K.J. (2009) **Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives. A review.** *Environment International* 35 (2), 425-437.
- Redfield A.C., (1958) **The biological control of chemical factors in the environment.** *American Scientist*, 205-221.
- Reynolds, C.S. (2002) **Ecological pattern and ecosystem theory.** *Ecological Modelling*, 158(3), 181-200.
- Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2016). **Water analysis: emerging contaminants and current issues.** *Analytical Chemistry*, 88(1), 546–582.
- Richardson, T.L.; Lawrenz E., Pinckney J.L.; Guajardo R.; Walker E.A.; Paerl H.W., MacIntyre H.L. (2010) **Spectral fluorometric characterization of phytoplankton community composition using the Algae Online Analyser.** *Water Research* 44, 2461–2472
- Rincón, A.G. y Pulgarín, C. (2003) **Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 44: 263-284.
- Rodriguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W. y Blesa, M. A. (2005). **El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones.** *Solar Safe Water*, 9, 135-152.
- Rodriguez, M.E. (2003) **Estudio de un modelo de autodepuración natural para la cuenca del río Ebro.** *Tesis de Doctorado.* Escuela Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.
- Rosenfeldt, E. J. ; Linden, K. G. **Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes,** *Environmental Science and Technology.* 38, 5476-5483, 2004.
- Rosnfeldt E. J., Linden K. G., Canonica S., Von Gunten U., (2006). **Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation pro-cesses O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂.** *Water Research.* 40 (20), 3695-3704
- Rutala, W.A. y Weber, D.J. (2004) **Registration of disinfectants based on relative microbicidal activity.** *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 25(4): 333-341.

Ryu, H.; Gerrity, D.; Crittenden, J.C.; Abbaszadegan, M. **Photocatalytic inactivation of cryptosporidium parvum with TiO₂ and low-pressure ultraviolet irradiation.** *Water Research*. 2008, 42, 1523–1530.

Sabater, S., Barceló, D., De Castro Català, N., Ginebreda, A., Kuzmanovic, M., Petrovic, M., Picó, Y., Ponsatí, L., Tornés, E., Muñoz, I., (2016). **Share defects of organic microcontaminants and environmental stressors on biofilms and invertebrates in impaired rivers.** *Environmental Pollution* 210, 303–314

Salaices, M., Serrano, B., de Lasa, H.I., (2004) **Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors.** *Chemical Engineering Science* 59, 3-15.

Salimi M., Esrafilí A., Gholami M., Jafari A.J., Kalantary R.R., Farzadkia M., Kermani M., Sobhi H.R. (2017) **Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies.** *Environmental Monitoring and Assessment* 189: 414

Samboni, N., Carvajal, Y., Escobar, J. C. (2007). **Revisión de parámetros físicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua.** *Revista de Ingeniería e Investigación*, Universidad Nacional de Colombia, 27, 172-181

Sánchez, E., Gallardo, C.; Gaertner, M. A.; Arribas A. & Castro, M. (2004). **Future climate extreme events in the Mediterranean simulated by a regional climate model: a first approach.** *Global and Planetary Change* 44: 180–183.

Sand-Jensen K, Borum J. (1991). **Interactions among phytoplankton, periphyton, and macrophytes in temperate freshwaters and estuaries.** *Aquatic Botany* 41, 137–75

Santos A, Yustos P, Quintanilla A, García-Ochoa F, Casas JA, Rodríguez JJ. (2004) **Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol.** *Environmental Science & Technology* 1; 38(1), 133-8.

Schindler, D.W., (1977). **Evolution of phosphorus limitation in lakes.** *Science* 195, 260-262.

Serewicz W. A and. Noyes, Jr., (1959) **The Photolysis of Ammonia in the Presence of Nitric Oxide** *The Journal of Physical Chemistry* 63, 6, 843

Seven, O., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M.A. y Icli, S. (2004). **Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust.** *Journal Photochemistry and Photobiology A* 165, 103-107.

Shavisia, Y., Sharifnia S., Hosseinib S.N., Khadivía M.A. (2014) **Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, (1), 278-283

- Shrestha, S., & Kazama, F. (2007). **Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan.** *Environmental Modelling & Software*, 22(4), 464-475.
- Schriks, M.; Heringa, M.B.; van der Kooi, M.M.E.; de Voogt, P.; van Wezel, A.P. (2010) **Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality.** *Water Research*, 44, 461–476
- Sichel, S., Garcia, C., Andre K. (2011), **Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging pollutants** *Water Research*, 45, 6371-6380
- Simeonov, V., Stratis, J. A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Kouimtzis, T. (2003). **Assessment of the surface water quality in Northern Greece.** *Water research*, 37(17), 4119-4124.
- Sinton, L. Hall, C. Lynch, P. Davies-Colley, J. (2001). **Sunlight inactivation of fecal indicator bacteria and bacteriophages from waste stabilization pond effluent in fresh and saline waters.** *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 68, No. 3, pp. 1122-1131.
- Skei, J., Larsson, P., Rosenberg, R., Jonsson, P., Olsson, M. & Broman, D. (2000). **Eutrophication and contaminants in aquatic ecosystems.** *Ambio*. 29 (4–5). pp. 184–194
- Skoulikidis, T.N., Sabater, S., Datry, T., Morais, M., Buffagni, A., Dörflinger, G., Zogaris, S., Sánchez-Montoya, M.M., Bonada, N., Kalogianni, E., Rosado, J., Vardakas, L., De Girolamo, A.M., Tockner, K., (2017). **Non-perennial Mediterranean rivers in Europe: status, pressures, and challenges for research and management.** *Science Total Environment*. 577 (15), 1–18
- Stasinakis A. S., (2008). **Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review.** *Journal Global NEST* 10 (3), 376-385
- Sternler, R.W., (2008). **On the phosphorus limitation paradigm for lakes.** *International Review of Hydrobiology* 93, 433-445.
- Stoquart, C. Servais, P. Berube, P.R. Barbeau, B. (2012) **Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review** *Journal of Membrane Science* 1, 411–412.
- Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (2003). **Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 6221, 1-7.
- Swarnee, P.K. and Tyagi, A. (2007). **Improved method for aggregation of water quality subindices.** *Journal of environmental engineering*, 133(2), 220-225

- Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yoneyama H., (1995). **Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde.** *The Journal of Physical Chemistry* 99 (24), 9986 – 9991.
- Theurich, J., Lindner, M. and Bahnemann, D. W. (1996) **Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: a kinetic and mechanistic study.** *Langmuir*, 12, (26), 6368–6376.
- Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., (2008). **A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process.** *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (1), 64-72.
- Thomann R. V. y Mueller J. A., (1987) “**Principles of surface water quality modeling and control**”, Harper Collins Publishers, Inc. New York.
- Tijani O.J., Fatoba O.O., Petrik L.F., (2013) **A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal and detections,** *Water Air Soil Pollution* 224, 1–29.
- Torimoto T., Okawa Y., Takeda N., Yoneyama H., (1997). **Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 103 (1-2), 153-157.
- Torres, P., Cruz, C. y Patiño, P. (2009). **Índices de calidad en agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano: un revisión crítica.** *Revista Ingenierías Universidad de Medellín.* 8(15), 79-94
- Tran N.H., Urase T., Ngo H.H., Hu J., Ong S.L., (2013) **Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants.** *Bioresource Technology* 146 721–731.
- Tryba, B., Morawski, A.W., Inagaki, M., Toyada, M., (2006) **The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 215-221.
- Tsygankov A.A. (2007) **Nitrogen-Fixing Cyanobacteria: A Review.** *Applied Biochemistry and Microbiology*, 43, (3), 250–259
- Turchi C.S., Ollis D.F., (1989). **Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition** *Journal of Catalysis* 119 (2), 483-496.
- Turchi C.S.; Ollis, D.F. (1990). **Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack.** *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.

Unda F. (1998) **Ingeniería sanitaria aplicada al saneamiento y salud pública**. Ed. Limisa. Mexico

Van Der Gucht, K., T. Vandekerckhove, N. Vloemans, S. Cousin, K. Muylaert, K. Sabbe, M. Gillis, S. Declerk, L. De Meester and W. Vyverman. (2005). **Characterization of bacterial communities in four freshwater lakes differing in nutrient load and food web structure**. *FEMS Microbiology Ecology*. 53: 205-220.

Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., & Debán, L. (1998). **Assessment of seasonal and pol-luting effects on the quality of river water by exploratory data analysis**. *Water research*, 32(12), 3581-3592

Venczel, L.V., Arrowood, M., Hurd, M., Sobsey, M.D. (1997) **Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine**. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 1598.

Vichare N. P., Gotate P. R., Pandit A. B., (2000). **Optimization of hydrodynamic cavitation using a model reaction**. *Chemical Engineering & Technology* 23 (8), 683 – 690.

Vis C., Hudon C. Carignan R. and Gagnon P. (2007) **Spatial Analysis of Production by Macrophytes, Phytoplankton and Epiphyton in a Large River System under Different Water-Level Conditions**. *Ecosystems* 10, 293–310

Walling D.E. and Webb B. W. (1986) **Solutes en river systems**. *Chapter 7 of book: Solute Process* (pp. 252-327). New York: John Wiley and Sons

Wang C. C., Lee C. K., Lyu M. D., Juang L. C., (2007). **Photocatalytic degradation of c.i. basic violet 10 using TiO₂ catalysts supported by y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters**. *Dyes Pigments* 76, 817–842.

Webster IT, Sherman BS, Bormans M, Jones G. (2000). **Management strategies for cyanobacterial blooms in an impounded lowland river**. *Regulated Rivers: Research & Management* 16: 513-525.

Wiedner, C., J. Rücker, R. Brüggemann and B. Nixdorf. 2007. **Climate change affects timing and size of populations of an invasive cyanobacterium in temperate regions**. *Oecologia* 152: 473-484.

Wetzel, R. G. (2001). **Limnology**. *Lake and River Ecosystems*. Third Edition. Academic Press, USA. 1006 p.

Wold, S. (1994). **PLS for Multivariate Linear Modeling QSAR: Chemometric Methods in Molecular Design**. In *Methods and Principles in Medicinal Chemistry*, van de Waterbeemd, H. (ed), : Verlag-Chemie.

- Wold, H. (1966). **Estimation of principal components and related models by iterative least squares**. In *Multivariate Analysis*, Krishnaiah, P. R. (ed), 391-420. New York: Academic Press.
- Wool T.A., Ambrose R.B., Martin J.L., Comer E.A., (2001). **Water quality analysis simulation program (WASP)**, *US Environmental Protection Agency, Atlanta, GA*, 652.
- Wunderlin, D.A., Diaz, M.P., Ame, M.V., Pesce, S.F., Hued, A.C., Bistoni, 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 research*, 35(12), 2881-2894.
- Yan L., Quan W., Zhao X. (2004) **Prediction and setup of phytoplankton statistical model of Qiandaohu Lake**. *Journal of Zhejiang University Science*, 5(10): 1206–1210
- Yang, B., Zuo, J., Li, P., Wang, K., Yu, X., & Zhang, M. (2016). **Effective ultrasound electrochemical degradation of biological toxicity and refractory cephalosporin pharmaceutical wastewater**. *Chemical Engineering Journal*, 287, 30–37.
- Zhang, P.; Scudato, R.J.; Germano, G. (1994). **Solar catalytic inactivation of Escherichia coli in aqueous solutions using TiO₂ as catalyst**. *Chemosphere*, 28(3): 607-611.
- Zou L., Luo Y., Hooper M., Hu E., (2006). **Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst**. *Chemical Engineering and Processing* 45 (11), 959-964.

VII. Apéndices

Apéndice. Estadística Descriptiva

En el siguiente apéndice con los datos originales de las variables relativos al apartado 4.2 de Estadística Descriptiva:

- Los anexos A1-1 a A1-9 corresponden al análisis de estadística descriptiva de los datos de cada una de las cuencas fluviales en las distintas estaciones estudiadas: Valores de la Media, Desviación Estándar, Coeficiente de Variación y el límite superior para un límite confianza del 95 % (“t” de Student con un riesgo del 5 %).
- Los Anexos A1-10 a A1-18 recogen los datos del estudio de la correlación entre variables representando las matrices simétricas donde se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson “r” de todas las variables entre sí, así como sus respectivos valores de significancia “p” de dos colas.

A1-1. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Águeda****Verano Húmedo 2015**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	7,33	0,58	7,87	7,93
Color	ud Pt-Co	57,50	35,73	62,13	94,99
Turbidez	UNF	5,16	6,96	134,93	12,46
Temperatura Agua	° C	20,47	1,74	8,49	22,29
Conductividad	μS/cm	73,43	72,88	99,25	149,92
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	9,66	1,11	11,54	10,83
Solidos totales	mg/L	5,59	2,59	46,38	8,31
DBO	mg O ₂ /L	8,49	5,11	60,18	13,85
DQO	mg O ₂ /L	22,56	9,72	43,11	32,76
COT	mg C/L	13,92	5,86	42,07	20,07
Amonio	mg NH ₄ /L	0,65	0,28	43,24	0,95
Nitratos	mg NO ₃ /L	1,85	0,68	36,62	2,56
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,01	0,01	79,54	0,02
Ntotal	mg N/L	0,93	0,21	22,36	1,15
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,44	0,95	215,17	1,44
Sulfatos	mg SO ₄ /L	6,04	2,28	37,72	8,43
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	31,91	40,02	125,43	73,90
Cloruros	mg Cl/L	2,75	2,54	92,38	5,42
Fluoruros	mg F/L	0,01	0,02	116,49	0,03
Calcio	mg Ca/L	7,57	10,43	137,90	18,51
Magnesio	mg Mg/L	3,79	2,43	64,08	6,33
Dureza	mg CaCO ₃ /L	34,50	31,91	92,49	67,99
Sodio	mg Na/L	5,27	3,38	64,08	8,81
Potasio	mg K/L	3,47	0,44	12,60	3,92
Clorofitas	μg/L	0,12	0,10	84,18	0,23
Bacilariofitas	μg/L	0,04	0,04	95,80	0,08
Criptofitas	μg/L	0,02	0,01	27,87	0,03
Cianofitas	μg/L	0,52	0,27	52,36	0,81
Algas Totales	μg/L	0,71	0,39	54,82	1,11
Coliformes Totales	UFC/100 mL	4712,50	3625,11	76,93	8516,82
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	238,83	167,48	70,12	414,58

A1-2. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Águeda****Verano Seco 2017**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	7,27	0,37	5,07	7,42
Color	ud Pt-Co	68,96	38,61	56,00	85,26
Turbidez	UNF	4,67	4,15	88,88	6,43
Temperatura Agua	° C	19,32	2,41	12,46	20,33
Conductividad	µS/cm	67,30	39,85	59,22	84,13
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	6,43	0,89	13,79	6,81
Solidos suspensión	mg/L	9,75	12,30	126,13	14,94
Solidos totales	mg/L	44,17	23,27	52,68	53,99
DBO	mg O ₂ /L	7,93	4,87	61,37	9,99
DQO	mg O ₂ /L	39,02	18,67	47,83	46,90
CT	mg C/L	9,65	1,50	15,54	10,29
Cl	mg C/L	4,13	1,28	31,06	4,67
COT	mg C/L	5,52	0,62	11,23	5,78
Amonio	mg NH ₄ /L	0,46	0,37	79,35	0,62
Nitratos	mg NO ₃ /L	3,50	1,35	38,43	4,07
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,03	0,01	50,66	0,32
Ntotal	mg N/L	1,16	0,40	34,56	1,32
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,21	0,12	55,86	0,26
Sulfatos	mg SO ₄ /L	8,38	10,68	127,53	12,88
Bicarbonatos	mg HCO ₃ /L	28,37	9,29	32,74	32,29
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	23,25	7,62	32,76	26,47
Cloruros	mg Cl/L	16,53	8,72	52,75	20,20
Fluoruros	mg F/L	0,20	0,08	40,73	0,23
Calcio	mg Ca/L	4,48	1,78	39,81	5,24
Magnesio	mg Mg/L	4,65	2,90	62,38	5,88
Dureza	mg CaCO ₃ /L	30,38	15,62	51,42	36,97
Clorofitas	µg/L	4,53	1,23	27,18	5,05
Cianofitas	µg/L	4,05	1,66	41,03	4,75
Bacilariofitas	µg/L	2,76	1,40	50,95	3,35
Criptofitas	µg/L	4,28	0,88	20,45	4,65
Algas Totales	µg/L	15,51	3,54	22,81	17,00
Coliformes Totales	UFC/100 mL	4960,46	2625,21	52,92	6068,99
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	185,52	133,73	72,09	241,99

A1-3. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Águeda****Invierno Seco 2017**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	6,92	0,37	5,34	7,08
Color	ud Pt-Co	21,96	14,27	64,97	27,98
Turbidez	UNF	3,48	1,11	32,07	3,94
Temperatura Agua	° C	15,15	0,95	6,26	15,55
Conductividad	μS/cm	90,94	91,41	100,52	129,53
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	6,85	0,58	8,40	7,09
Solidos suspensión	mg/L	14,86	16,46	110,80	21,81
Solidos totales	mg/L	93,54	87,51	93,55	130,49
DBO	mg O ₂ /L	4,48	2,85	63,58	5,68
DQO	mg O ₂ /L	60,91	13,43	22,05	66,58
CT	mg C/L	13,23	7,70	58,22	16,48
Cl	mg C/L	6,19	6,13	99,10	8,78
COT	mg C/L	7,05	1,84	26,17	7,82
Amonio	mg NH ₄ /L	0,04	0,02	52,83	0,04
Nitratos	mg NO ₃ /L	2,34	0,46	19,53	2,53
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,06	0,03	54,56	0,07
Ntotal	mg N/L	0,57	0,11	18,65	0,61
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,23	0,06	26,96	0,26
Sulfatos	mg SO ₄ /L	9,88	12,27	124,25	15,06
Bicarbonatos	mg HCO ₃ /L	116,05	52,47	45,22	138,21
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	75,83	34,50	45,50	90,40
Cloruros	mg Cl/L	28,06	11,88	42,34	33,07
Fluoruros	mg F/L	0,26	0,15	57,94	0,32
Calcio	mg Ca/L	12,63	8,93	70,69	16,40
Magnesio	mg Mg/L	5,37	3,74	69,58	6,94
Dureza	mg CaCO ₃ /L	53,50	33,48	62,59	67,64
Clorofitas	μg/L	4,10	1,54	37,54	4,74
Cianofitas	μg/L	3,50	1,91	54,72	4,30
Bacilariofitas	μg/L	2,90	1,49	51,31	3,52
Criptofitas	μg/L	3,61	2,34	64,75	4,59
Algas Totales	μg/L	13,83	2,68	19,37	14,97
Coliformes Totales	UFC/100 mL	4908,33	2708,71	55,19	6052,12
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	220,83	225,02	101,90	315,85

A1-4. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Alagón****Verano Húmedo 2015**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	7,29	0,39	5,34	7,77
Color	ud Pt-Co	57,60	43,35	75,25	111,42
Turbidez	UNF	4,05	5,51	136,07	10,88
Temperatura Agua	° C	19,88	1,77	8,92	22,08
Conductividad	μS/cm	94,22	30,66	32,54	132,29
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	9,57	1,89	19,80	11,92
Solidos totales	mg/L	22,55	19,42	86,14	46,67
DBO	mg O ₂ /L	5,29	5,24	99,09	1,79
DQO	mg O ₂ /L	28,92	14,39	49,76	46,79
COT	mg C/L	11,42	3,83	33,52	16,17
Amonio	mg NH ₄ /L	0,46	0,32	69,26	0,86
Nitratos	mg NO ₃ /L	2,23	1,18	53,03	3,69
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,04	0,03	65,65	0,08
Ntotal	mg N/L	0,74	0,28	38,16	1,09
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,37	0,15	41,53	0,56
Sulfatos	mg SO ₄ /L	3,70	2,68	72,37	7,03
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	31,72	10,38	32,72	44,60
Cloruros	mg Cl/L	15,25	12,22	80,13	30,41
Fluoruros	mg F/L	0,05	0,02	37,39	0,07
Calcio	mg Ca/L	4,64	1,85	39,79	6,93
Magnesio	mg Mg/L	2,99	1,76	58,82	5,17
Dureza	mg CaCO ₃ /L	23,90	11,09	46,39	37,66
Sodio	mg Na/L	6,08	1,44	23,70	7,87
Potasio	mg K/L	2,18	2,02	92,68	4,69
Clorofitas	μg/L	0,17	0,09	57,20	0,28
Bacilariofitas	μg/L	0,02	0,01	56,32	0,04
Criptofitas	μg/L	0,12	0,09	76,62	0,24
Cianofitas	μg/L	0,64	0,21	32,76	0,89
Algas Totales	μg/L	0,95	0,21	22,33	1,21
Coliformes Totales	UFC/100 mL	3170,00	683,37	21,56	4018,52
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	70,00	27,39	39,12	104,00

A1-5. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Alagón****Verano Seco 2017**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	7,32	0,45	6,18	7,53
Color	ud Pt-Co	36,30	24,59	67,73	47,80
Turbidez	UNF	8,01	5,09	63,51	10,39
Temperatura Agua	° C	17,58	2,12	12,05	18,57
Conductividad	μS/cm	113,81	9,94	8,73	118,46
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	6,42	0,88	13,72	6,83
Solidos suspensión	mg/L	9,89	7,32	74,06	13,32
Solidos totales	mg/L	83,45	47,05	56,39	105,47
DBO	mg O ₂ /L	13,01	1,54	11,82	13,72
DQO	mg O ₂ /L	49,50	15,94	32,20	56,95
CT	mg C/L	16,27	2,07	12,73	17,24
Cl	mg C/L	8,91	0,85	9,57	9,31
COT	mg C/L	7,35	1,65	22,46	8,12
Amonio	mg NH ₄ /L	0,07	0,03	51,41	0,08
Nitratos	mg NO ₃ /L	2,06	0,57	27,65	2,33
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,03	0,01	34,08	0,04
Ntotal	mg N/L	0,53	0,14	25,74	0,59
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,26	0,18	68,14	0,35
Sulfatos	mg SO ₄ /L	10,25	2,24	21,90	11,30
Bicarbonatos	mg HCO ₃ /L	111,91	22,74	20,32	122,55
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	93,00	15,93	17,13	100,45
Cloruros	mg Cl/L	19,51	6,28	32,17	22,44
Fluoruros	mg F/L	0,11	0,05	48,22	0,13
Calcio	mg Ca/L	6,38	1,83	28,66	7,24
Magnesio	mg Mg/L	8,22	1,54	18,69	8,94
Dureza	mg CaCO ₃ /L	49,75	8,37	16,82	53,66
Clorofitas	μg/L	2,51	0,82	32,70	2,89
Cianofitas	μg/L	4,36	1,67	38,25	5,14
Bacilariofitas	μg/L	4,09	1,45	35,39	4,76
Cristobitas	μg/L	5,69	1,05	18,51	6,18
Algas Totales	μg/L	16,64	3,86	23,19	18,45
Doliformes Totales	UFC/100 mil	2365,00	1088,59	46,03	2874,48
Doliformes Fecales	UFC/100 mil	165,00	132,88	80,54	227,19

A1-6. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Alagón****Invierno Seco 2017**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	u pH	7,31	0,31	4,27	7,46
Color	u Pt-Co	55,00	12,14	22,08	60,68
Turbidez	UNF	3,65	4,36	119,52	5,69
Temperatura Agua	° C	10,40	0,70	6,73	10,72
Conductividad	μS/cm	117,05	16,18	13,82	124,62
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	10,68	0,26	2,47	10,80
Solidos suspensión	mg/L	6,47	4,00	61,77	8,34
Solidos totales	mg/L	121,50	23,98	19,74	132,72
DBO	mg O ₂ /L	8,33	1,87	22,48	9,20
DQO	mg O ₂ /L	73,26	30,54	41,69	87,55
CT	mg C/L	14,52	1,19	8,18	15,08
Cl	mg C/L	6,42	1,41	22,02	7,08
COT	mg C/L	8,04	0,76	9,43	8,40
Amonio	mg NH ₄ /L	0,12	0,08	66,67	0,15
Nitratos	mg NO ₃ /L	2,45	0,70	28,49	2,77
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,05	0,04	93,39	0,07
Notal	mg N/L	0,66	0,16	23,95	0,73
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,34	0,10	29,94	0,38
Sulfatos	mg SO ₄ /L	7,90	1,12	14,17	8,42
Bicarbonatos	mg HCO ₃ /L	125,84	35,65	28,33	142,52
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	82,50	23,37	28,32	93,43
Cloruros	mg Cl/L	37,88	12,85	33,93	43,89
Fluoruros	mg F/L	0,18	0,06	32,75	0,21
Calcio	mg Ca/L	9,64	1,86	19,32	10,51
Magnesio	mg Mg/L	9,55	3,28	34,37	11,09
Dureza	mg CaCO ₃ /L	63,40	10,40	16,41	68,27
Clorofitas	μg/L	3,88	1,63	42,08	4,65
Cianofitas	μg/L	4,83	1,63	33,79	5,59
Bacilariofitas	μg/L	2,66	1,16	43,59	3,21
Criptofitas	μg/L	4,51	1,82	40,34	5,37
Algas Totales	μg/L	15,89	3,18	20,01	17,37
Coliformes Totales	UFC/100 mL	4130,00	3033,60	73,45	5549,77
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	222,50	232,54	104,51	331,33

A1-7. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Huebra****Verano Húmedo 2015**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	7,35	0,29	3,92	7,61
Color	ud Pt-Co	43,14	8,30	19,23	50,81
Turbidez	UNF	2,06	0,47	23,03	2,49
Temperatura Agua	° C	19,09	2,33	12,23	21,24
Conductividad	μS/cm	159,99	55,06	34,42	210,91
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	10,04	1,25	12,46	11,20
Solidos totales	mg/L	23,23	16,04	69,06	38,06
DBO	mg O ₂ /L	3,06	2,12	69,28	5,02
DQO	mg O ₂ /L	87,40	11,94	13,66	98,44
COT	mg C/L	24,57	9,79	39,84	33,63
Amonio	mg NH ₄ /L	0,63	0,51	81,00	1,10
Nitratos	mg NO ₃ /L	2,03	0,96	47,51	2,92
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,01	0,01	86,84	0,01
Ntotal	mg N/L	0,95	0,34	35,50	1,26
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,29	0,23	79,76	0,51
Sulfatos	mg SO ₄ /L	12,29	6,94	56,49	18,71
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	69,64	28,70	41,22	96,19
Cloruros	mg Cl/L	6,08	1,50	24,68	7,47
Fluoruros	mg F/L	0,32	0,18	56,02	0,48
Calcio	mg Ca/L	13,11	5,09	38,83	17,82
Magnesio	mg Mg/L	8,18	3,17	38,78	11,11
Dureza	mg CaCO ₃ /L	66,43	25,58	38,51	90,08
Sodio	mg Na/L	10,41	3,07	29,46	13,25
Potasio	mg K/L	3,79	0,24	6,37	4,01
Clorofitas	μg/L	0,07	0,07	96,92	0,13
Bacilariofitas	μg/L	0,01	0,01	55,13	0,02
Criptofitas	μg/L	0,04	0,03	79,14	0,07
Cianofitas	μg/L	0,35	0,13	36,46	0,47
Algas Totales	μg/L	0,47	0,17	37,14	0,63
Coliformes Totales	UFC/100 mL	1277,86	310,94	24,33	1565,43
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	42,86	31,34	73,12	71,84

A1-8. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Huebra****Verano Seco 2017**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	8,31	0,44	5,31	8,50
Color	ud Pt-Co	109,29	48,07	43,98	129,59
Turbidez	UNF	8,19	4,76	58,09	10,20
Temperatura Agua	° C	19,45	1,37	7,02	20,02
Conductividad	μS/cm	315,99	102,37	32,40	359,21
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	7,49	1,40	18,73	8,08
Solidos suspensión	mg/L	17,10	10,86	63,50	21,69
Solidos totales	mg/L	202,31	68,61	33,91	23,13
DBO	mg O ₂ /L	7,84	3,12	39,85	9,16
DQO	mg O ₂ /L	80,07	22,64	28,28	89,62
CT	mg C/L	46,40	15,24	32,83	52,84
Cl	mg C/L	24,46	8,92	36,47	28,22
COT	mg C/L	21,99	8,28	37,64	25,48
Amonio	mg NH ₄ /L	0,30	0,27	88,86	0,42
Nitratos	mg NO ₃ /L	0,62	0,27	43,01	0,73
Nitritos	mg NO ₂ /L	0,03	0,01	54,39	0,03
Ntotal	mg N/L	0,39	0,19	48,95	0,46
Fosfatos	mg PO ₄ /L	1,06	0,84	79,42	1,41
Sulfatos	mg SO ₄ /L	11,75	12,95	110,17	17,21
Bicarbonatos	mg HCO ₃ /L	152,60	51,95	34,04	174,53
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	112,92	53,66	47,52	135,58
Cloruros	mg Cl/L	44,92	8,57	19,08	48,54
Fluoruros	mg F/L	0,02	0,02	93,07	0,03
Calcio	mg Ca/L	22,08	8,96	40,59	25,87
Magnesio	mg Mg/L	15,00	5,46	36,39	17,31
Dureza	mg CaCO ₃ /L	116,92	38,05	32,54	132,98
Clorofitas	μg/L	4,09	2,03	49,60	4,94
Cianofitas	μg/L	4,19	1,25	29,72	4,72
Bacilariofitas	μg/L	3,50	1,12	31,87	3,97
Criptofitas	μg/L	4,47	1,09	24,39	4,93
Algas Totales	μg/L	16,25	2,18	13,42	17,17
Coliformes Totales	UFC/100 mL	6989,58	3666,45	52,46	8537,79
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	108,33	96,31	88,90	149,00

A1-9. Estadística Descriptiva de todas las variables analizadas en el **Río Huebra****Invierno Seco 2017**

Variables	Unidades	Media	Desviación Estándar	Coficiente Variación (%)	Limite Superior al 95%
pH	ud pH	8,39	0,47	5,58	8,59
Color	ud Pt-Co	61,21	28,04	45,82	73,05
Turbidez	UNF	4,67	5,61	120,12	7,04
Temperatura Agua	° C	9,58	1,08	11,29	10,03
Conductividad	μS/cm	421,46	234,81	55,71	520,61
Oxígeno disuelto	mg O ₂ /L	10,88	2,35	21,62	11,87
Solidos suspensión	mg/L	5,10	2,92	57,32	6,33
Solidos totales	mg/L	271,83	146,94	54,05	333,88
DBO	mg O ₂ /L	5,61	2,52	44,88	6,67
DQO	mg O ₂ /L	100,20	39,98	39,90	117,09
CT	mg C/L	57,74	24,08	41,71	67,91
Cl	mg C/L	32,22	19,53	60,60	40,46
COT	mg C/L	25,52	8,39	32,87	29,06
Amonio	mg NH ₄ /L	0,21	0,16	75,20	0,28
Nitratos	mg NO ₃ /L	2,37	0,44	18,74	2,56
Nitritos	mg NO ₂ /L	1,01	0,54	53,13	1,23
Ntotal	mg N/L	1,01	0,23	22,45	1,10
Fosfatos	mg PO ₄ /L	0,66	0,63	96,22	0,92
Sulfatos	mg SO ₄ /L	13,21	11,34	85,83	17,99
Bicarbonatos	mg HCO ₃ /L	321,04	136,34	42,47	378,61
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	239,17	91,79	38,38	277,92
Cloruros	mg Cl/L	61,82	20,65	33,41	70,54
Fluoruros	mg F/L	0,93	0,46	48,82	1,12
Calcio	mg Ca/L	62,52	43,67	69,85	80,95
Magnesio	mg Mg/L	21,04	10,59	50,33	25,50
Dureza	mg CaCO ₃ /L	110,04	87,09	79,15	146,81
Clorofitas	μg/L	4,88	1,00	20,53	5,30
Cianofitas	μg/L	4,04	1,43	35,33	4,64
Bacilariofitas	μg/L	1,42	1,02	71,91	1,85
Criptofitas	μg/L	4,27	1,41	33,06	4,87
Algas Totales	μg/L	14,61	2,89	19,79	15,82
Coliformes Totales	UFC/100 mL	2445,83	1420,65	58,08	3045,72
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	137,50	308,66	224,48	267,84

A1-10. Resultados del estudio de las variables del Río Águeda Verano Húmedo 2015

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno disuelto	Solidos totales	DBO	DQO	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal	Fosfatos	Sulfatos
pH	,,,,,	-0,28889	-0,18798	0,45267	0,96773	0,30664	0,10248	-0,55553	0,24276	0,74194	-0,53796	0,00307	0,85423	-0,46056	0,91325	0,62978
Color	0,57872	,,,,,	0,97322	0,21188	-0,47161	-0,24574	-0,07798	0,43956	-0,76501	-0,68607	0,46508	-0,3516	-0,67766	0,17921	-0,40306	0,36945
Turbidez	0,72135	0,00107	,,,,,	0,10411	-0,358	-0,07694	-0,2474	0,3884	-0,67462	-0,54042	0,33165	-0,45189	-0,57456	-0,01864	-0,24441	0,53745
Temperatura Agua	0,36737	0,68694	0,84439	,,,,,	0,33888	-0,6287	0,71099	-0,21354	-0,57824	0,00152	0,21283	0,36506	0,1992	0,51139	0,1378	0,13085
Conductividad	0,00155	0,34503	0,48594	0,51114	,,,,,	0,34344	0,008	-0,67977	0,36613	0,86326	-0,66261	0,13998	0,95433	-0,48567	0,96086	0,54994
Oxígeno disuelto	0,55446	0,63881	0,88481	0,1812	0,50509	,,,,,	-0,7075	-0,26178	0,77443	0,34271	-0,70666	-0,37818	0,36747	-0,96702	0,53039	0,44792
Solidos totales	0,84682	0,88326	0,63647	0,11322	0,98801	0,11582	,,,,,	0,25585	-0,33618	-0,12634	0,59335	0,1568	-0,05497	0,71979	-0,26597	-0,46668
DBO	0,25242	0,38312	0,44669	0,68456	0,1374	0,6163	0,6246	,,,,,	-0,33525	-0,53615	0,8629	-0,70312	-0,78817	0,31471	-0,70239	-0,29938
DQO	0,64302	0,07634	0,14158	0,22931	0,47534	0,07059	0,51473	0,51597	,,,,,	0,48643	-0,64596	-0,04237	0,52438	-0,66084	0,42903	-0,09777
COT	0,0913	0,13236	0,26829	0,99772	0,02677	0,50606	0,8115	0,27283	0,3279	,,,,,	-0,59653	0,08404	0,90089	-0,4681	0,85759	0,34781
Amonio	0,2709	0,35268	0,52076	0,68558	0,15154	0,11645	0,21442	0,02691	0,16583	0,21134	,,,,,	-0,32034	-0,76462	0,73312	-0,78621	-0,44663
Nitratos	0,99539	0,49434	0,3683	0,47673	0,7914	0,45977	0,76672	0,11912	0,93648	0,87424	0,53593	,,,,,	0,32142	0,406	0,05663	-0,32661
Nitritos	0,03033	0,13911	0,233	0,70515	0,00308	0,47361	0,91762	0,06255	0,28553	0,01425	0,07658	0,53448	,,,,,	-0,46333	0,92185	0,35935
Ntotal	0,358	0,73407	0,97204	0,29979	0,32877	0,00161	0,10677	0,54352	0,15303	0,34913	0,09733	0,42446	0,35474	,,,,,	-0,67552	-0,64144
Fosfatos	0,01096	0,42815	0,64069	0,79461	0,00227	0,27902	0,61046	0,11968	0,39594	0,02898	0,06367	0,91514	0,00892	0,14085	,,,,,	0,68359
Sulfatos	0,18023	0,47104	0,27144	0,80485	0,25825	0,37305	0,3508	0,56435	0,85381	0,49933	0,3746	0,52751	0,48417	0,16979	0,13434	,,,,,
Alcalinidad	0,00647	0,3693	0,54955	0,69449	0,00044	0,3459	0,73904	0,10144	0,39871	0,02577	0,07344	0,81913	0,00348	0,19819	0,00005	0,18586
Cloruros	0,00661	0,47702	0,56415	0,23964	0,00322	0,83883	0,78406	0,08549	0,77763	0,08966	0,2215	0,49834	0,01366	0,61701	0,02228	0,31036
fluoruros	0,03052	0,27424	0,47404	0,94222	0,00633	0,33272	0,65809	0,20936	0,34315	0,00234	0,1202	0,99166	0,00889	0,18286	0,0021	0,24049
Calcio	0,00596	0,40738	0,60348	0,72386	0,00076	0,31562	0,70578	0,12489	0,40374	0,02785	0,07924	0,90126	0,00639	0,17012	0,00001	0,15539
Magnesio	0,12536	0,51107	0,43374	0,09192	0,18337	0,60079	0,06901	0,70661	0,98411	0,41922	0,93782	0,77846	0,27025	0,69623	0,44115	0,99186
Dureza	0,00043	0,37149	0,50136	0,45215	0,00004	0,53468	0,87936	0,17935	0,49779	0,04002	0,19964	0,84994	0,00674	0,35867	0,00555	0,27255
Sodio	0,29722	0,19205	0,09988	0,53203	0,4645	0,68469	0,58252	0,77821	0,46665	0,86974	0,70054	0,5315	0,79798	0,4246	0,34649	0,00449
Potasio	0,26753	0,21918	0,12031	0,4639	0,42028	0,79906	0,65998	0,78682	0,4043	0,77507	0,75772	0,55774	0,75136	0,4997	0,32593	0,00583
Clorofitas	0,54966	0,99413	0,88168	0,97868	0,43996	0,45784	0,19808	0,03297	0,78641	0,66724	0,04594	0,30808	0,36592	0,38271	0,27431	0,29145
Bacilariofitas	0,47176	0,94937	0,9996	0,30716	0,3715	0,43679	0,99033	0,2511	0,41475	0,36301	0,65451	0,25387	0,37667	0,69618	0,40625	0,51519
Criptofitas	0,46937	0,81615	0,7874	0,20919	0,50611	0,2362	0,45619	0,96706	0,21299	0,45058	0,58042	0,94849	0,69089	0,48857	0,6536	0,58721
Cianofitas	0,09055	0,78862	0,97101	0,54217	0,05486	0,63727	0,52921	0,03937	0,91116	0,15758	0,0897	0,4793	0,07194	0,40094	0,02859	0,11033
Algas Totales	0,1723	0,84109	0,99169	0,60881	0,11314	0,6381	0,43309	0,02374	0,92679	0,24535	0,07121	0,37562	0,11564	0,4274	0,0628	0,14286
Coliformes Totales	0,30844	0,46049	0,25599	0,8185	0,436	0,15327	0,2773	0,88796	0,8604	0,68325	0,45207	0,21025	0,69827	0,06232	0,24849	0,00943
Coliformes Fecales	0,16207	0,57743	0,46393	0,67979	0,31787	0,26063	0,77153	0,69139	0,79332	0,85032	0,45682	0,45796	0,56371	0,18725	0,26163	0,08799

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-10. Resultados del estudio de las variables del Río Águeda Verano Húmedo 2015 (Continuación)

0,9336	0,93289	0,85375	0,93626	0,69499	0,98304	0,51371	0,54113	-0,31018	-0,3689	0,37074	-0,74305	-0,63861	-0,50361	-0,65028	pH
-0,45105	-0,36484	-0,53484	-0,41973	-0,33893	-0,44922	0,61689	0,58848	0,00391	0,03377	0,12319	0,14187	0,10634	-0,37762	-0,28983	Color
-0,31026	-0,29952	-0,36714	-0,27098	-0,39862	-0,34626	0,72947	0,70155	-0,07904	-0,00027	0,1427	0,01933	-0,00554	-0,55211	-0,37495	Turbidez
0,20661	0,56798	0,03854	0,18625	0,74102	0,38412	0,32324	0,37498	-0,01421	-0,50476	0,59876	-0,31571	-0,26715	0,1216	-0,21687	Temperatura Agua
0,98276	0,95334	0,93434	0,97734	0,62631	0,99511	0,37451	0,40934	-0,3937	-0,44922	0,34267	-0,80213	-0,7111	-0,39683	-0,49524	Conductividad
0,47086	0,10786	0,48224	0,49723	-0,27291	0,32127	0,21345	0,13478	-0,37968	0,3962	-0,57138	-0,24683	-0,24624	-0,66056	-0,54767	Oxígeno disuelto
-0,17579	0,14498	-0,23211	-0,19876	0,77706	0,0806	-0,28613	-0,23078	0,61044	-0,00645	0,38097	0,32534	0,39914	0,53199	0,15352	Sólidos totales
-0,72726	-0,75068	-0,59858	-0,69559	-0,19819	-0,63075	-0,14896	-0,1431	0,84783	0,55681	0,02196	0,83329	0,87141	0,07483	0,20877	DBO
0,42677	0,14936	0,47323	0,42268	0,01059	0,34898	-0,37285	-0,42223	-0,14337	0,41378	-0,59483	-0,0593	-0,04885	-0,09334	-0,13867	DQO
0,8659	0,74437	0,96025	0,86045	0,41019	0,83187	0,08706	0,1511	-0,22567	-0,45634	0,38535	-0,6555	-0,5624	-0,21446	-0,10012	COT
-0,76972	-0,58612	-0,70171	-0,76039	0,04148	-0,60878	-0,2024	-0,16296	0,81948	0,23463	0,28765	0,74432	0,77339	0,38419	0,38048	Amonio
0,12117	0,34855	0,00556	0,06592	0,14879	0,10038	-0,32363	-0,30423	-0,50394	-0,55414	0,03435	-0,36309	-0,44578	0,59766	0,37959	Nitratos
0,95143	0,90299	0,92198	0,934	0,53857	0,93221	0,13551	0,16732	-0,45389	-0,44491	0,20912	-0,77218	-0,70774	-0,20398	-0,29985	Nitritos
-0,61032	-0,26127	-0,62688	-0,64108	0,2054	-0,45999	-0,40589	-0,34753	0,4399	-0,20544	0,35599	0,42496	0,40365	0,78859	0,62208	Ntotal
0,9942	0,87552	0,96234	0,9975	0,39276	0,93852	0,47036	0,48815	-0,53477	-0,42064	0,23528	-0,85856	-0,78774	-0,55934	-0,54671	Fosfatos
0,62359	0,5019	0,56715	0,65807	-0,00543	0,53642	0,9448	0,937	-0,51895	-0,33583	0,28272	-0,71491	-0,67306	-0,91961	-0,74689	Sulfatos
,,,,	0,9143	0,95746	0,99825	0,47449	0,96471	0,41885	0,44103	-0,51075	-0,43739	0,25389	-0,8515	-0,77764	-0,48506	-0,52127	Alcalinidad
0,0107	,,,,	0,81391	0,89842	0,68871	0,95008	0,39753	0,44044	-0,46102	-0,60975	0,44273	-0,84812	-0,77591	-0,26453	-0,43796	Cloruros
0,00268	0,04872	,,,,	0,96044	0,38972	0,90726	0,31911	0,36058	-0,3721	-0,42804	0,3234	-0,76985	-0,68071	-0,44894	-0,35707	Fluoruros
0	0,01496	0,00232	,,,,	0,45632	0,96046	0,45329	0,4738	-0,49862	-0,4156	0,25385	-0,84429	-0,76715	-0,53175	-0,55081	Calcio
0,34168	0,13027	0,44502	0,36302	,,,,	0,68602	0,02702	0,0807	0,24536	-0,19535	0,44003	-0,21281	-0,09667	0,11624	-0,26366	Magnesio
0,00185	0,00368	0,0125	0,00231	0,1324	,,,,	0,37913	0,41268	-0,33093	-0,40084	0,34516	-0,7569	-0,65749	-0,3985	-0,53299	Dureza
0,40847	0,43511	0,53758	0,36663	0,95949	0,45855	,,,,	0,99115	-0,41825	-0,32058	0,34369	-0,5858	-0,5524	-0,85077	-0,74834	Sodio
0,38135	0,38206	0,48257	0,34248	0,87922	0,41612	0,00012	,,,,	-0,37719	-0,40966	0,46375	-0,61199	-0,56676	-0,80908	-0,68518	Potasio
0,3005	0,35746	0,46762	0,31405	0,63934	0,52173	0,40921	0,46104	,,,,	0,46994	0,16253	0,78916	0,87484	0,34397	0,32121	Clorofitas
0,38576	0,19873	0,39715	0,41249	0,71071	0,43094	0,53561	0,41988	0,34699	,,,,	-0,74623	0,7465	0,74026	-0,05481	-0,17521	Bacilariofitas
0,62735	0,3793	0,53182	0,6274	0,38255	0,50281	0,50477	0,35424	0,75834	0,08843	,,,,	-0,36911	-0,27488	0,00119	0,13707	Criptofitas
0,03144	0,03285	0,07336	0,03448	0,6856	0,08146	0,22181	0,19662	0,06199	0,08825	0,47148	,,,,	0,986	0,44632	0,39819	Cianofitas
0,06867	0,0697	0,13665	0,07502	0,85544	0,15588	0,25568	0,24089	0,02252	0,09243	0,59807	0,00029	,,,,	0,40234	0,35248	Algas Totales
0,32947	0,61246	0,37183	0,27755	0,82643	0,43389	0,03174	0,0512	0,50439	0,91787	0,99821	0,37497	0,42906	,,,,	0,83182	Coliformes Totales
0,28892	0,38506	0,48716	0,25734	0,61367	0,27622	0,08703	0,13306	0,53476	0,73987	0,79568	0,43428	0,49318	0,04005	,,,,	Coliformes Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-11. Resultados del estudio de las variables del Río Águeda Verano Seco 2017

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Solidos susp.	Solidos totales	DBO	DQO	CT	CI	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal
pH	,,,,,	-0,58954	-0,43402	0,40162	0,8736	0,62752	-0,51671	0,19886	-0,76398	0,76905	0,52443	0,71087	-0,22151	0,51266	0,29664	0,5331	0,59683
Color	0,00243	,,,,,	0,66977	-0,78905	-0,52964	-0,28372	0,55371	-0,2356	0,14922	-0,55289	-0,18265	-0,36155	0,31967	-0,31366	0,32499	-0,06905	0,02051
Turbidez	0,03408	0,00034	,,,,,	-0,52711	-0,15266	-0,54624	0,8794	0,33551	0,05633	-0,14849	0,3392	0,13341	0,55667	-0,37222	0,41702	0,0644	0,05217
Temperatura	0,05174	0	0,00813	,,,,,	0,50445	-0,08298	-0,5036	0,45913	0,1385	0,39976	0,19355	0,33	-0,21323	0,05525	-0,5736	0,16097	-0,3932
Conductividad	0	0,00777	0,47637	0,01194	,,,,,	0,32454	-0,26836	0,58399	-0,62535	0,82262	0,78216	0,93329	-0,03978	0,14697	0,3383	0,67147	0,36984
Oxígeno dis.	0,00103	0,1791	0,00575	0,6999	0,1218	,,,,,	-0,66315	-0,51185	-0,66275	0,32812	-0,08171	0,16134	-0,54809	0,45038	0,29504	0,18634	0,54724
Solidos susp.	0,00973	0,005	0	0,01211	0,20483	0,00041	,,,,,	0,37726	0,21769	-0,20622	0,3292	0,04382	0,7195	-0,40028	0,37764	-0,03434	0,00049
Solidos totales	0,35157	0,26774	0,10899	0,02402	0,00273	0,01056	0,06917	,,,,,	0,0691	0,44828	0,77067	0,71041	0,41183	-0,3887	0,12771	0,38182	-0,17492
DBO	0,00001	0,48648	0,79377	0,51866	0,00108	0,00042	0,30685	0,74832	,,,,,	-0,59197	-0,47525	-0,53789	-0,01182	-0,51094	-0,57872	-0,47196	-0,80861
DQO	0,00001	0,00508	0,48865	0,05293	0	0,11751	0,33366	0,02802	0,00231	,,,,,	0,60137	0,75084	-0,0987	0,31474	0,31369	0,39418	0,46825
CT	0,00852	0,39297	0,10491	0,36485	0,00001	0,70427	0,11623	0,00001	0,01892	0,00188	,,,,,	0,91249	0,53486	-0,11615	0,5397	0,67518	0,33449
CI	0,0001	0,08258	0,53429	0,1153	0	0,45134	0,83888	0,0001	0,00671	0,00002	0	,,,,,	0,14465	-0,05613	0,50559	0,6979	0,35248
COT	0,29823	0,12783	0,00472	0,31712	0,85359	0,00556	0,00007	0,04554	0,95628	0,64633	0,00708	0,50009	,,,,,	-0,21676	0,26251	0,1991	0,04529
Amonio	0,01042	0,13556	0,07327	0,79765	0,49315	0,02721	0,0526	0,06049	0,01073	0,13414	0,58887	0,79448	0,30897	,,,,,	-0,08238	-0,10186	0,64886
Nitratos	0,15925	0,12126	0,04263	0,00338	0,10589	0,16162	0,06886	0,55206	0,00305	0,13552	0,00649	0,01172	0,21525	0,70196	,,,,,	0,40802	0,70479
Nitritos	0,00731	0,74853	0,76496	0,4524	0,00033	0,38331	0,87342	0,0656	0,01989	0,05665	0,00029	0,00015	0,35098	0,63579	0,04778	,,,,,	0,24676
Ntotal	0,00208	0,92423	0,80869	0,05733	0,07527	0,00565	0,99818	0,41364	0	0,02102	0,11013	0,09116	0,83357	0,0006	0,00012	0,24507	,,,,,
Fosfatos	0,27508	0,52033	0,3962	0,55078	0,02261	0,47781	0,97033	0,02261	0,32419	0,3736	0,05697	0,03975	0,68302	0,21113	0,15853	0,09553	0,84637
Sulfatos	0	0,00058	0,28429	0,00061	0	0,20387	0,13609	0,00138	0,00912	0	0,00003	0	0,80937	0,48342	0,42763	0,00164	0,25131
Bicarbonatos	0	0,01303	0,05094	0,23859	0,00025	0,00009	0,01049	0,86281	0,00021	0,00216	0,08298	0,00508	0,13658	0,01907	0,1497	0,03575	0,00338
Alcalinidad	0	0,01296	0,05119	0,23844	0,00025	0,00009	0,01059	0,86178	0,00021	0,00214	0,08263	0,00505	0,13692	0,01906	0,14966	0,03578	0,00338
Cloruros	0,00509	0,0002	0,09349	0,00008	0,00005	0,35819	0,04922	0,00699	0,62773	0,0119	0,02097	0,00023	0,19581	0,28314	0,93256	0,02015	0,42902
Fluoruros	0,38671	0,00135	0,38876	0,00004	0,25609	0,10735	0,73194	0,03404	0,22271	0,13801	0,43405	0,38882	0,93964	0,29411	0,00695	0,9285	0,24443
Calcio	0,00051	0,00496	0,60911	0,0001	0	0,89155	0,34101	0,00025	0,08093	0,00019	0,00026	0,00004	0,58774	0,40476	0,83941	0,00995	0,64009
Magnesio	0	0	0,02667	0,00013	0	0,0545	0,00667	0,09725	0,00907	0	0,01667	0,00013	0,15315	0,05258	0,93819	0,02404	0,18708
Dureza	0	0,00001	0,07083	0,00004	0	0,16462	0,02121	0,02384	0,01281	0	0,00416	0,00003	0,35956	0,08811	0,90309	0,01353	0,25829
Clorofitas	0,02312	0,26483	0,83625	0,13751	0,00045	0,75318	0,68646	0,01112	0,14365	0,03081	0,00657	0,00097	0,88044	0,33171	0,11954	0,0205	0,61501
Cianofitas	0,02972	0,40676	0,23191	0,0221	0,15086	0,08397	0,31783	0,6879	0,00001	0,15521	0,05236	0,11068	0,23793	0,01405	0,00128	0,07469	0
Bacilariofitas	0,8043	0,45375	0,55654	0,01378	0,29104	0,05741	0,53061	0,03349	0,35926	0,79429	0,59148	0,65276	0,73444	0,61211	0,20051	0,95692	0,1824
Criptofitas	0,2805	0,00446	0,04634	0,00539	0,49347	0,94837	0,17243	0,58367	0,77151	0,49933	0,98625	0,99389	0,89028	0,10796	0,02833	0,37849	0,63737
Algas Totales	0,99404	0,09869	0,20765	0,0004	0,31858	0,11753	0,27285	0,02785	0,05963	0,74368	0,81424	0,60675	0,72914	0,10036	0,05775	0,83615	0,00635
Colif. Totales	0,01402	0,0003	0,18977	0	0,00032	0,9826	0,17273	0,00286	0,75322	0,01031	0,01012	0,00134	0,90614	0,70027	0,33723	0,0099	0,32756
Colif. Fecales	0,62997	0,6744	0,07682	0,07963	0,40988	0,29071	0,13143	0,9124	0,02616	0,19774	0,12384	0,10662	0,75205	0,93217	0,01634	0,28728	0,06424

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-11. Resultados del estudio de las variables del Río Águeda Verano Seco 2017 (Continuación)

Fosfatos	Sulfatos	Bicarbonatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Clorofitas	Cianofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Algas Totales	Colif. Totales	Colif. Fecales	
0.23212	0.84319	0.8146	0.81458	0.5528	0.18503	0.65552	0.87092	0.8506	0.46174	-0.44407	0.05339	0.22958	0.00161	0.49457	0.1036	pH
0.13795	-0.65044	-0.49911	-0.49945	-0.68775	-0.61608	-0.55408	-0.79241	-0.7633	-0.237	-0.17747	-0.1605	-0.55962	-0.34504	-0.6742	0.09041	Color
0.18143	-0.22784	-0.40288	-0.40248	-0.35012	-0.18425	-0.10993	-0.45178	-0.37518	-0.04455	-0.25354	-0.12628	-0.41047	-0.26676	-0.27717	0.36804	Turbidez
0.12812	0.64875	0.25007	0.25014	0.71762	0.73984	0.70918	0.7021	0.73902	0.31218	0.46484	0.49562	0.54972	0.66401	0.80494	-0.36482	Temperatura Agua
0.46328	0.97425	0.68044	0.68047	0.72917	0.24125	0.84434	0.8637	0.89969	0.65965	-0.30245	0.22475	0.14686	0.2126	0.6718	0.17631	Conductividad
-0.15217	0.26891	0.71385	0.71369	0.19619	-0.33698	-0.02939	0.39737	0.29304	0.06773	-0.36003	-0.39308	0.01396	-0.32809	-0.0047	0.2249	Oxígeno disuelto
-0.00802	-0.31325	-0.51226	-0.51171	-0.40566	-0.07376	-0.20317	-0.53821	-0.46764	-0.08688	-0.21292	-0.1346	-0.28795	-0.23317	-0.28775	0.31684	Solidos suspensión
0.46328	0.61503	0.03725	0.03753	0.53557	0.43412	0.68094	0.34642	0.45965	0.50881	0.08646	0.43533	0.11776	0.44872	0.58176	-0.02372	Solidos totales
-0.2102	-0.52048	-0.68661	-0.68653	-0.10428	0.25844	-0.36336	-0.52084	-0.50019	-0.30763	0.77718	0.19577	0.06256	0.38991	-0.06772	-0.45316	DBO
0.1901	0.826	0.59513	0.59545	0.50468	0.3118	0.69	0.79053	0.80006	0.44146	-0.29941	0.05618	0.1449	0.07042	0.51331	0.27245	DQO
0.39372	0.74372	0.36111	0.36148	0.46838	0.16749	0.67972	0.48354	0.56319	0.53906	-0.40065	0.11534	-0.00372	0.05063	0.51442	0.32287	CT
0.42241	0.89402	0.55284	0.55316	0.68408	0.18423	0.73584	0.70317	0.74653	0.62989	-0.33401	0.09679	0.00165	0.11065	0.61625	0.33763	Cl
0.08788	-0.05198	-0.31288	-0.31263	-0.27359	0.01633	0.1165	-0.30085	-0.19565	0.03242	-0.25041	0.07305	-0.02974	-0.07456	-0.02542	0.06805	COT
-0.2648	0.15026	0.47474	0.47479	-0.22836	0.22336	0.17821	0.40031	0.35563	-0.20703	-0.49444	-0.10901	0.33643	-0.34344	-0.08287	0.01835	Amonio
0.29714	0.16981	0.30327	0.3033	-0.01825	-0.53594	-0.04368	-0.01672	-0.02625	0.32641	-0.61841	-0.27084	-0.4475	-0.39259	-0.20473	0.48483	Nitratos
0.34811	0.60747	0.43046	0.43039	0.47108	-0.01935	0.51537	0.45907	0.49681	0.46991	-0.37052	-0.01165	-0.1882	-0.04458	0.51569	0.22646	Nitritos
0.04176	0.24362	0.57366	0.57372	-0.1693	-0.24708	0.10057	0.2788	0.24017	0.10813	-0.82479	-0.28167	-0.10138	-0.54091	-0.20878	0.38361	Ntotal
.....	0.34699	0.06284	0.06179	0.27498	-0.23991	0.48165	0.16645	0.26423	0.685	-0.00665	0.71084	-0.12765	0.50549	0.11855	-0.22007	Fosfatos
0.09667	0.6661	0.6663	0.78252	0.40905	0.87501	0.90765	0.9423	0.58712	-0.16867	0.22472	0.24488	0.27319	0.79047	0.12585	Sulfatos
0.77052	0.00038	1	0.50628	0.0522	0.43982	0.71151	0.66741	0.20254	-0.4149	-0.10686	0.08967	-0.21458	0.39104	0.21696	Bicarbonatos
0.77424	0.00038	0	0.5064	0.05293	0.43971	0.71172	0.66754	0.20196	-0.41497	-0.10781	0.08976	-0.21517	0.39152	0.21765	Alcalinidad
0.19345	0.00001	0.01159	0.01157	0.36777	0.60955	0.73831	0.73769	0.5071	0.24863	0.24369	0.14401	0.43783	0.7915	-0.04394	Cloruros
0.25883	0.04717	0.8086	0.80597	0.07705	0.50909	0.48681	0.51838	-0.06821	0.27608	0.20241	0.47476	0.29539	0.62105	-0.2391	Fluoruros
0.01717	0	0.03151	0.03155	0.00157	0.01106	0.77093	0.87402	0.5771	-0.10167	0.51262	0.42175	0.45544	0.71288	-0.08904	Calcio
0.43694	0	0.0001	0.0001	0.00004	0.01585	0.00001	0.98327	0.41918	-0.15978	0.151	0.28729	0.17826	0.72129	0.12684	Magnesio
0.21216	0	0.00037	0.00037	0.00004	0.00946	0	0	0.48422	-0.1501	0.26173	0.33946	0.2664	0.75458	0.07168	Dureza
0.00022	0.00256	0.34254	0.34395	0.01143	0.75149	0.00315	0.04146	0.0165	-0.0673	0.48055	0.15067	0.59492	0.30358	0.01681	Clorofitas
0.97541	0.43078	0.0438	0.04376	0.24139	0.1916	0.63641	0.4558	0.4839	0.75468	0.33391	0.21075	0.67287	0.27207	-0.50273	Cianofitas
0.0001	0.29109	0.61921	0.61608	0.25118	0.34287	0.01043	0.48125	0.21667	0.01746	0.11079	0.24181	0.7778	0.2233	-0.55102	Bacilariofitas
0.55223	0.2488	0.6769	0.6766	0.50199	0.01907	0.0401	0.17345	0.10462	0.4822	0.3229	0.25497	0.46919	0.2603	-0.33302	Criptofitas
0.01174	0.19648	0.31398	0.31262	0.03237	0.16111	0.02532	0.40462	0.20828	0.00217	0.00031	0.00001	0.02072	0.39397	-0.55873	Algas Totales
0.58113	0	0.05883	0.0585	0	0.0012	0.00009	0.00007	0.00002	0.14926	0.1984	0.29425	0.21927	0.0568	-0.07997	Coliformes Totales
0.30147	0.5579	0.30852	0.30695	0.83844	0.26049	0.67906	0.55479	0.73926	0.93785	0.01229	0.00526	0.1118	0.00454	0.71028	Coliformes Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes "r".

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-12. Resultados del estudio de las variables del Río Águeda Invierno Seco 2017

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Solidos Susp.	Solidos total	DBO	DQO	CT	CI	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal
pH	,,,,	-0,6615	-0,66503	-0,22449	0,88837	0,37116	-0,69689	0,0933	-0,7091	0,80138	0,75389	0,81225	0,44768	-0,30291	-0,72749	0,68925	-0,67347
Color	0,00043	,,,,	0,70194	0,07155	-0,49457	-0,51791	0,35049	-0,17464	0,61946	-0,58388	-0,38428	-0,41417	-0,22978	-0,15805	0,17918	-0,52771	0,09486
Turbidez	0,00039	0,00013	,,,,	-0,32036	-0,64687	-0,22615	0,47065	-0,29524	0,77649	-0,44707	-0,56065	-0,6094	-0,31501	-0,38891	0,15769	-0,40197	0,05463
Temperatura	0,2916	0,73972	0,12696	,,,,	0,15033	-0,74364	0,47358	0,72587	-0,1655	-0,41228	0,32202	0,25851	0,48171	0,83885	0,62436	-0,65324	0,65834
Conductividad	0	0,01402	0,00064	0,48321	,,,,	-0,07561	-0,45776	0,4392	-0,66074	0,66375	0,96715	0,98604	0,7581	-0,07567	-0,54066	0,33276	-0,49494
Oxígeno dis.	0,07415	0,00953	0,28796	0,00003	0,72549	,,,,	-0,60435	-0,62362	-0,24794	0,39246	-0,30545	-0,21516	-0,55433	-0,41271	-0,43981	0,84714	-0,39838
Solidos susp.	0,00015	0,09312	0,02028	0,01941	0,02449	0,00176	,,,,	0,4867	0,30732	-0,62333	-0,27762	-0,39458	0,1525	0,43171	0,80015	-0,81931	0,752
Solidos totales	0,66458	0,41438	0,16133	0,00006	0,03178	0,00113	0,01587	,,,,	-0,39705	-0,03941	0,57599	0,48877	0,77792	0,51657	0,39067	-0,49793	0,40371
DBO	0,0001	0,00125	0,00001	0,4396	0,00044	0,24274	0,14407	0,05471	,,,,	-0,31713	-0,54144	-0,57154	-0,36262	-0,0982	0,17223	-0,39477	0,11005
DQO	0	0,00274	0,0285	0,04529	0,00041	0,05784	0,00114	0,85495	0,13105	,,,,	0,55413	0,60648	0,2958	-0,37277	-0,73959	0,62826	-0,70617
CT	0,00002	0,06374	0,00437	0,12489	0	0,14665	0,18903	0,00322	0,00629	0,00496	,,,,	0,98988	0,88145	0,04943	-0,40089	0,11106	-0,36443
CI	0	0,04421	0,00157	0,22259	0	0,31265	0,05638	0,01537	0,00353	0,00168	0	,,,,	0,80553	0,00263	-0,47675	0,21292	-0,4341
COT	0,02826	0,28009	0,13379	0,01715	0,00002	0,00494	0,47683	0,00001	0,0816	0,1605	0	0	,,,,	0,19599	-0,08936	-0,23939	-0,07861
Amonio	0,15021	0,46076	0,06034	0	0,72526	0,04504	0,03516	0,00975	0,64803	0,07281	0,81857	0,99028	0,35869	,,,,	0,68255	-0,522	0,74976
Nitratos	0,00006	0,40218	0,46178	0,00111	0,00638	0,03151	0	0,05909	0,42098	0,00004	0,0522	0,0185	0,67796	0,00024	,,,,	-0,71427	0,99195
Nitritos	0,0002	0,00804	0,05152	0,00054	0,1121	0	0	0,01328	0,05625	0,00101	0,60539	0,31784	0,2599	0,00889	0,00009	,,,,	-0,66233
Ntotal	0,00031	0,65929	0,79984	0,00047	0,01393	0,05384	0,00002	0,05042	0,60873	0,00012	0,07998	0,03405	0,71501	0,00002	0	0,00042	,,,,
Fosfatos	0,00666	0,12377	0,77006	0,00779	0,04147	0,14119	0,00477	0,1858	0,57817	0,00003	0,0759	0,05082	0,34814	0,02774	0,00005	0,02446	0,00007
Sulfatos	0	0,00202	0,00057	0,85889	0	0,43459	0,01417	0,08628	0	0,00025	0	0	0,00103	0,32471	0,00291	0,01334	0,00673
Bicarbonatos	0,00032	0,26071	0,00465	0,11767	0	0,12732	0,19186	0,01272	0,00984	0,01892	0	0	0,00001	0,73785	0,04658	0,66734	0,07243
Alcalinidad	0,00053	0,28339	0,00558	0,09263	0	0,09941	0,23051	0,0105	0,01294	0,02397	0	0	0	0,66139	0,06036	0,74037	0,09148
Cloruros	0	0,0008	0,00472	0,23522	0	0,1653	0,00329	0,43424	0,00059	0	0,00001	0	0,00519	0,11705	0,00015	0,00264	0,00045
fluoruros	0,00848	0,58207	0,68903	0,00013	0,20062	0,00483	0	0,00032	0,86838	0,00748	0,62789	0,31785	0,19702	0,0001	0,00001	0,00003	0,00001
Calcio	0,00005	0,4125	0,02021	0,30239	0	0,17173	0,02753	0,08562	0,02845	0,01253	0	0	0,00007	0,63914	0,00745	0,41039	0,01172
Magnesio	0	0	0,00005	0,60314	0	0,08091	0,01554	0,19018	0,00001	0,00003	0,00016	0,00004	0,02082	0,59289	0,01443	0,00419	0,03509
Dureza	0	0,01535	0,00048	0,64653	0	0,91856	0,00852	0,07573	0,00041	0,00028	0	0	0,00017	0,59286	0,00305	0,06466	0,0075
Clorofitas	0,3875	0,03293	0,03616	0,05025	0,1215	0,34482	0,42938	0,02805	0,31786	0,18012	0,061	0,0858	0,03709	0,02679	0,30094	0,74418	0,19881
Cianofitas	0,03521	0,00096	0,00708	0,14643	0,01763	0,98604	0,54042	0,17001	0,16666	0,05919	0,01131	0,01297	0,02312	0,13349	0,85342	0,45538	0,90602
Bacilariofitas	0,18626	0,00192	0,04617	0,62798	0,32987	0,39337	0,59845	0,45304	0,4726	0,0928	0,32625	0,3448	0,338	0,05416	0,67791	0,49116	0,92919
Criptofitas	0,00096	0	0,00021	0,37932	0,00082	0,49984	0,61	0,02358	0,00024	0,01787	0,00255	0,00244	0,01406	0,20457	0,84275	0,26514	0,91206
Algas Totales	0,67139	0,05021	0,19414	0,32949	0,6894	0,84485	0,84645	0,68223	0,72536	0,20917	0,52731	0,57454	0,44257	0,05948	0,89185	0,75535	0,67489
Colif. Totales	0,89996	0,89293	0,72736	0,00171	0,08508	0,00033	0,00312	0	0,11858	0,43014	0,01307	0,0514	0,00003	0,1411	0,09291	0,00759	0,11958
Colif. Fecales	0,33774	0,17842	0,65479	0,13922	0,70274	0,16946	0,0571	0,08342	0,08853	0,0065	0,76153	0,64053	0,77354	0,64917	0,07248	0,09401	0,11049

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes "r".

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-12. Resultados del estudio de las variables del Río Águeda Invierno Seco 2017 (Continuación)

Fosfatos	Sulfatos	Bicarbonatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Clorofitas	Cianofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Algas Total	Colif. Total	Colif. Fecales	
0,53825	0,94512	0,67273	0,65411	0,95242	-0,52472	0,72967	0,89805	0,9029	-0,18473	-0,4316	-0,2793	0,63019	-0,09129	-0,0271	0,20452	pH
-0,32293	-0,59815	-0,23899	-0,22825	-0,63785	0,11826	-0,17534	-0,7931	-0,48883	0,43657	0,63026	0,6004	-0,83646	0,40404	-0,02902	-0,28414	Color
-0,06297	-0,65132	-0,55745	-0,54784	-0,55669	0,08613	-0,47089	-0,72889	-0,6575	0,4296	0,53488	0,41076	-0,687	0,27457	0,07507	-0,09619	Turbidez
-0,52953	-0,03832	0,32798	0,35099	-0,25181	0,70236	0,21966	-0,11176	0,09865	-0,40399	-0,30561	-0,10421	0,18788	-0,20796	-0,60571	-0,3109	Temperatura Agua
0,41916	0,94006	0,88607	0,87974	0,88105	-0,27078	0,91864	0,8188	0,99156	-0,32479	-0,4799	-0,20781	0,63693	-0,08602	-0,35883	0,08215	Conductividad
0,30943	0,1673	-0,32007	-0,34434	0,29259	-0,55554	-0,2884	0,36339	-0,02205	0,2016	-0,00377	-0,1825	0,14473	-0,04218	0,67087	0,28986	Oxígeno disuelto
-0,5562	-0,49391	-0,27593	-0,25428	-0,57497	0,85764	-0,44955	-0,48805	-0,52444	-0,16917	0,13143	0,11319	-0,10966	0,04174	-0,57767	-0,39353	Solidos suspensión
-0,27958	0,35755	0,50062	0,51219	0,16742	0,67276	0,35825	0,27693	0,36931	-0,4482	-0,28951	-0,16075	0,46038	-0,08812	-0,83791	-0,36062	Solidos totales
0,11947	-0,8047	-0,51605	-0,49954	-0,64974	0,03572	-0,44721	-0,78294	-0,66377	0,21291	0,2917	0,15395	-0,68218	-0,07565	0,32722	0,35519	DBO
0,74582	0,68087	0,47528	0,45927	0,82239	-0,53181	0,50151	0,74137	0,67756	-0,28308	-0,39053	-0,35082	0,47904	-0,2659	0,1689	0,53959	DQO
0,36911	0,84495	0,90988	0,9112	0,77599	-0,10423	0,92978	0,69662	0,94171	-0,388	-0,50776	-0,20933	0,58738	-0,13568	-0,49894	0,06537	CT
0,40308	0,87259	0,90662	0,90528	0,80857	-0,21291	0,95019	0,734	0,97313	-0,35806	-0,49942	-0,20161	0,5893	-0,12061	-0,40215	0,10044	CI
0,20025	0,62747	0,78284	0,7928	0,55179	0,27288	0,71945	0,46888	0,69443	-0,4277	-0,46175	-0,20441	0,49437	-0,16445	-0,74612	-0,06199	COT
-0,449	-0,20998	0,07208	0,09424	-0,32851	0,70989	-0,10085	-0,11491	-0,11492	-0,45149	-0,31524	-0,39788	0,26851	-0,39012	-0,3095	-0,09786	Amonio
-0,73243	-0,58093	-0,41006	-0,38889	-0,69857	0,78385	-0,53201	-0,49276	-0,57877	-0,2203	0,03982	0,08938	-0,04276	-0,02931	-0,35071	-0,37317	Nitratos
0,45787	0,49767	0,09248	0,07136	0,5857	-0,74813	0,17612	0,56288	0,38306	0,07028	-0,15993	-0,14764	0,23685	-0,06711	0,53096	0,34961	Nitritos
-0,72238	-0,53767	-0,37324	-0,35216	-0,65998	0,78144	-0,50559	-0,43185	-0,53165	-0,27183	-0,02545	0,01916	0,02381	-0,09026	-0,32637	-0,33417	Ntotal
,,,,,	0,36166	0,30116	0,29184	0,60819	-0,61632	0,40896	0,39212	0,44862	-0,04447	-0,24974	-0,30585	0,13531	-0,25259	0,32127	0,70891	Fosfatos
0,08247	,,,,,	0,77457	0,75969	0,93503	-0,30603	0,7734	0,90246	0,93347	-0,21185	-0,39502	-0,18962	0,67966	0,00801	-0,30536	-0,03917	Sulfatos
0,1527	0,00001	,,,,,	0,99792	0,67645	-0,09913	0,89098	0,58341	0,8656	-0,35177	-0,3714	-0,14304	0,43381	-0,11943	-0,45427	-0,03347	Bicarbonatos
0,16644	0,00002	0	,,,,,	0,66203	-0,08061	0,89054	0,56522	0,8569	-0,37037	-0,37252	-0,12948	0,43091	-0,12684	-0,47225	-0,03313	Alcalinidad
0,00162	0	0,00028	0,00043	,,,,,	-0,46661	0,71506	0,89386	0,88841	-0,20417	-0,37327	-0,25006	0,64361	-0,05167	-0,13385	0,19967	Cloruros
0,00134	0,14584	0,64492	0,70807	0,02153	,,,,,	-0,33134	-0,28905	-0,3529	-0,258	-0,11669	-0,15932	0,05487	-0,21073	-0,60059	-0,4122	Fluoruros
0,04722	0,00001	0	0	0,00009	0,11373	,,,,,	0,55294	0,92077	-0,1938	-0,33081	-0,03962	0,35607	-0,00506	-0,32017	0,06239	Calcio
0,05807	0	0,00277	0,004	0	0,17071	0,00507	,,,,,	0,83359	-0,36489	-0,45828	-0,32321	0,81065	-0,07467	-0,18306	0,12769	Magnesio
0,02789	0	0	0	0	0,09074	0	0	,,,,,	-0,30871	-0,43465	-0,1786	0,61599	-0,04415	-0,29698	0,10301	Dureza
0,83652	0,32033	0,09186	0,07482	0,33859	0,22354	0,3642	0,07957	0,14217	,,,,,	0,53729	0,28527	-0,53172	0,50099	0,367	-0,27019	Clorofitas
0,23923	0,05608	0,07396	0,07302	0,0724	0,58713	0,11435	0,02431	0,0338	0,00678	,,,,,	0,54713	-0,56376	0,70358	0,16355	-0,33977	Cianofitas
0,1461	0,37484	0,5049	0,54651	0,2386	0,45711	0,85418	0,12343	0,40373	0,17663	0,00566	,,,,,	-0,45054	0,59765	-0,04121	-0,3424	Bacilariofitas
0,52842	0,00026	0,03418	0,03554	0,00069	0,79899	0,08768	0	0,00135	0,00749	0,00412	0,02715	,,,,,	-0,10541	-0,36626	0,04941	Criptofitas
0,23373	0,97037	0,57833	0,55478	0,81049	0,32296	0,98127	0,72877	0,83768	0,01264	0,00013	0,00204	0,62398	,,,,,	-0,15555	-0,48913	Algas Totales
0,12583	0,14677	0,02575	0,0198	0,53294	0,00191	0,1272	0,39188	0,15876	0,07771	0,44509	0,84839	0,07836	0,46797	,,,,,	0,54094	Coliformes Totales
0,00011	0,8558	0,87663	0,87785	0,34956	0,04533	0,77213	0,5521	0,63197	0,20164	0,10429	0,10146	0,81867	0,01528	0,00634	,,,,,	Coliformes Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-13. Resultados del estudio de las variables del Río Alagón Verano Húmedo 2015

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Solidos totales	DBO	DQO	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal	Fosfatos	Sulfatos
pH	0,29402	0,43255	-0,70578	-0,65312	0,90747	-0,90743	-0,85153	0,80719	0,77117	0,31662	0,80925	-0,9893	0,33209	0,45747	0,56735
Color	0,63111	0,98708	-0,1267	-0,19422	0,36826	-0,0771	-0,3668	0,67378	0,32075	0,6016	0,47012	-0,21712	0,71785	0,08004	0,74187
Turbidez	0,46695	0,00176	-0,24357	-0,24763	0,50149	-0,23079	-0,50785	0,78083	0,45063	0,60098	0,55314	-0,36556	0,71545	0,15935	0,81972
Temperatura	0,18288	0,83911	0,69297	0,5922	-0,90902	0,88269	0,66993	-0,53413	-0,91909	0,37359	-0,17911	0,7116	0,30135	-0,94829	-0,44092
Conductividad	0,23206	0,75427	0,68795	0,29273	-0,5949	0,51592	0,21249	-0,25456	-0,37488	-0,04299	-0,49229	0,55718	-0,06465	-0,53299	0,00524
Oxígeno dis.	0,03331	0,54195	0,38936	0,03249	0,28996	-0,94701	-0,87874	0,81924	0,95592	0,03654	0,54351	-0,90548	0,10395	0,74796	0,68345
Solidos totales	0,03334	0,90193	0,70878	0,04738	0,37354	0,01452	0,87692	-0,71263	-0,91323	0,06525	-0,50116	0,93906	0,04002	-0,69169	-0,53857
DBO	0,06713	0,54367	0,38237	0,21602	0,7315	0,04976	0,05086	-0,9295	-0,88644	-0,25843	-0,61724	0,89551	-0,30243	-0,43491	-0,84312
DQO	0,09864	0,21238	0,11904	0,35381	0,67941	0,08971	0,17673	0,02223	0,78739	0,50447	0,73032	-0,80953	0,57466	0,31164	0,93787
COT	0,1268	0,59873	0,4463	0,02729	0,53412	0,01104	0,03028	0,04515	0,11386	-0,12319	0,33373	-0,79946	-0,04135	0,79802	0,73951
Amonio	0,60371	0,28313	0,28376	0,53564	0,94527	0,95348	0,91699	0,67465	0,38608	0,84355	0,79794	-0,26762	0,98787	-0,58039	0,41144
Nitratos	0,09709	0,42427	0,3335	0,77317	0,39952	0,34375	0,38972	0,26734	0,16114	0,58311	0,10567	-0,76629	0,7845	-0,10169	0,49053
Nitritos	0,00133	0,72574	0,54514	0,17766	0,32921	0,03438	0,01789	0,03991	0,09688	0,1045	0,66337	0,13077	-0,27618	-0,45387	-0,58365
Ntotal	0,58507	0,1721	0,17422	0,6222	0,91774	0,86789	0,94906	0,62089	0,31087	0,94737	0,0016	0,11613	0,65288	-0,49164	0,50937
Fosfatos	0,43854	0,8982	0,79797	0,014	0,35503	0,14601	0,19572	0,46424	0,60972	0,1056	0,30491	0,87074	0,44262	0,40025	0,28808
Sulfatos	0,31851	0,15119	0,08936	0,45736	0,99333	0,20334	0,34904	0,07281	0,01841	0,15321	0,49132	0,40147	0,30154	0,3807	0,63834
Alcalinidad	0,60545	0,49051	0,52276	0,9964	0,12546	0,83677	0,96621	0,82021	0,88487	0,82013	0,41722	0,33121	0,77302	0,40961	0,94626	0,85064
Cloruros	0,01404	0,51379	0,38203	0,11028	0,08852	0,02418	0,06456	0,1609	0,15645	0,12407	0,73519	0,17413	0,03583	0,6791	0,26962	0,37993
Fluoruros	0,13297	0,91489	0,9026	0,5618	0,88828	0,29693	0,14795	0,09021	0,22924	0,34182	0,5882	0,22227	0,0781	0,64819	0,93169	0,41994
Calcio	0,54063	0,415	0,55348	0,17891	0,94185	0,35505	0,17546	0,38378	0,7809	0,22466	0,24162	0,76792	0,42583	0,23717	0,22158	0,82616
Magnesio	0,44467	0,75397	0,62182	0,14665	0,92348	0,16753	0,17545	0,11869	0,24784	0,04163	0,63547	0,99775	0,36102	0,73854	0,20066	0,16473
Dureza	0,4483	0,90755	0,9399	0,11724	0,97415	0,19397	0,1332	0,16953	0,40482	0,06327	0,43881	0,90461	0,34807	0,49919	0,16663	0,35751
Sodio	0,16156	0,13213	0,06878	0,55134	0,74371	0,19105	0,32394	0,07353	0,00412	0,24172	0,22155	0,11834	0,17221	0,16067	0,82727	0,02441
Potasio	0,03193	0,35333	0,22454	0,12035	0,40443	0,00765	0,04815	0,01915	0,0177	0,02795	0,66932	0,21916	0,034	0,58192	0,30282	0,08503
Clorofitas	0,12894	0,3159	0,2206	0,04693	0,25952	0,01713	0,11237	0,15131	0,1238	0,03433	0,97526	0,46629	0,1582	0,83937	0,10403	0,18497
Bacilariofitas	0,65618	0,60378	0,7349	0,80686	0,41967	0,69031	0,44045	0,28649	0,56051	0,52565	0,96408	0,86685	0,49552	0,90525	0,96453	0,54912
Criptofitas	0,28852	0,82804	0,74906	0,10195	0,02388	0,19647	0,27305	0,66326	0,69451	0,32424	0,65981	0,69937	0,36365	0,72479	0,09943	0,9262
Cianofitas	0,44309	0,39398	0,46843	0,55661	0,16265	0,65828	0,47878	0,99381	0,79808	0,89683	0,74683	0,65785	0,47523	0,64898	0,65223	0,4235
Algas Totales	0,77604	0,11524	0,10601	0,49522	0,92438	0,42092	0,70374	0,41066	0,25211	0,28796	0,89194	0,9527	0,78986	0,7081	0,45933	0,08404
Colif. Totales	0,956	0,05511	0,11129	0,77081	0,70808	0,98201	0,60083	0,85428	0,68117	0,85523	0,32876	0,6406	0,80693	0,23556	0,83256	0,60371
Colif. Fecales	0,48468	0,44144	0,45415	0,98689	0,13468	0,74895	0,93271	0,9745	0,73394	0,89868	0,30287	0,20914	0,63743	0,30025	0,9023	0,98006

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-13. Resultados del estudio de las variables del Río Alagón Verano Húmedo 2015 (Continuación)

-0.31518	-0.94821	-0.76361	0.36937	0.45207	0.44887	0.72984	0.91007	-0.76853	-0.27348	-0.59631	0.45345	-0.17683	-0.03456	-0.41717	pH
-0.41214	-0.39217	0.0669	-0.47839	0.19446	-0.07267	0.76463	0.53457	-0.56984	0.31656	-0.13547	-0.4973	-0.78562	0.87008	-0.45491	Color
-0.38452	-0.50816	-0.07658	-0.35853	0.30167	0.04722	0.84906	0.66096	-0.66509	0.20976	-0.19839	-0.43126	-0.7975	0.79067	-0.44373	Turbidez
-0.00283	0.79196	0.35154	-0.7102	-0.74721	-0.7831	-0.36033	-0.77919	0.88344	0.15228	0.80281	-0.3559	0.40808	0.181	0.0103	Temperatura
0.77282	0.82088	0.08786	-0.04568	0.06013	0.0203	-0.20269	-0.48787	0.62508	-0.47422	0.92604	-0.72859	-0.05942	-0.23136	0.76153	Conductividad
-0.12855	-0.92541	-0.58812	0.53298	0.72302	0.69359	0.69678	0.9655	-0.94082	-0.24572	-0.69087	0.27177	-0.47311	-0.01413	-0.19849	Oxígeno dis.
-0.02654	0.8554	0.74568	-0.71406	-0.71407	-0.76333	-0.56218	-0.8814	0.78928	0.45578	0.61155	-0.42227	0.23486	0.319	0.05287	Solidos totales
-0.14168	0.7306	0.81856	-0.50656	-0.78127	-0.72075	-0.84207	-0.93621	0.74173	0.59829	0.26771	-0.00486	0.48228	0.1147	-0.02003	DBO
-0.09055	-0.73574	-0.65605	0.17295	0.6369	0.48752	0.97721	0.9395	-0.77488	-0.35263	-0.24232	-0.15926	-0.63257	0.25314	-0.21053	DQO
0.14175	-0.77454	-0.54532	0.66083	0.89249	0.85736	0.64316	0.91779	-0.90558	-0.38206	-0.56189	0.08112	-0.59686	-0.11395	0.07966	COT
-0.47641	-0.20953	-0.32949	-0.64326	-0.29044	-0.45723	0.66409	0.26277	-0.01943	0.02822	0.27052	-0.20018	-0.08498	0.55761	-0.58236	Amonio
-0.5553	-0.71555	-0.66333	-0.1833	0.00177	-0.07499	0.78171	0.6666	-0.43312	-0.10477	-0.2384	0.27212	-0.03716	0.28623	-0.67724	Nitros
0.17924	0.90282	0.83548	-0.46873	-0.52745	-0.53947	-0.71772	-0.9062	0.73372	0.40782	0.52502	-0.42535	0.16581	0.15222	0.28883	Nitritos
-0.48322	-0.25482	-0.28001	-0.64784	-0.20684	-0.40467	0.73087	0.33472	-0.1265	0.07448	0.21789	-0.27937	-0.23134	0.6495	-0.58489	Ntotal
0.04222	-0.61497	-0.05368	0.66405	0.68633	0.72404	0.13608	0.58241	-0.80008	0.02787	-0.80614	0.27671	-0.4392	-0.13189	0.07681	Fosfatos
0.11758	-0.51007	-0.47398	0.13696	0.7262	0.53069	0.92493	0.8257	-0.70347	-0.3622	-0.05799	-0.47081	-0.82708	0.31662	0.01566	Sulfatos
.....	0.47636	-0.18242	0.59152	0.54936	0.60484	-0.1808	-0.14423	0.2417	-0.74804	0.52426	-0.43484	-0.13555	-0.64156	0.9877	Alcalinidad
0.41727	0.52168	-0.29164	-0.4075	-0.38728	-0.65564	-0.89296	0.87837	-0.00509	0.79651	-0.48179	0.26915	-0.13944	0.53986	Cloruros
0.76903	0.36727	-0.49477	-0.44777	-0.49856	-0.58981	-0.63896	0.3016	0.78287	0.01868	-0.26765	-0.0723	0.45229	-0.04265	Fluoruros
0.29343	0.634	0.39678	0.73794	0.898	-0.03157	0.37696	-0.34828	-0.64679	-0.3072	0.31217	-0.02359	-0.79346	0.57361	Calcio
0.33751	0.49589	0.44956	0.15456	0.95961	0.48999	0.701	-0.67549	-0.58262	-0.21731	-0.2389	-0.66981	-0.26374	0.49827	Magnesio
0.27984	0.51952	0.39259	0.0385	0.00969	0.3065	0.61427	-0.58549	-0.64981	-0.26951	-0.02563	-0.44641	-0.50286	0.564	Dureza
0.77105	0.22964	0.29519	0.95981	0.40208	0.61595	0.85928	-0.67743	-0.26674	-0.12991	-0.24603	-0.6196	0.3965	-0.30404	Sodio
0.817	0.04136	0.24582	0.53166	0.18721	0.27032	0.06202	-0.91385	-0.28399	-0.53248	0.09972	-0.56317	0.12439	-0.23947	Potasio
0.69528	0.04998	0.62189	0.56569	0.21078	0.29964	0.20895	0.02996	-0.02391	0.74654	-0.11544	0.66165	-0.25762	0.2788	Clorofitas
0.14595	0.99352	0.11742	0.23818	0.3026	0.23526	0.66445	0.64333	0.96956	-0.38925	0.11417	-0.00804	0.69982	-0.64342	Bacilarifitas
0.36447	0.10677	0.97621	0.6151	0.7255	0.66105	0.83506	0.35558	0.14722	0.51721	-0.6384	0.12176	-0.10164	0.48967	Criptofitas
0.46433	0.4112	0.66334	0.60909	0.69874	0.96737	0.68993	0.87324	0.85335	0.85495	0.24637	0.65981	-0.39767	-0.42353	Cianofitas
0.82794	0.66149	0.90802	0.96997	0.21613	0.4511	0.26498	0.3229	0.22388	0.98976	0.84535	0.22563	-0.50902	-0.11659	Algas Totales
0.24328	0.82304	0.44441	0.10912	0.66813	0.38785	0.50872	0.84203	0.67566	0.18828	0.87081	0.50735	0.38109	-0.62784	Colif. Totales
0.00163	0.34765	0.94571	0.31196	0.39291	0.32202	0.61893	0.69804	0.64967	0.24146	0.40243	0.47733	0.85189	0.25678	Colif. Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-14. Resultados del estudio de las variables del Río Alagón Verano Seco 2017

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Sólidos Susp.	Solidos totales	DBO	DQO	CT	CI	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal
pH	-0,54951	-0,43222	-0,39956	-0,71236	0,57669	0,32224	0,83491	-0,30145	0,509	-0,73817	-0,62409	-0,60309	-0,81588	-0,01281	-0,38868	-0,18016
Color	0,01208	0,77127	0,86563	0,67765	-0,83088	0,03355	-0,14029	0,14651	0,26893	0,87577	0,26245	0,9626	0,73033	0,64742	0,08149	0,7577
Turbidez	0,05702	0,00007	0,92485	0,60631	-0,87484	-0,326	-0,09257	0,16905	0,24747	0,51721	-0,14416	0,72287	0,65635	0,26099	0,01876	0,37547
Temperatura	0,08092	0	0	0,61876	-0,90837	-0,19658	0,04946	0,14117	0,39869	0,60414	-0,12438	0,82166	0,6587	0,41724	-0,027	0,52289
Conductividad	0,00043	0,00103	0,0046	0,00363	-0,72542	-0,15897	-0,35628	0,29682	-0,01364	0,71373	0,25159	0,76502	0,54985	0,18414	0,55365	0,2955
Oxígeno dis.	0,00777	0,00001	0	0	0,0003	0,25306	0,15664	-0,07657	-0,20125	-0,68025	-0,04316	-0,8302	-0,71594	-0,41928	-0,08034	-0,53893
Sólidos Susp.	0,16587	0,88834	0,1607	0,40616	0,50323	0,2817	0,31846	0,03086	0,43358	0,14134	0,23566	0,05537	-0,31532	0,56802	-0,01503	0,4771
Solidos totales	0	0,55523	0,6979	0,83595	0,12311	0,50956	0,17118	-0,34889	0,77233	-0,40239	-0,66582	-0,16048	-0,57958	0,28832	-0,34762	0,15222
DBO	0,19648	0,53766	0,47615	0,55274	0,20379	0,74833	0,89722	0,13164	-0,09688	0,22407	0,37102	0,08955	0,22155	-0,12239	-0,00185	-0,07292
DQO	0,0219	0,25157	0,29283	0,08165	0,95448	0,39486	0,05615	0,00007	0,68449	0,00739	-0,46323	0,24866	-0,28156	0,53309	-0,21579	0,44548
CT	0,0002	0	0,01952	0,00479	0,00041	0,00097	0,55226	0,07859	0,34226	0,97534	0,64782	0,91931	0,71935	0,62755	0,21606	0,74004
CI	0,00327	0,26362	0,54427	0,60134	0,28459	0,85662	0,3172	0,00135	0,10728	0,03969	0,00201	0,29575	0,40794	0,28147	0,13312	0,34933
COT	0,00488	0	0,00032	0,00001	0,00009	0,00001	0,81666	0,49912	0,70734	0,29043	0	0,2055	0,69109	0,64141	0,20234	0,74738
Amonio	0,00001	0,00026	0,00167	0,00159	0,01202	0,00039	0,17568	0,0074	0,34787	0,22913	0,00035	0,07418	0,00074	0,19475	-0,03296	0,37782
Nitratos	0,95725	0,00203	0,26638	0,0672	0,43707	0,06574	0,00898	0,21766	0,60721	0,01551	0,00306	0,22928	0,0023	0,41063	-0,19176	0,98139
Nitritos	0,09033	0,7327	0,93744	0,91003	0,01132	0,73634	0,94986	0,13315	0,99382	0,36086	0,36025	0,57581	0,39226	0,8903	0,41799	-0,16266
Ntotal	0,4472	0,00011	0,10281	0,018	0,2059	0,01421	0,03341	0,52174	0,75997	0,04902	0,00019	0,13112	0,00015	0,1005	0	0,49322
Fosfatos	0,00482	0	0,00001	0	0,00065	0	0,66116	0,33003	0,52323	0,53764	0,00001	0,27228	0	0,00021	0,00868	0,55633	0,00081
Sulfatos	0,13847	0,13317	0,07236	0,01024	0,0879	0,02045	0,24677	0,67556	0,10335	0,93952	0,37528	0,78711	0,20576	0,05848	0,66974	0,81084	0,96279
Bicarbonatos	0,10154	0,90928	0,20482	0,1835	0,17361	0,12273	0,06373	0,30462	0,87672	0,50339	0,90095	0,75093	0,74999	0,21306	0,16995	0,2139	0,31102
Alcalinidad	0,02395	0,8009	0,13596	0,22038	0,07615	0,09609	0,05518	0,06561	0,85501	0,21555	0,65764	0,94422	0,60429	0,10698	0,12908	0,09323	0,28609
Cloruros	0,57278	0,07455	0,78413	0,88128	0,98008	0,94085	0,0015	0,77196	0,41203	0,6955	0,00479	0,00048	0,08732	0,44935	0,00045	0,6047	0,00052
Fluoruros	0,02165	0,19979	0,03482	0,01381	0,91158	0,1689	0,85166	0,00007	0,3485	0,00008	0,62781	0,00099	0,3833	0,51897	0,18834	0,31081	0,27731
Calcio	0,0078	0,00006	0,01356	0,01136	0,04693	0,00484	0,47275	0,10622	0,11938	0,79019	0	0,00395	0,00023	0,00374	0,002	0,86127	0,00022
Magnesio	0,10723	0,85656	0,27651	0,44317	0,78734	0,62033	0,54728	0,06343	0,88609	0,27671	0,10479	0,00186	0,57934	0,36261	0,78023	0,86423	0,65808
Dureza	0,00561	0,04377	0,66561	0,48664	0,2082	0,30692	0,39506	0,01806	0,34642	0,50465	0,00019	0,00001	0,02449	0,02483	0,07693	0,82171	0,03152
Clorofitas	0,02452	0,74752	0,28311	0,41367	0,52223	0,35466	0,00111	0,0712	0,86387	0,03547	0,61002	0,64849	0,68632	0,02467	0,08811	0,97577	0,24249
Bacilariofitas	0,02888	0	0,01792	0,00091	0,03279	0,00111	0,37389	0,56396	0,74503	0,3276	0	0,0562	0	0,00055	0,00038	0,49432	0,00001
Criptofitas	0	0,00003	0,04206	0,02067	0,00057	0,00203	0,94386	0,00761	0,30218	0,31935	0	0,00076	0,00001	0,00012	0,03012	0,23173	0,004
Cianofitas	0,02019	0,00057	0,19659	0,09648	0,0168	0,05304	0,11344	0,28206	0,37085	0,43971	0	0,0018	0,00007	0,04281	0,00038	0,75835	0,00007
Algas Totales	0,00984	0	0,06089	0,01195	0,0072	0,00454	0,14241	0,27363	0,46462	0,49457	0	0,00509	0	0,00472	0,00007	0,8231	0
Colif. Totales	0,08841	0,72945	0,10345	0,05098	0,77142	0,49302	0,4623	0,01665	0,86837	0,0093	0,17032	0,00013	0,96377	0,63936	0,41691	0,34132	0,37466
Colif. Fecales	0,3003	0,14538	0,98762	0,4557	0,76215	0,94905	0,00558	0,10697	0,25248	0,01708	0,28912	0,98353	0,17605	0,65986	0,00866	0,92742	0,0186

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes "r".

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-14. Resultados del estudio de las variables del Río Alagón Verano Seco 2017 (Continuación)

Fosfatos	Sulfatos	Bicarbonatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Clorofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Cianofitas	Algas Totales	Colif. Totales	Colif. Fecales	
-0,60375	-0,34321	0,37676	0,50247	-0,13417	-0,50983	0,57648	0,37108	0,59538	-0,50076	0,48844	0,84752	0,51482	0,56245	0,39083	0,24379	pH
0,92055	0,3476	-0,02723	-0,06021	0,40746	-0,29934	-0,77313	-0,04318	-0,45511	0,07682	-0,87237	-0,79169	-0,7014	-0,8484	0,08252	0,33767	Color
0,81619	0,41031	-0,29617	-0,34528	-0,0654	-0,47382	-0,54202	0,25572	-0,10301	0,25235	-0,52322	-0,45844	-0,30138	-0,4263	0,37483	0,00371	Turbidez
0,85523	0,55999	-0,30998	-0,28669	0,03568	-0,54083	-0,55343	0,18174	-0,16512	0,19351	-0,68277	-0,51316	-0,38202	-0,55021	0,44209	0,17686	Temperatura
0,69599	0,39141	-0,31675	-0,40543	0,00597	0,02654	-0,44921	-0,06441	-0,29408	0,15204	-0,47858	-0,70146	-0,52765	-0,58115	-0,06935	-0,07224	Conductividad
-0,88064	-0,51393	0,35662	0,38243	-0,01773	0,32007	0,60356	-0,11798	0,24057	-0,21852	0,67436	0,64735	0,43861	0,60698	-0,16274	-0,01527	Oxígeno dis.
-0,10447	-0,27157	0,42213	0,43513	0,66116	-0,04467	-0,17034	-0,14309	-0,20117	-0,67419	-0,21013	-0,01683	-0,36512	-0,34003	-0,17432	0,59571	Sólidos Susp.
-0,22966	-0,09978	0,24169	0,41946	-0,06918	-0,76922	0,37207	0,42257	0,52267	-0,41183	0,13724	0,57793	0,25288	0,2572	0,52825	0,37133	Sólidos totales
0,15168	0,37493	-0,03706	-0,04365	0,19418	0,22126	-0,35963	-0,03423	-0,2222	0,04096	-0,0776	-0,24287	-0,21144	-0,17344	0,03959	-0,26843	DBO
0,14651	-0,01813	0,15891	0,28959	0,09334	-0,76735	-0,06352	0,25561	0,15844	-0,47234	-0,23079	0,23465	-0,1831	-0,16216	0,56587	0,52651	DQO
0,81913	0,20953	-0,02974	-0,10562	0,60405	0,11548	-0,83881	-0,37349	-0,74045	0,12144	-0,86179	-0,94794	-0,88317	-0,94245	-0,31906	0,24932	CT
0,25791	-0,06448	0,07575	-0,01672	0,70748	0,67941	-0,61443	-0,65158	-0,82794	0,10863	-0,43351	-0,69001	-0,65296	-0,60074	-0,75332	-0,00493	Cl
0,89386	0,29559	-0,07605	-0,12338	0,39207	-0,20611	-0,73427	-0,13191	-0,50083	0,0963	-0,85648	-0,83215	-0,77033	-0,87136	-0,01085	0,31506	COT
0,73632	0,42995	-0,2911	-0,37132	0,17933	0,15322	-0,61719	-0,21502	-0,49981	0,5003	-0,70271	-0,7556	-0,45697	-0,60488	-0,11164	-0,10489	Amonio
0,57012	-0,10167	0,31932	0,35107	0,70999	-0,30676	-0,6481	-0,06661	-0,40446	-0,39117	-0,71685	-0,4852	-0,71644	-0,77	-0,1922	0,57024	Nitratos
0,13991	0,05715	-0,29059	-0,3855	-0,12324	0,2387	-0,04175	-0,04085	-0,05382	0,00726	0,16225	-0,28005	-0,07343	-0,05339	-0,2245	0,02177	Nitritos
0,68737	-0,01115	0,2386	0,25084	0,70485	-0,25531	-0,73562	-0,10547	-0,48167	-0,27395	-0,81172	-0,61372	-0,7695	-0,84868	-0,2098	0,5206	Ntotal
.....	0,40752	-0,26159	-0,30756	0,29746	-0,2418	-0,77662	0,00496	-0,42074	0,11396	-0,76966	-0,78165	-0,58775	-0,76136	0,00111	0,14388	Fosfatos
0,07451	-0,6051	-0,49312	-0,13624	-0,17474	-0,21415	0,25591	0,07637	0,38853	-0,29801	-0,26104	0,11601	-0,11221	0,36452	-0,00441	Sulfatos
0,26525	0,0047	0,95803	0,39145	-0,03938	0,02527	0,06889	0,06621	-0,47021	-0,00672	0,06331	-0,21388	-0,13751	-0,11268	0,1957	Bicarbonatos
0,18712	0,02716	0	0,38488	-0,15073	0,06723	0,13653	0,14022	-0,43478	0,01489	0,1636	-0,13759	-0,06224	-0,00577	0,25116	Alcalinidad
0,20277	0,56683	0,08786	0,0938	0,12503	-0,67752	-0,36807	-0,64819	-0,19873	-0,58915	-0,50852	-0,68622	-0,67438	-0,44658	0,51096	Cloruros
0,30438	0,46122	0,86908	0,52587	0,59942	-0,04169	-0,51491	-0,4119	0,26273	0,14438	-0,29911	-0,16652	-0,03926	-0,75882	-0,38455	Fluoruros
0,00006	0,3646	0,91578	0,77822	0,00103	0,86146	0,15797	0,66584	-0,11502	0,73164	0,79755	0,75388	0,79597	0,31537	-0,29765	Calcio
0,98343	0,27613	0,7729	0,56599	0,11033	0,02017	0,50595	0,84191	-0,05344	0,28155	0,31052	0,44875	0,34897	0,39841	-0,01477	Magnesio
0,06471	0,74896	0,78151	0,55543	0,002	0,07115	0,00135	0	-0,10336	0,61241	0,67035	0,75089	0,69848	0,47347	-0,17399	Dureza
0,63238	0,09047	0,03642	0,0554	0,40093	0,26309	0,62918	0,82295	0,66455	-0,04803	-0,20594	0,08259	0,13727	-0,0656	-0,30296	Clorofitas
0,00007	0,20189	0,97756	0,95032	0,00627	0,54364	0,00025	0,22914	0,0041	0,84062	0,75211	0,77122	0,91383	0,057	-0,45233	Bacilariofitas
0,00005	0,26628	0,79087	0,49069	0,02205	0,20016	0,00003	0,18269	0,00122	0,3837	0,00013	0,78477	0,86977	0,42821	-0,08383	Criptofitas
0,00642	0,62621	0,36523	0,56296	0,00084	0,48287	0,00012	0,04718	0,00014	0,72922	0,00007	0,00004	0,91746	0,39058	-0,32074	Cianofitas
0,0001	0,63764	0,56319	0,79433	0,00111	0,86947	0,00003	0,13154	0,00061	0,56386	0	0	0	0,27766	-0,37869	Algas Totales
0,99631	0,11407	0,63622	0,98075	0,0484	0,00011	0,17559	0,08187	0,03497	0,78348	0,81134	0,05962	0,08863	0,2359	0,10024	Colif. Totales
0,54507	0,98528	0,40829	0,28545	0,02131	0,0941	0,20246	0,95073	0,46317	0,19415	0,04524	0,7253	0,16797	0,09966	0,67414	Colif. Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-15. Resultados del estudio de las variables del Río Alagón Invierno Seco 2017

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Sólidos Susp.	Solidos totales	DBO	DQO	CT	CI	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal
pH	-0,13164	0,91473	0,28452	-0,53879	0,35782	0,03441	0,07474	-0,68706	0,36302	0,14263	-0,09125	0,40778	0,81351	-0,13076	0,91503	0,25896
Color	0,58012	-0,03046	0,52475	0,28464	-0,1262	-0,27025	0,48217	-0,1005	0,42009	-0,48886	-0,61624	0,23661	-0,22385	-0,34095	-0,35151	-0,45701
Turbidez	0	0,89855	0,36928	-0,3463	0,2361	0,08667	0,18949	-0,66995	0,3912	-0,02715	-0,23638	0,42249	0,7941	-0,23178	0,8319	0,14438
Temperatura	0,22405	0,01752	0,10908	0,12758	0,07351	-0,28055	0,47192	-0,43885	0,78198	-0,64715	-0,87666	0,52733	0,27781	-0,53512	0,09016	-0,41877
Conductividad	0,01424	0,22386	0,13473	0,59196	-0,63004	0,01684	0,57887	0,14715	0,36705	-0,59261	-0,50457	0,03163	-0,06296	-0,32776	-0,43154
Oxígeno dis.	0,12138	0,59599	0,31628	0,75809	0,00291	-0,42526	-0,30584	-0,2928	-0,23896	0,41698	0,20713	0,2223	0,06146	-0,15926	0,32128	-0,1076
Sólidos Susp.	0,88548	0,24917	0,71637	0,23087	0,94382	0,06159	0,00697	0,29289	-0,12278	-0,13419	0,19457	-0,50859	0,10314	0,61606	-0,02387	0,65376
Solidos totales	0,75417	0,03132	0,42364	0,03566	0,00749	0,18972	0,97672	-0,30951	0,63747	-0,68502	-0,71844	0,31078	0,37842	-0,36176	0,01097	-0,21545
DBO	0,00082	0,67334	0,00123	0,0529	0,53585	0,21027	0,21013	0,1842	-0,45124	0,01474	0,4214	-0,78675	-0,64567	0,67174	-0,61509	0,37069
DQO	0,11568	0,06517	0,08808	0,00005	0,1114	0,31026	0,60606	0,0025	0,04582	-0,66782	-0,8544	0,50369	0,5469	-0,50033	0,27503	-0,26655
CT	0,5486	0,02872	0,90953	0,00204	0,0059	0,06739	0,57274	0,00086	0,95082	0,00129	0,83159	0,03426	-0,13238	0,19124	0,20961	0,15707
CI	0,70202	0,00381	0,31567	0	0,02328	0,38092	0,41106	0,00036	0,06425	0	0,00001	-0,50349	-0,26965	0,62208	0,043	0,52035
COT	0,0743	0,3152	0,06349	0,01688	0,89468	0,34619	0,02203	0,18232	0,00004	0,02356	0,88597	0,02362	0,37384	-0,84091	0,31216	-0,66923
Amonio	0,00001	0,34276	0,00003	0,23565	0,79201	0,79688	0,66523	0,09993	0,00211	0,01258	0,57797	0,25025	0,10444	-0,24533	0,89002	0,21429
Nitratos	0,58265	0,14127	0,32546	0,01505	0,15833	0,50242	0,00382	0,11704	0,00118	0,02466	0,41929	0,0034	0	0,29716	-0,1217	0,89366
Nitritos	0	0,12857	0,00001	0,70542	0,05745	0,1672	0,92044	0,9634	0,0039	0,24056	0,3751	0,85714	0,18028	0	0,60927	0,30446
Ntotal	0,27026	0,04279	0,54365	0,0661	0,09122	0,6516	0,00177	0,36164	0,10763	0,25595	0,50839	0,01867	0,00125	0,36428	0	0,19184
Fosfatos	0,00012	0,56937	0,00033	0,47935	0,16119	0,8415	0,05665	0,2941	0,30268	0,17469	0,48508	0,79684	0,69503	0,00038	0,17239	0,00072	0,00191
Sulfatos	0,98091	0,02625	0,471	0,71442	0,10629	0,2083	0,54133	0,86314	0,46153	0,61756	0,94204	0,82667	0,19654	0,12549	0,17951	0,38415	0,5078
Bicarbonatos	0,00164	0,53691	0,00578	0,85165	0,00017	0,00075	0,66553	0,03711	0,04992	0,42297	0,03584	0,29062	0,37837	0,25774	0,78021	0,00802	0,72264
Alcalinidad	0,00166	0,53762	0,00579	0,8505	0,00017	0,00076	0,66438	0,03692	0,04966	0,42276	0,03598	0,29148	0,37776	0,2584	0,77784	0,00807	0,72548
Cloruros	0,3022	0,08376	0,91281	0,02467	0	0,10433	0,46973	0,00181	0,4829	0,00311	0,00102	0,00007	0,11031	0,43867	0,00293	0,42033	0,00821
Fluoruros	0,0171	0,05826	0,00322	0,00001	0,2604	0,69836	0,66346	0,00056	0,00341	0	0,00147	0	0,00941	0,00106	0,01263	0,06242	0,28804
Calcio	0,23123	0,755	0,30991	0,19337	0,01835	0,43219	0,67496	0,87302	0,95666	0,84431	0,57912	0,92079	0,5383	0,97062	0,14768	0,62514	0,13161
Magnesio	0,74266	0,3956	0,50918	0,57176	0,00511	0,25749	0,76209	0,10428	0,30877	0,2481	0,69119	0,51578	0,39619	0,01941	0,12912	0,22123	0,59155
Dureza	0,33543	0,33487	0,18293	0,87032	0,01273	0,26426	0,55984	0,03711	0,17321	0,10571	0,44266	0,37199	0,40976	0,00107	0,19073	0,06275	0,96856
Clorofitas	0,16688	0,05126	0,27193	0,99504	0,93681	0,55628	0,13818	0,44249	0,71322	0,38269	0,79628	0,69283	0,45603	0,01194	0,18363	0,05691	0,0107
Cianofitas	0,49565	0,08434	0,18818	0,47865	0,30061	0,02674	0,0202	0,50877	0,96309	0,81951	0,58285	0,81302	0,42991	0,02524	0,64672	0,15361	0,1566
Bacilariofitas	0,4429	0,01078	0,72525	0,04778	0,87364	0,86292	0,56632	0,59911	0,2706	0,32654	0,07098	0,09517	0,94689	0,12122	0,73359	0,07151	0,70522
Criptofitas	0,21285	0,03368	0,23906	0,00038	0,96228	0,07064	0,0086	0,14751	0,04458	0,00852	0,09846	0,00338	0,02069	0,39678	0,00491	0,44933	0,02168
Algas Totales	0,44083	0,04527	0,66687	0,00151	0,55013	0,07808	0,11382	0,28527	0,59673	0,02832	0,15154	0,03335	0,20953	0,96299	0,3685	0,98425	0,38012
Colif. Totales	0,11429	0,06055	0,07321	0,00044	0,10112	0,33468	0,82986	0,00014	0,03899	0	0,00027	0	0,0511	0,00664	0,05146	0,2204	0,41824
Colif. Fecales	0,55413	0,41746	0,38523	0,34827	0,00445	0,10435	0,9129	0,00109	0,06932	0,0037	0,07277	0,00905	0,03736	0,02901	0,01686	0,44308	0,16301

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-15. Resultados del estudio de las variables del Río Alagón Invierno Seco 2017 (Continuación)

Fosfatos	Sulfatos	Bicarbonatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Clorofitas	Cianofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Algas Totales	Colif. Totales	Colif. Fecales	
-0,75422	0,00572	0,65715	0,6567	-0,24286	0,52643	-0,28034	-0,07835	-0,22718	0,32151	-0,16176	-0,18185	0,29123	0,18266	0,36432	0,14068	pH
0,13535	-0,49566	-0,14678	-0,14652	0,39618	0,43028	-0,07448	0,20095	0,22744	-0,4416	0,3955	0,55674	0,47647	0,45227	0,42681	0,19197	Color
-0,72193	0,17101	0,59369	0,59367	-0,02616	0,62489	-0,23913	-0,15678	-0,31036	0,25808	-0,30686	-0,08385	0,27588	0,1026	0,40919	0,2053	Turbidez
-0,16785	-0,08729	0,04467	0,04502	0,50031	0,81638	-0,30346	0,13453	0,039	0,00149	0,16811	0,44767	0,71614	0,66087	0,71095	0,22137	Temperatura
0,32564	0,372	-0,74416	-0,74379	0,86399	0,26416	0,52156	-0,60051	-0,54615	-0,01894	-0,24363	-0,038	0,0113	-0,14209	0,37719	0,60809	Conductividad
0,04777	-0,29401	0,6903	0,68979	-0,37395	-0,09242	-0,18607	0,26572	0,26211	-0,13992	0,49429	-0,04125	0,41257	0,40302	-0,22752	-0,37392	Oxígeno dis.
-0,4328	0,1452	-0,10304	-0,10342	-0,17149	-0,10371	-0,09997	-0,07226	-0,13868	0,34345	-0,51481	0,13642	-0,57065	-0,36476	-0,05132	-0,02614	Sólidos Susp.
-0,24684	0,04118	-0,4687	-0,46913	0,65274	0,7023	0,03818	-0,374	-0,4687	0,18201	-0,15693	0,12514	0,336	0,25125	0,749	0,67506	Sólidos totales
0,24262	-0,17462	-0,44391	-0,44435	-0,16651	-0,62202	0,01299	0,23968	0,31703	0,08767	-0,01106	0,25878	-0,45357	-0,12595	-0,46469	-0,41434	DBO
-0,316	0,11891	-0,18975	-0,18984	0,62663	0,91844	-0,04691	-0,27084	-0,37257	0,20637	-0,05449	0,23128	0,57124	0,48992	0,92159	0,6178	DQO
0,1657	0,01738	0,47151	0,47121	-0,67785	-0,66222	0,13198	0,09472	0,18194	-0,06164	0,1307	-0,41212	-0,37994	-0,33288	-0,72838	-0,40976	CT
0,06147	-0,0523	0,24857	0,24814	-0,76949	-0,8691	0,02376	0,15438	0,21095	0,0942	-0,05648	-0,38341	-0,62241	-0,47725	-0,84786	-0,56754	Cl
0,09349	0,30142	0,20821	0,20847	0,36809	0,56516	0,14628	-0,2007	-0,1951	-0,17674	0,18698	-0,01592	0,51309	0,29326	0,44187	0,46817	COT
-0,71654	0,35418	0,26559	0,26524	0,18351	0,67617	-0,0088	-0,51763	-0,67597	0,55026	-0,49862	-0,35796	0,20045	0,01109	0,58585	0,48808	Amonio
-0,3176	-0,31268	-0,06662	-0,06735	-0,6297	-0,54666	-0,33586	0,35103	0,30518	0,30989	-0,10921	0,08121	-0,60274	-0,21246	-0,44126	-0,5274	Nitratos
-0,69199	0,20575	0,57481	0,57442	-0,19081	0,42404	-0,11637	-0,28619	-0,42356	0,43239	-0,3313	-0,41142	0,17933	0,00472	0,28668	0,18177	Nitritos
-0,65026	-0,15729	0,08468	0,08378	-0,57341	-0,24986	-0,34892	0,12772	0,00942	0,55723	-0,32904	-0,09022	-0,50975	-0,20747	-0,19166	-0,32431	Ntotal
.....	0,04462	-0,25442	-0,25376	0,22737	-0,44554	0,37363	0,05112	0,23377	-0,60158	0,40953	0,0127	0,02876	-0,07791	-0,39074	-0,09641	Fosfatos
0,85183	-0,19177	-0,19118	0,41829	0,12965	0,38586	-0,57605	-0,57491	0,24565	-0,57783	-0,28585	-0,24854	-0,41699	0,11022	0,41356	Sulfatos
0,27904	0,41796	1	-0,50445	-0,00482	-0,14776	0,20226	0,19687	-0,18184	0,1144	-0,10223	0,22737	0,05815	-0,19249	-0,34981	Bicarbonatos
0,28032	0,41943	0	-0,50393	-0,00476	-0,14756	0,20229	0,19699	-0,18256	0,11418	-0,10234	0,22714	0,05749	-0,19267	-0,3499	Alcalinidad
0,33501	0,06645	0,02332	0,02348	0,60477	0,40842	-0,56667	-0,55266	-0,03983	-0,20702	0,0656	0,3414	0,09292	0,63706	0,70653	Cloruros
0,04898	0,58591	0,98389	0,9841	0,00473	-0,12641	-0,26737	-0,40361	0,17637	-0,137	0,19136	0,60355	0,43608	0,92063	0,60766	Fluoruros
0,10465	0,0929	0,53416	0,53472	0,0738	0,59538	-0,76225	-0,54198	-0,14162	-0,16516	-0,35233	-0,18573	-0,39262	0,00499	0,52288	Calcio
0,83054	0,00786	0,39244	0,39239	0,00918	0,25444	0,00009	0,9571	-0,31256	0,5026	0,56291	0,08377	0,35079	-0,31658	-0,71019	Magnesio
0,3212	0,00801	0,40544	0,40515	0,0115	0,07761	0,01357	0	-0,46957	0,57854	0,57329	0,02594	0,27971	-0,40877	-0,68808	Dureza
0,00502	0,2965	0,44292	0,44107	0,86758	0,45697	0,55145	0,17969	0,03671	-0,45225	-0,23099	-0,17336	0,09826	0,15157	0,00874	Clorofitas
0,07295	0,00762	0,63104	0,63171	0,38117	0,56465	0,48652	0,02391	0,00753	0,04528	0,36167	0,39844	0,64104	-0,13316	-0,30134	Cianofitas
0,95761	0,22181	0,668	0,66767	0,7835	0,41899	0,12762	0,00976	0,00823	0,32716	0,11715	0,16318	0,52559	0,20741	-0,18091	Bacilariofitas
0,9042	0,29068	0,33501	0,33552	0,14071	0,00484	0,43306	0,7255	0,91356	0,46483	0,08186	0,49182	0,74797	0,54732	0,1776	Criptofitas
0,74406	0,06738	0,80759	0,80974	0,69679	0,05459	0,08683	0,12941	0,23232	0,68025	0,00232	0,01731	0,00015	0,39895	-0,11445	Algas Totales
0,08849	0,64367	0,41617	0,41575	0,00252	0	0,98333	0,17386	0,07353	0,52353	0,57572	0,38026	0,0125	0,08142	0,73297	Colif. Totales
0,68596	0,0699	0,13056	0,13045	0,0005	0,00448	0,018	0,00045	0,0008	0,97082	0,19665	0,4453	0,45381	0,63091	0,00024	Colif. Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes "r".

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-16. Resultados del estudio de las variables del Río Huebra Verano Húmedo 2015

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Solidos totales	DBO	DQO	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal	Fosfatos	Sulfatos
pH	-0,08218	-0,6777	-0,40425	0,81705	-0,87348	-0,58415	-0,67449	0,7199	0,78657	-0,61867	0,73937	0,7173	-0,24818	0,33477	-0,01978
Color	0,86095	0,3152	0,58633	0,01953	-0,30961	0,22492	0,56672	0,17351	0,04002	0,33897	0,4309	0,35908	0,67888	0,2804	-0,40051
Turbidez	0,09433	0,49109	0,74143	-0,90279	0,65938	0,64556	0,7967	-0,4215	-0,87999	0,66744	-0,57385	-0,48357	0,41357	-0,61925	-0,27733
Temperatura	0,3684	0,16649	0,05649	-0,50852	0,30156	0,31953	0,91953	0,01295	-0,59135	0,25258	-0,14054	-0,30604	0,20519	-0,15441	-0,01979
Conductividad	0,02485	0,96686	0,00537	0,24385	-0,90127	-0,62679	-0,68016	0,5576	0,98011	-0,62898	0,75976	0,75492	-0,24697	0,77284	0,11025
Oxígeno dis.	0,0102	0,49921	0,10713	0,51101	0,00557	0,47589	0,52723	-0,63018	-0,90759	0,43345	-0,85755	-0,90669	-0,04717	-0,63778	0,16006
Solidos totales	0,16846	0,62775	0,11734	0,48481	0,13197	0,28039	0,46532	-0,78834	-0,55762	0,94565	-0,605	-0,43405	0,72143	-0,36571	0,13423
DBO	0,09652	0,18464	0,03197	0,00338	0,09269	0,22398	0,29271	-0,18432	-0,73697	0,43809	-0,27197	-0,51196	0,33783	-0,27011	-0,0179
DQO	0,06812	0,70986	0,34627	0,97801	0,19341	0,12926	0,03519	0,69237	0,46461	-0,7654	0,85408	0,48545	-0,34837	0,18654	-0,19987
COT	0,0359	0,93212	0,00897	0,16199	0,00011	0,00474	0,19338	0,0588	0,29355	-0,51283	0,72499	0,82461	-0,13219	0,75736	-0,01372
Amonio	0,13858	0,45703	0,1014	0,58476	0,13022	0,33128	0,00128	0,32554	0,04491	0,23921	-0,52954	-0,28219	0,83492	-0,36144	-0,16394
Nitratos	0,05755	0,33446	0,17793	0,76376	0,04751	0,0136	0,15006	0,55517	0,01442	0,06526	0,22157	0,71841	0,02474	0,46494	-0,23393
Nitritos	0,0696	0,42893	0,27158	0,50443	0,0498	0,00486	0,33054	0,24014	0,26944	0,02246	0,53979	0,06897	0,13617	0,58331	-0,49711
Ntotal	0,59154	0,09355	0,35637	0,65894	0,5934	0,92001	0,06725	0,45864	0,44381	0,77754	0,01942	0,95801	0,77096	-0,12281	-0,34659
Fosfatos	0,46298	0,54247	0,1381	0,74098	0,04162	0,1233	0,41982	0,558	0,6888	0,04864	0,42568	0,29316	0,16922	0,79307	0,17281
Sulfatos	0,96643	0,37327	0,54708	0,96641	0,81397	0,73175	0,77416	0,96962	0,66742	0,97671	0,72541	0,61365	0,25636	0,4463	0,71099
Alcalinidad	0,04453	0,75067	0,00051	0,11709	0,00011	0,02629	0,1346	0,04021	0,30282	0,00035	0,12753	0,11234	0,09986	0,48308	0,05714	0,69691
Cloruros	0,09128	0,95121	0,04716	0,19542	0,01123	0,03368	0,08307	0,06453	0,31312	0,00464	0,17172	0,15558	0,01361	0,52333	0,06823	0,58433
Fluoruros	0,76852	0,33361	0,17972	0,35272	0,57347	0,7875	0,90859	0,35706	0,8455	0,75089	0,71546	0,62039	0,86943	0,91057	0,11013	0,25048
Calcio	0,07257	0,61842	0,00008	0,14315	0,00144	0,07118	0,08154	0,06709	0,25371	0,00605	0,05877	0,13148	0,22527	0,29809	0,0748	0,51905
Magnesio	0,02354	0,73688	0,00079	0,11733	0,00009	0,01848	0,11381	0,03302	0,23691	0,00034	0,10827	0,08911	0,08454	0,47109	0,08601	0,75524
Dureza	0,04139	0,67499	0,00017	0,12572	0,00029	0,03724	0,09358	0,04538	0,24093	0,00158	0,07844	0,10532	0,14153	0,3775	0,07702	0,63271
Sodio	0,0425	0,34356	0,17516	0,70706	0,01273	0,00038	0,22549	0,3639	0,12652	0,01107	0,31709	0,01617	0,00172	0,95425	0,06756	0,55639
Potasio	0,75893	0,19951	0,76757	0,5151	0,93095	0,68482	0,84138	0,43082	0,16925	0,87138	0,97967	0,15657	0,86525	0,41213	0,54517	0,45957
Clorofitas	0,01286	0,7667	0,30388	0,31314	0,21577	0,10266	0,17056	0,12278	0,06848	0,19916	0,2469	0,11592	0,11987	0,70776	0,90652	0,38347
Bacilariofitas	0,26315	0,3497	0,5941	0,90777	0,54845	0,63602	0,97649	0,50419	0,89566	0,69295	0,56326	0,8866	0,93815	0,4313	0,87299	0,0988
Criptofitas	0,94352	0,01486	0,18105	0,08828	0,64074	0,69488	0,29366	0,15888	0,86301	0,67018	0,24956	0,63985	0,644	0,06042	0,84253	0,43461
Cianofitas	0,2432	0,21845	0,53625	0,98266	0,62824	0,8155	0,18033	0,60424	0,18752	0,87234	0,04459	0,74166	0,8082	0,02942	0,80194	0,37488
Algas Totales	0,08745	0,17706	0,28409	0,51719	0,37901	0,52184	0,06681	0,24012	0,09905	0,52229	0,02055	0,47658	0,78623	0,04359	0,84176	0,70485
Colif. Totales	0,41612	0,10058	0,62643	0,29339	0,8999	0,35273	0,92769	0,46226	0,18051	0,95946	0,89988	0,15486	0,50437	0,30192	0,73008	0,50181
Colif. Fecales	0,46228	0,10544	0,22239	0,00321	0,553	0,77824	0,92049	0,02099	0,73573	0,43186	0,937	0,91647	0,82933	0,87318	0,74472	0,8204

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-16. Resultados del estudio de las variables del Río Huebra Verano Húmedo 2015 (Continuación)

Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Sodio	Potasio	Clorofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Cianofitas	Algas Totales	Colif. Totales	Colif. Fecales	
0.76624	0.68226	0.13765	0.71218	0.82114	0.77337	0.77082	0.14348	0.86084	-0.49103	0.03329	0.50912	0.68811	0.36842	-0.33527	pH
-0.1485	-0.02875	-0.43158	-0.23087	-0.15691	-0.19514	0.42365	0.55136	-0.13876	0.41879	-0.85226	-0.53257	-0.5748	0.66861	0.66172	Color
-0.96272	-0.7605	0.16744	-0.98185	-0.95541	-0.97614	-0.57684	0.13823	-0.45592	0.24652	-0.57053	-0.28455	-0.4727	0.22576	0.52875	Turbidez
-0.64589	-0.55553	-0.41643	-0.61317	-0.64558	-0.63467	-0.17523	0.29879	-0.44823	0.05441	-0.68683	-0.01021	-0.29737	0.46475	0.92114	Temperatura
0.97977	0.8684	-0.25994	0.94303	0.98177	0.97021	0.86142	-0.04071	0.53517	-0.27642	0.21667	0.22461	0.39613	0.05907	-0.27341	Conductividad
-0.81269	-0.7922	0.12618	-0.71456	-0.83828	-0.78325	-0.96692	-0.18901	-0.66565	0.21966	0.18277	-0.10933	-0.29423	-0.41642	0.13177	Oxígeno dis.
-0.62353	-0.69495	0.05393	-0.69739	-0.65026	-0.67882	-0.52577	-0.09385	-0.58184	-0.01385	-0.46452	-0.57129	-0.72221	0.04264	0.04689	Solidos totales
-0.77611	-0.7263	-0.41303	-0.72172	-0.79392	-0.76437	-0.40772	0.35771	-0.63844	0.30621	-0.59485	-0.23997	-0.51198	0.33528	0.82948	DBO
0.4568	0.44824	-0.09139	0.49951	0.51497	0.51123	0.63365	0.58328	0.71927	-0.06158	-0.08096	0.5637	0.6708	0.5711	0.15762	DQO
0.96794	0.90837	-0.14836	0.89794	0.96813	0.94082	0.86915	-0.07598	0.55172	-0.18396	0.19815	0.07542	0.29392	0.02389	-0.35697	COT
-0.63238	-0.58057	0.17006	-0.73702	-0.6578	-0.7024	-0.44498	-0.01197	-0.50571	0.26664	-0.50328	-0.76612	-0.83098	0.05908	0.03714	Amonio
0.65224	0.59862	-0.22961	0.62741	0.68556	0.6619	0.84699	0.59749	0.64745	0.06695	-0.21724	0.154	0.32525	0.59944	0.04926	Nitros
0.66964	0.85753	0.07714	0.52598	0.69264	0.6151	0.93878	0.07963	0.64223	0.03646	-0.21461	-0.11371	0.12694	0.30609	-0.10105	Nitritos
-0.32073	-0.29322	0.05275	-0.46077	-0.32908	-0.39728	0.02696	0.37135	-0.1748	0.35737	-0.7339	-0.80367	-0.76836	0.45755	0.07492	Ntotal
0.74016	0.71971	-0.65524	0.70842	0.69034	0.70473	0.72088	-0.2786	-0.05515	-0.07503	0.09316	-0.11747	-0.09362	-0.16107	0.15213	Fosfatos
0.18151	-0.25285	-0.50245	0.29611	0.14572	0.22176	-0.27117	-0.33718	-0.39274	-0.67117	0.35498	0.39928	0.1766	-0.30783	-0.10639	Sulfatos
.....	0.86305	-0.20124	0.97627	0.99536	0.99372	0.75526	-0.15624	0.49795	-0.28647	0.39071	0.23069	0.41638	-0.11266	-0.41555	Alcalinidad
0.01237	-0.00735	0.79126	0.86498	0.83512	0.83138	-0.22185	0.55438	-0.02467	0.29054	0.0853	0.32468	-0.13526	-0.25936	Cloruros
0.66524	0.98752	-0.28341	-0.14178	-0.21327	-0.2152	-0.0446	0.53199	0.03787	0.12201	0.04366	0.25866	-0.03134	-0.58796	Fluoruros
0.00016	0.03405	0.53796	0.96878	0.99197	0.65898	-0.13424	0.43755	-0.29522	0.49792	0.34723	0.49679	-0.16508	-0.37522	Calcio
0	0.01195	0.76172	0.00033	0.99236	0.77215	-0.11023	0.57622	-0.30836	0.36762	0.28072	0.47801	-0.05362	-0.42977	Magnesio
0.00001	0.01936	0.64612	0.00001	0.00001	0.72183	-0.12319	0.51175	-0.30431	0.43551	0.31605	0.49116	-0.10967	-0.40617	Dureza
0.04963	0.02043	0.64306	0.10741	0.04192	0.06703	0.16712	0.57221	-0.0782	-0.22582	0.03985	0.20575	0.38705	0.05758	Sodio
0.73798	0.63257	0.92437	0.77416	0.814	0.79244	0.72024	0.32423	0.3737	-0.5263	-0.02921	0.02562	0.82902	0.26004	Potasio
0.25543	0.19655	0.21904	0.32621	0.17574	0.24037	0.17947	0.47804	-0.17706	0.03168	0.42414	0.69159	0.41202	-0.4245	Clorofitas
0.53337	0.95813	0.93576	0.52037	0.50104	0.50698	0.86764	0.40895	0.70411	-0.112	-0.65334	-0.52493	0.00042	0.21091	Bacilariofitas
0.38616	0.52732	0.7944	0.25547	0.41722	0.32873	0.62634	0.22494	0.94624	0.81105	0.35363	0.44113	-0.81173	-0.56973	Criptofitas
0.61871	0.85572	0.92595	0.44541	0.54199	0.48984	0.9324	0.95042	0.34293	0.11153	0.43649	0.92896	0.05357	-0.0465	Cianofitas
0.35278	0.4774	0.57542	0.25673	0.27794	0.263	0.65805	0.95652	0.08521	0.22638	0.3218	0.00249	0.05489	-0.28805	Algas Totales
0.80996	0.77247	0.94682	0.72356	0.9091	0.81494	0.39102	0.02113	0.35836	0.99928	0.02661	0.90919	0.90695	0.3659	Colif. Totales
0.35383	0.57436	0.16502	0.40688	0.33587	0.36591	0.90241	0.57331	0.34248	0.64986	0.1818	0.92115	0.53103	0.41957	Colif. Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes "r".

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-17. Resultados del estudio de las variables del Río Huebra Verano Seco 2017

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno dis.	Solidos Susp.	Solidos totales	DBO	DQO	CT	Cl	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal
pH	0,39645	0,51481	-0,57784	0,19049	-0,42268	0,21123	0,39604	0,22479	0,37567	0,38176	0,1558	0,52904	0,31579	-0,38813	-0,3996	0,21815
Color	0,05512	0,85007	-0,65726	0,09904	0,24765	0,5632	0,42061	0,30603	0,4863	0,63	0,23755	0,89351	0,46457	-0,86052	-0,69963	0,22614
Turbidez	0,01005	0	-0,86473	-0,0512	-0,01625	0,32647	0,33294	0,14924	0,34607	0,37458	-0,05117	0,73616	0,1844	-0,69716	-0,58232	-0,03139
Temperatura	0,0031	0,00048	0	-0,02321	0,17623	-0,41084	-0,36083	0,14136	-0,24344	-0,33195	0,02516	-0,63182	0,00478	0,43186	0,42326	0,15367
Conductividad	0,37262	0,64522	0,81218	0,91426	-0,52605	0,33007	0,90014	-0,11404	0,6952	0,79603	0,93124	0,46233	0,69676	0,14973	0,05759	0,82626
Oxígeno dis.	0,03961	0,24331	0,93993	0,41009	0,00828	0,34679	-0,50298	0,18284	-0,30927	-0,13394	-0,21454	-0,02207	-0,18841	-0,4143	-0,29569	-0,34919
Solidos Susp.	0,32177	0,00416	0,11947	0,04612	0,11521	0,09687	0,41539	-0,12145	0,25866	0,67109	0,55393	0,63069	0,23576	-0,36124	-0,4574	0,13668
Solidos totales	0,05539	0,0407	0,1119	0,08323	0	0,01224	0,04352	0,00034	0,79118	0,87571	0,83244	0,71185	0,7372	-0,1542	-0,16414	0,76878
DBO	0,29095	0,14584	0,48641	0,50996	0,59571	0,39248	0,57187	0,99875	0,3805	0,14633	0,01657	0,24937	0,49532	-0,63466	-0,28431	0,343
DQO	0,07044	0,01597	0,09761	0,25168	0,00016	0,14141	0,2223	0	0,06662	0,81793	0,71371	0,73341	0,85623	-0,43644	-0,32119	0,80793
CT	0,06565	0,00097	0,07132	0,11303	0	0,53266	0,00033	0	0,49506	0	0,88991	0,87549	0,82006	-0,42919	-0,4092	0,76764
Cl	0,46723	0,26369	0,81231	0,90709	0	0,31407	0,00498	0	0,93875	0,00009	0	0,55882	0,75741	-0,04948	-0,11046	0,82638
COT	0,00786	0	0,00004	0,00093	0,02293	0,91848	0,00095	0,0001	0,23995	0,00005	0	0,00453	0,68883	-0,72626	-0,62535	0,52106
Amonio	0,13278	0,02219	0,38838	0,9823	0,00016	0,37794	0,2674	0,00004	0,01385	0	0	0,00002	0,0002	-0,47795	-0,31451	0,9551
Nitratos	0,06091	0	0,00015	0,03509	0,48499	0,04414	0,08285	0,47189	0,00086	0,03299	0,03636	0,8184	0,00006	0,01817	0,70149	-0,1967
Nitritos	0,05304	0,00014	0,00283	0,03932	0,78925	0,16066	0,02462	0,44343	0,17816	0,12593	0,04708	0,60739	0,00108	0,13445	0,00013	-0,10233
Ntotal	0,30581	0,28797	0,88422	0,47342	0	0,09443	0,52421	0,00001	0,10082	0	0,00001	0	0,00903	0	0,35694	0,63423
Fosfatos	0,41988	0,00004	0,02747	0,42997	0,30381	0,00027	0,02494	0,9506	0,00086	0,18336	0,08119	0,71399	0,00338	0,05748	0	0,00093	0,53817
Sulfatos	0,02015	0	0,00003	0,00138	0,16462	0,02007	0,0027	0,94441	0,13756	0,43387	0,14881	0,71078	0,00087	0,60277	0	0,00008	0,45305
Bicarbonatos	0,08463	0,08426	0,6187	0,61413	0	0,14888	0,00788	0	0,5759	0	0	0	0,00029	0	0,38756	0,27633	0
Alcalinidad	0,11316	0,46179	0,70175	0,27821	0,00027	0,09449	0,97083	0,00115	0,01323	0,00002	0,00092	0,0002	0,04113	0	0,26454	0,49755	0
Cloruros	0,01237	0,38309	0,86574	0,75367	0,39107	0,02408	0,00391	0,64297	0,07186	0,76521	0,20116	0,10326	0,5438	0,9097	0,7972	0,54122	0,95367
Fluoruros	0,01073	0	0	0	0,71337	0,57694	0,00277	0,03461	0,40948	0,03752	0,00306	0,43452	0	0,12714	0,00001	0,00025	0,6647
Calcio	0,48234	0,03276	0,01808	0,05568	0,00001	0,00045	0,20102	0,009	0,38569	0,0737	0,19046	0,00305	0,62109	0,04495	0,00385	0,01987	0,00054
Magnesio	0,47917	0,8056	0,12793	0,39365	0,00004	0,65741	0,00236	0,00585	0,47132	0,08592	0,0009	0	0,23668	0,03012	0,39903	0,84455	0,00527
Dureza	0,9972	0,17125	0,02036	0,10328	0	0,02942	0,37521	0,001	0,34768	0,03592	0,00686	0	0,69122	0,01191	0,03118	0,23257	0,0001
Clorofitas	0,23796	0	0	0,00018	0,83165	0,76014	0,2441	0,05296	0,30661	0,00136	0,02867	0,77737	0,00002	0,07757	0,00007	0,00762	0,43904
Cianofitas	0,02564	0,09887	0,24401	0,33305	0,1823	0,0003	0,03714	0,34715	0,19161	0,31185	0,96362	0,55946	0,48802	0,28691	0,26557	0,10243	0,10825
Bacilariofitas	0,00624	0,27799	0,70689	0,63699	0,13623	0,00218	0,99969	0,24781	0,49347	0,4963	0,54037	0,30992	0,9564	0,85834	0,14119	0,89989	0,5076
Criptofitas	0,04755	0,50526	0,95947	0,81907	0,24614	0,95529	0,0624	0,27064	0,35331	0,12989	0,04907	0,07257	0,1043	0,12898	0,3082	0,13847	0,18701
Algas Totales	0,00394	0,05056	0,00225	0,00503	0,25686	0,00087	0,33181	0,01389	0,38347	0,00969	0,1942	0,8068	0,02768	0,1134	0,20107	0,54704	0,18554
Colif, Totales	0,09124	0,16183	0,15516	0,1069	0,65516	0,65741	0,41902	0,38845	0,35327	0,33519	0,45729	0,78937	0,27925	0,85771	0,62754	0,7917	0,72777
Colif, Fecales	0,88203	0,69968	0,28064	0,21825	0,3907	0,3233	0,95145	0,23974	0,24071	0,70743	0,61039	0,77779	0,51461	0,84054	0,61308	0,93078	0,95117

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes "r".

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-17. Resultados del estudio de las variables del Río Huebra Verano Seco 2017 (Continuación)

Fosfatos	Sulfatos	Bicarbonatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Clorofitas	Cianofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Algas Totales	Colif. Totales	Colif. Fecales	
-0,17263	-0,47106	0,35932	0,33183	-0,5023	-0,51094	-0,15063	0,15171	0,00076	0,25039	0,45456	0,54187	-0,40842	0,56594	0,35239	-0,03199	pH
-0,73942	-0,80645	0,35971	0,15769	0,18643	-0,9501	-0,43694	-0,05303	-0,2887	0,84897	-0,34486	-0,23075	-0,14293	0,40349	-0,29491	0,08304	Color
-0,4497	-0,74905	0,10701	-0,08244	-0,03645	-0,93879	-0,47827	-0,31959	-0,47038	0,83967	-0,2473	-0,08095	-0,01096	0,59313	-0,29945	0,22952	Turbidez
0,16896	0,61498	-0,1084	0,23065	0,06759	0,82512	0,39561	0,18239	0,3407	-0,69217	0,20647	-0,1015	0,04929	-0,55343	0,33739	-0,26086	Temperatura
0,21903	0,29304	0,9165	0,67803	0,18337	-0,07909	0,77017	0,73771	0,88898	0,04582	0,28173	0,31315	-0,24621	0,24088	-0,09608	0,18351	Conductividad
-0,67785	-0,47135	-0,30385	-0,34913	0,45893	-0,11986	-0,65971	-0,09541	-0,4448	0,06576	-0,67403	-0,59462	-0,01209	-0,6342	-0,09541	-0,21058	Oxígeno dis.
-0,45651	-0,58455	0,52887	-0,00788	0,56642	-0,58337	-0,27055	0,59098	0,18948	0,24725	-0,4276	0,00008	-0,38608	-0,20699	-0,17294	-0,01313	Solidos Susp.
0,01336	-0,01504	0,88474	0,62302	0,09971	-0,43288	0,52129	0,54533	0,62884	0,39973	0,20065	0,24537	-0,23422	0,49516	-0,18437	0,24947	Solidos totales
-0,63503	-0,31215	0,12018	0,49818	-0,37392	-0,17645	-0,18542	-0,15439	-0,20044	0,2178	0,27608	-0,14686	-0,19815	0,18628	0,19817	-0,24898	DBO
-0,28107	-0,16755	0,79643	0,75769	-0,06433	-0,42681	0,37171	0,35793	0,43011	0,50751	0,21551	0,14591	-0,31804	0,51116	-0,20558	0,0808	DQO
-0,36307	-0,3039	0,93455	0,63192	0,27046	-0,57861	0,27676	0,63313	0,53663	0,44664	-0,00983	0,13145	-0,40589	0,27453	-0,15926	0,10954	CT
-0,07891	0,07983	0,9662	0,68886	0,34072	-0,16732	0,57868	0,84626	0,84028	0,06091	0,12536	0,21635	-0,37306	0,0527	-0,05756	0,0608	Cl
-0,57363	-0,63437	0,67598	0,4198	0,13035	-0,87444	-0,10629	0,25105	0,08549	0,74989	-0,1487	0,01179	-0,33976	0,44917	-0,23017	0,13983	COT
-0,39297	-0,11187	0,84197	0,91432	-0,02445	-0,32021	0,41287	0,44309	0,50462	0,36717	0,22663	0,03847	-0,31876	0,33163	0,03865	-0,04337	Amonio
0,91128	0,83962	-0,18471	-0,23714	0,05537	0,77385	0,56721	0,18036	0,44057	-0,72273	0,23664	0,30943	0,2171	-0,27051	0,10434	0,10872	Nitratos
0,63157	0,71756	-0,23153	-0,1455	-0,13118	0,68137	0,47202	-0,04226	0,2532	-0,53076	0,34149	0,02712	0,31146	-0,12931	-0,0569	0,01873	Nitritos
-0,13216	0,16074	0,87447	0,94049	-0,01253	-0,09326	0,65303	0,55089	0,70971	0,1657	0,33617	0,14215	-0,27884	0,27974	0,07496	-0,0132	Ntotal
.....	0,79978	-0,14354	-0,18092	-0,16427	0,60183	0,61394	0,03395	0,38166	-0,48778	0,32959	0,35577	0,28374	0,05819	-0,01765	0,21958	Fosfatos
0	-0,03403	0,14154	-0,0769	0,82854	0,80486	0,12313	0,54671	-0,58089	0,38218	0,13929	0,26391	-0,11906	0,03658	0,05231	Sulfatos
0,50339	0,87456	0,77099	0,1983	-0,30067	0,51718	0,78058	0,76526	0,17911	0,20705	0,27985	-0,39645	0,23017	-0,00302	0,00724	Bicarbonatos
0,39753	0,50943	0,00001	-0,20273	-0,01645	0,56574	0,48505	0,61942	0,08517	0,49022	0,23533	-0,35233	0,30375	0,25449	-0,15634	Alcalinidad
0,44308	0,72099	0,35294	0,34208	-0,11119	-0,03653	0,38881	0,20797	0,01033	-0,6586	-0,26876	-0,00396	-0,50613	-0,25878	0,09524	Cloruros
0,00186	0	0,15341	0,93919	0,60499	0,47404	0,07662	0,32449	-0,82348	0,30831	0,09212	0,15799	-0,46407	0,2863	-0,15786	Fluoruros
0,00142	0	0,00965	0,00396	0,86544	0,01928	0,43839	0,84769	-0,29294	0,46717	0,28294	-0,00897	0,13464	0,00294	0,18853	Calcio
0,87485	0,56652	0,00001	0,01629	0,06042	0,72194	0,03212	0,84842	-0,34158	0,14222	0,37377	-0,48422	-0,28718	0,21639	-0,13945	Magnesio
0,06572	0,0057	0,00001	0,00125	0,32947	0,12186	0	0	-0,3742	0,35907	0,3872	-0,29102	-0,09026	0,12941	0,02867	Dureza
0,01561	0,00292	0,40235	0,69234	0,96181	0	0,16477	0,10234	0,07164	-0,38156	-0,35579	0,03961	0,55021	-0,53886	0,30261	Clorofitas
0,11577	0,06532	0,33167	0,01502	0,00047	0,14272	0,02135	0,50737	0,08486	0,0658	0,6133	-0,15358	0,45337	0,46519	-0,24148	Cianofitas
0,08797	0,51627	0,18536	0,2683	0,20413	0,66858	0,18035	0,07199	0,06158	0,08795	0,00144	-0,52193	0,27032	0,59275	-0,12873	Bacilariofitas
0,17907	0,21272	0,05512	0,0913	0,98536	0,46094	0,9668	0,0165	0,16769	0,85421	0,47368	0,0089	0,18158	-0,41038	-0,01748	Criptofitas
0,78709	0,5795	0,27925	0,14903	0,01162	0,02235	0,5305	0,17362	0,67489	0,00534	0,02608	0,20142	0,39579	-0,13731	0,06899	Algas Totales
0,93477	0,86524	0,98884	0,23011	0,22208	0,175	0,98913	0,30981	0,54671	0,00659	0,02199	0,00227	0,04639	0,5223	-0,24662	Colif, Totales
0,30256	0,8082	0,9732	0,46569	0,658	0,4613	0,37764	0,51577	0,89419	0,15064	0,25563	0,54887	0,93539	0,74873	0,24534	Colif, Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-18. Resultados del estudio de las variables del Río Huebra Invierno Seco 2017

	pH	Color	Turbidez	Temperatura	Conductividad	Oxígeno Dis.	Solidos Susp.	Solidos totales	DBO	DQO	CT	CI	COT	Amonio	Nitratos	Nitritos	Ntotal
pH	,,,,	0,49242	0,59792	-0,00982	0,7936	-0,3789	0,26286	0,73488	-0,6827	0,5013	0,90793	0,7728	0,80754	-0,37944	0,77618	-0,10995	0,05665
Color	0,01451	,,,,	0,02866	-0,12749	0,08238	0,21569	0,73999	0,04082	0,05775	0,40015	0,31545	0,04288	0,80352	0,10722	0,45124	0,51205	0,62812
Turbidez	0,00203	0,89425	,,,,	0,12254	0,85634	0,03905	-0,0513	0,84617	-0,74751	0,52077	0,7982	0,88995	0,22058	-0,3231	0,84578	-0,71239	-0,31577
Temperatura	0,96369	0,55273	0,56838	,,,,	0,06904	-0,42289	0,00798	0,11661	-0,20226	-0,62057	-0,02114	0,06442	-0,21013	-0,82957	0,03301	-0,43758	-0,75637
Conductividad	0	0,70197	0	0,74854	,,,,	-0,31253	-0,0937	0,98041	-0,92109	0,52176	0,94876	0,98946	0,4203	-0,47522	0,8447	-0,50276	-0,24865
Oxígeno Dis.	0,06787	0,31143	0,85624	0,03951	0,13704	,,,,	0,17154	-0,29841	0,39559	0,33327	-0,28921	-0,29197	-0,15093	0,72824	0,04138	0,1153	0,50153
Solidos Susp.	0,21462	0,00004	0,81183	0,97047	0,66321	0,42285	,,,,	-0,1426	0,22016	0,12442	0,10224	-0,11645	0,56322	0,09398	0,25658	0,43127	0,47628
Solidos totales	0,00004	0,84979	0	0,5874	0	0,15667	0,50624	,,,,	-0,90437	0,50977	0,9271	0,98114	0,37722	-0,48116	0,82515	-0,55679	-0,29934
DBO	0,00024	0,78867	0,00003	0,34322	0	0,05569	0,30126	0	,,,,	-0,28486	-0,8109	-0,89911	-0,23408	0,61013	-0,71583	0,47192	0,35776
DQO	0,01258	0,05268	0,00908	0,00121	0,00892	0,11152	0,56241	0,01094	0,17728	,,,,	0,6321	0,55065	0,53302	0,38095	0,65729	-0,04285	0,47011
CT	0	0,13322	0	0,92189	0	0,17047	0,63452	0	0	0,00092	,,,,	0,94706	0,66598	-0,3772	0,88911	-0,34786	-0,06337
CI	0,00001	0,8423	0	0,76488	0	0,16625	0,58789	0	0	0,0053	0	,,,,	0,39124	-0,45149	0,84981	-0,56483	-0,27803
COT	0	0	0,30032	0,32437	0,04086	0,48145	0,00416	0,0692	0,27092	0,00732	0,00038	0,05869	,,,,	-0,03183	0,57415	0,3126	0,46266
Amonio	0,06744	0,618	0,12356	0	0,01893	0,00005	0,66225	0,0173	0,00155	0,06627	0,06921	0,02679	0,88263	,,,,	-0,28369	0,43087	0,73413
Nitratos	0,00001	0,02688	0	0,87829	0	0,84777	0,22618	0	0,00008	0,00048	0	0	0,00335	0,17914	,,,,	-0,34567	0,03877
Nitritos	0,60905	0,01053	0,00009	0,03248	0,01228	0,59162	0,03537	0,00471	0,0199	0,84241	0,09577	0,00403	0,13696	0,03555	0,09803	,,,,	0,804
Ntotal	0,7926	0,00101	0,1328	0,00002	0,24135	0,01253	0,01863	0,15531	0,08608	0,02044	0,76861	0,18836	0,02282	0,00004	0,85727	0	,,,,
Fosfatos	0,00001	0,72043	0,0044	0,66416	0	0,0001	0,39632	0	0,00002	0,11484	0	0	0,03654	0,00604	0,00719	0,04374	0,08333
Sulfatos	0,80022	0,00045	0,11089	0,00127	0,03819	0,00165	0,00692	0,02762	0,0015	0,03451	0,37288	0,04051	0,03466	0,00001	0,81433	0,00062	0
Bicarbonatos	0,00151	0,39733	0	0,76108	0	0,22476	0,16034	0	0	0,0156	0	0	0,42373	0,09092	0,00018	0,00779	0,20483
Alcalinidad	0,00002	0,94042	0	0,98622	0	0,17569	0,52301	0	0	0,00557	0	0	0,07917	0,04484	0	0,01613	0,30833
Cloruros	0	0,1435	0	0,63887	0	0,15968	0,54153	0	0	0,00746	0	0	0,00189	0,01811	0	0,05679	0,47453
Fluoruros	0	0,00239	0,01029	0,70526	0,0002	0,03637	0,04055	0,00085	0,00581	0,02915	0	0,00027	0	0,03961	0,00011	0,86116	0,79948
Calcio	0,00045	0	0,3075	0,58676	0,22266	0,58918	0,00015	0,27973	0,79165	0,00878	0,01083	0,25214	0	0,82767	0,0029	0,13829	0,01122
Magnesio	0,34996	0,01115	0,05278	0,74704	0,13632	0,31418	0,00318	0,10833	0,01751	0,97415	0,82079	0,14704	0,0035	0,56526	0,45759	0,03229	0,13649
Dureza	0	0,01301	0,00001	0,73853	0	0,39163	0,28722	0	0,00001	0,00201	0	0	0,00013	0,04871	0	0,2503	0,93778
Clorofitas	0,05697	0,701	0,19291	0,06386	0,13991	0,70974	0,48488	0,20169	0,2426	0,02659	0,11012	0,13566	0,27906	0,33476	0,25862	0,82745	0,23156
Cianofitas	0,0031	0,79316	0,09546	0,33457	0,00011	0,00237	0,75655	0,00006	0,00006	0,40034	0,00031	0,00041	0,05957	0,00213	0,01571	0,39685	0,25596
Bacilariofitas	0,07135	0,73585	0,00198	0,60094	0,00026	0,84255	0,37561	0,00018	0,00478	0,00375	0,00229	0,00037	0,49099	0,56464	0,00549	0,0524	0,59926
Criptofitas	0,00246	0,07157	0,06126	0,02662	0,01225	0,08791	0,75458	0,02339	0,00481	0,84007	0,01086	0,02602	0,04869	0,00045	0,01688	0,68229	0,32018
Algas Totales	0,00373	0,46539	0,01831	0,04335	0,00006	0,01816	0,94443	0,00004	0,00004	0,60287	0,0003	0,00029	0,08082	0,00005	0,00256	0,16883	0,09321
Colif, Totales	0,59244	0,00001	0,84412	0,16338	0,22869	0,00196	0,00051	0,2129	0,02087	0,05802	0,96472	0,26518	0,00872	0,00814	0,35331	0,08083	0,00077
Colif, Fecales	0,00317	0,00014	0,37025	0,00254	0,27034	0,25559	0,01312	0,33703	0,85732	0,00004	0,01606	0,24491	0	0,03012	0,02296	0,12911	0,00027

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

A1-18. Resultados del estudio de las variables del Río Huebra Invierno Seco 2017 (Continuación)

Fosfatos	Sulfatos	Bicarbonatos	Alcalinidad	Cloruros	Fluoruros	Calcio	Magnesio	Dureza	Clorofitas	Cianofitas	Bacilariofitas	Criptofitas	Algas Totales	Colif. Totales	Colif. Fecales	
0,76725	0,05453	0,61107	0,74974	0,902	0,92842	-0,66036	-0,19951	0,89885	-0,39371	0,57788	0,37455	0,58898	0,5688	-0,11505	-0,57677	pH
-0,07706	-0,66028	-0,181	0,01612	0,30773	0,59044	-0,93998	-0,50862	0,4992	-0,08266	0,0565	-0,07265	0,37428	0,15644	-0,76309	-0,70014	Color
0,56041	0,33382	0,79862	0,82919	0,83872	0,51341	-0,21741	0,39999	0,76332	-0,2753	0,34817	0,599	0,38764	0,47744	0,04238	-0,19142	Turbidez
0,09342	0,61861	-0,0655	-0,00373	0,10093	0,08142	0,1168	0,06947	0,07189	0,38411	0,20584	-0,11243	0,45194	0,41571	0,29387	0,58748	Temperatura
0,82587	0,42548	0,92307	0,97657	0,9378	0,68845	-0,25847	0,31308	0,89108	-0,31038	0,70766	0,68001	0,5029	0,72765	0,25524	-0,23436	Conductividad
-0,7098	-0,60719	-0,25734	-0,28586	-0,29635	-0,42917	-0,11606	0,2145	-0,18316	-0,08013	-0,59072	0,04281	-0,35583	-0,47796	-0,59958	-0,2415	Oxígeno Dis.
-0,18138	-0,53618	-0,29591	-0,13708	0,13108	0,42088	-0,69767	-0,57659	0,22649	0,14976	-0,06678	-0,18932	0,06733	-0,01503	-0,65546	-0,49871	Solidos Susp.
0,81145	0,4493	0,89569	0,95594	0,9006	0,63518	-0,22994	0,3361	0,87265	-0,27016	0,72525	0,69268	0,46095	0,73427	0,26381	-0,20482	Solidos totales
-0,75452	-0,61152	-0,91105	-0,92565	-0,84425	-0,54571	0,05692	-0,48035	-0,78247	0,24801	-0,7263	-0,55605	-0,55577	-0,74043	-0,46871	-0,03875	DBO
0,33039	-0,4331	0,48782	0,54799	0,53197	0,44546	-0,52271	0,00699	0,59838	-0,45201	0,17987	0,56847	-0,04349	0,11184	-0,39219	-0,73768	DQO
0,82539	0,19038	0,80714	0,91452	0,96827	0,84341	-0,51034	0,04882	0,95479	-0,33451	0,67373	0,59237	0,51019	0,67515	0,00954	-0,48596	CT
0,83426	0,42097	0,92208	0,97106	0,93564	0,67801	-0,24321	0,30517	0,87542	-0,31358	0,66318	0,66759	0,45353	0,67608	0,23683	-0,24684	Cl
0,42881	-0,43278	0,17122	0,36534	0,60123	0,84231	-0,8976	-0,57192	0,7018	-0,23026	0,39	0,1477	0,40652	0,36348	-0,52308	-0,82047	COT
-0,54364	-0,77525	-0,35272	-0,41305	-0,47814	-0,42269	-0,04692	-0,12353	-0,40649	-0,20576	-0,5958	-0,12372	-0,65964	-0,73125	-0,52702	-0,44309	Amonio
0,53406	0,05061	0,69212	0,81107	0,88665	0,70815	-0,58123	0,15915	0,93768	-0,24001	0,48737	0,54879	0,48274	0,58712	-0,19816	-0,46221	Nitratos
-0,41501	-0,64761	-0,52952	-0,48566	-0,39397	-0,0377	-0,31159	-0,43802	-0,24413	-0,04698	-0,18118	-0,4006	-0,0881	-0,29027	-0,36347	-0,31866	Nitritos
-0,36073	-0,87021	-0,26836	-0,21704	-0,15329	0,05474	-0,50825	-0,31295	0,01683	-0,25373	-0,24132	-0,11294	-0,21191	-0,3504	-0,63939	-0,67829	Ntotal
.....	0,48159	0,76259	0,81287	0,78953	0,71413	-0,15416	-0,0251	0,67773	-0,25309	0,72937	0,45709	0,36569	0,61242	0,39929	-0,19736	Fosfatos
0,01718	0,50927	0,42301	0,26433	-0,01286	0,59181	0,53392	0,10494	0,11742	0,46786	0,22826	0,33318	0,51494	0,86892	0,7115	Sulfatos
0,00001	0,01103	0,96928	0,8073	0,45882	0,03445	0,49702	0,70219	-0,39587	0,64574	0,69858	0,30761	0,57862	0,44464	-0,0816	Bicarbonatos
0	0,03944	0	0,90589	0,62336	-0,18133	0,3506	0,84203	-0,37845	0,71989	0,70694	0,40547	0,67203	0,30372	-0,21753	Alcalinidad
0	0,21197	0	0	0,84909	-0,48139	0,09591	0,94934	-0,32575	0,62388	0,54354	0,57803	0,66943	0,03333	-0,3878	Cloruros
0,00009	0,95246	0,02412	0,00114	0	-0,73833	-0,37925	0,84866	-0,25149	0,55635	0,24837	0,607	0,57169	-0,19569	-0,57701	Fluoruros
0,472	0,00232	0,87304	0,39645	0,01723	0,00004	0,56522	-0,63789	0,16823	-0,14312	-0,06634	-0,36809	-0,21563	0,75321	0,80568	Calcio
0,90734	0,0072	0,01348	0,09302	0,65574	0,06759	0,004	0,05721	-0,14385	0,05531	0,38737	0,07749	0,15214	0,53909	0,53221	Magnesio
0,00027	0,62556	0,00013	0	0	0	0,0008	0,7906	-0,30512	0,63306	0,54168	0,61757	0,6998	-0,11994	-0,48019	Dureza
0,23277	0,58477	0,0555	0,06822	0,12033	0,23584	0,43199	0,50249	0,14711	-0,12417	-0,43148	-0,13911	0,06485	0,00861	0,36024	Clorofitas
0,00005	0,02114	0,00065	0,00007	0,00112	0,00475	0,50466	0,7974	0,0009	0,56321	0,53168	0,48302	0,87438	0,43927	-0,03708	Cianofitas
0,02473	0,28337	0,00015	0,00011	0,00605	0,2419	0,75809	0,06146	0,00626	0,03527	0,0075	0,14391	0,53664	0,20313	-0,15566	Bacilariofitas
0,07886	0,11162	0,14368	0,04933	0,00309	0,00166	0,07677	0,71892	0,0013	0,51682	0,01681	0,50229	0,72945	0,08459	0,00729	Criptofitas
0,00147	0,01003	0,00306	0,00032	0,00035	0,00352	0,31157	0,47789	0,00014	0,76338	0	0,00686	0,00005	0,33283	0,05506	Algas Totales
0,05324	0	0,02948	0,14907	0,87715	0,35945	0,00002	0,00656	0,57669	0,96815	0,03175	0,3411	0,69431	0,11202	0,70882	Colif. Totales
0,35529	0,0001	0,70463	0,30722	0,06115	0,00316	0	0,00743	0,01755	0,08377	0,86341	0,46766	0,97303	0,79832	0,00011	Colif. Fecales

El triángulo superior de la matriz de datos recoge los coeficientes de correlación de Pearson y el triángulo inferior contiene los respectivos p-valores de los coeficientes “r”.

Se resalta en color verde los valores de $p < 0,05$

