

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE ORIHUELA

Máster Universitario de Investigación en
Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos



**VIABILIDAD DEL USO DE LA ESPECTROSCOPIA
NIRS EN LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE
INTERÉS AGRONÓMICO Y MEDIOAMBIENTAL
EN LODOS DE DEPURADORA**



Director

Xavier Barber Valles

Codirectora

Encarnación Martínez Sabater

Catalina Guerrero Pardo

2024

REFERENCIAS DEL TRABAJO FIN DE MASTER

IDENTIFICACIONES

Autor: Catalina Guerrero Pardo

Título: Viabilidad del uso de la espectroscopia NIRS en la estimación de parámetros de interés agronómico y medioambiental en lodos de depuradora.

Title: Feasibility of using NIRS spectroscopy in the estimation of parameters of agronomic and environmental interest in sewage sludge.

Director/es del TFM: Xavier Barber Valles, Encarnación Martínez Sabatel

Año: 2024

Titulación: Septiembre

Tipo de proyecto: Experimental

Palabras claves: Lodos de depuradora, espectroscopía NIR, parámetros agronómicos, parámetros ambientales, modelos de estimación.

Keywords: Sewage sludge, NIR spectroscopy, agronomic parameters, environmental parameters, estimation models.

Nº citas bibliográficas: 21

Nº de tablas: 12

Nº de figuras: 27

Nº de anexos: 2

RESUMEN

En ocasiones los lodos de depuradora son adicionados al suelo sin una previa caracterización completa de estos materiales, ya que requiere de tiempo y dinero y la normativa vigente prescribe unas necesidades de control analítico que no incluyen la elevada variabilidad en la composición específica del lodo. La estimación de parámetros clave en términos de requerimientos agronómicos y ambientales basados en el uso de la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS) puede ser una propuesta interesante de cara a solucionar los problemas de gestión actuales.

Este trabajo busca la validación de modelos basado en NIRS y mejorados con el uso de herramientas de inteligencia artificial como método de estimación de los principales nutrientes, contenido de materia orgánica y metales pesados en lodos de depuradora y su comparación con los procedimientos clásicos de análisis. Se utilizaron 40 lodos procedentes de diferentes depuradoras, agrupados por capacidad de tratamiento de la planta y tipología de estabilización de los lodos para calibrar el modelo. La precisión del modelo NIRS comparada con los resultados analíticos clásicos fue estudiada dependiendo de cada parámetro a estimar, incluyendo un amplio set de parámetros agronómicos y medioambientales. En general, dentro de los modelos que destacan por su mejor precisión son SG2-PLS y SG3-PLS, ya que su R^2 se encuentra superior a 0,9 dentro de los modelos que se aplicaron.

ABSTRACT

Sometimes sewage sludge is added to the soil without a previous complete characterisation of these materials, as it requires time and money and the current regulations prescribe analytical control needs that do not include the high variability in the specific composition of the sludge. The estimation of key parameters in terms of agronomic and environmental requirements based on the use of near infrared

spectroscopy (NIRS) can be an interesting proposal to solve current management problems.

This work aims to validate NIRS-based models enhanced with the use of artificial intelligence tools as a method for estimating the main nutrients, organic matter and heavy metal content in sewage sludge and its comparison with classical analysis procedures. Forty sludges from different sewage treatment plants, grouped by plant treatment capacity and sludge stabilisation typology, were used to calibrate the model. The accuracy of the NIRS model compared to classical analytical results was studied depending on each parameter to be estimated, including a wide set of agronomic and environmental parameters. In general, SG2-PLS and SG3-PLS are the models that stand out for their better accuracy, as their R^2 is found to be higher than 0.9 among the models that were applied.

INFORME DE EVALUACIÓN DE INVESTIGACIÓN RESPONSABLE DE 2. TFM (Trabajo Fin de Máster)

Elche, a 9/09/2024

Nombre del tutor/a	Xavier Barber Valles
Nombre del alumno/a	Catalina Guerrero Pardo
Tipo de actividad	Adherido a un proyecto autorizado
Título del 2. TFM (Trabajo Fin de Máster)	VIABILIDAD DEL USO DE LA ESPECTROSCOPIA NIRS EN LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS AGRONÓMICO Y MEDIOAMBIENTAL EN LODOS DE DEPURADORA
Evaluación de riesgos laborales	No solicitado/No procede
Evaluación ética humanos	No solicitado/No procede
Código provisional	240906111749
Código de autorización COIR	TFM.MGT.XBV.CGP.240906
Caducidad	2 años

Se considera que la presente actividad no supone riesgos laborales adicionales a los ya evaluados en el proyecto de investigación al que se adhiere. No obstante, es responsabilidad del tutor/a informar y/o formar al estudiante de los posibles riesgos laborales de la presente actividad.

La necesidad de evaluación ética del trabajo titulado: **VIABILIDAD DEL USO DE LA ESPECTROSCOPIA NIRS EN LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS AGRONÓMICO Y MEDIOAMBIENTAL EN LODOS DE DEPURADORA** ha

sido realizada en base a la información aportada en el formulario online: "TFG/TFM: Solicitud Código de Investigación Responsable (COIR)", habiéndose determinado que no requiere ninguna evaluación adicional. Es importante destacar que si la información aportada en dicho formulario no es correcta este informe no tiene validez.

Por todo lo anterior, **se autoriza** la realización de la presente actividad.

Atentamente,



Alberto Pastor Campos
Jefe de la Oficina de Investigación Responsable
Vicerrectorado de Investigación y Transferencia

Información adicional:

- En caso de que la presente actividad se desarrolle total o parcialmente en otras instituciones es responsabilidad del investigador principal solicitar cuantas autorizaciones sean pertinentes, de manera que se garantice, al menos, que los responsables de las mismas están informados.
- Le recordamos que durante la realización de este trabajo debe cumplir con las exigencias en materia de prevención de riesgos laborales. En concreto: las recogidas en el plan de prevención de la UMH y en las planificaciones preventivas de las unidades en las que se integra la investigación. Igualmente, debe promover la realización de reconocimientos médicos periódicos entre su personal; cumplir con los procedimientos sobre coordinación de actividades empresariales en el caso de que trabaje en el centro de trabajo de otra empresa o que personal de otra empresa se desplace a las instalaciones de la UMH; y atender a las obligaciones formativas del personal en materia de prevención de riesgos laborales. Le indicamos que tiene a su disposición al Servicio de Prevención de la UMH para asesorarle en esta materia.

La información descriptiva básica del presente trabajo será incorporada al repositorio público de Trabajos fin de Grado y Trabajos Fin de Máster autorizados por la Oficina de Investigación Responsable de la Universidad Miguel Hernández. También se puede acceder a través de <https://oir.umh.es/solicitud-de-evaluacion/tfg-tfm/>



Índice

1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Agricultura y residuos orgánicos.....	9
1.2. Lodos de depuradora.....	11
1.2.1 Cuantificación y naturaleza.....	12
1.2.2 Problemática asociada a la gestión y valorización.....	14
1.2.3 Aspectos agronómicos y medioambientales.....	18
1.2.4 Dosificación y uso agronómico.....	19
1.3. La espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS) y su uso predictivo.....	22
1.3.1. Fundamento del NIR.....	25
1.3.2. Utilidades en agronomía.....	27
1.3.3. Aproximaciones matemáticas en la estimación.....	29
2. OBJETIVOS	33
2.1 Objetivo General	33
2.2 Objetivos Específicos.....	33
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
3.1. Diseño experimental.....	34
3.1.1 Tipología de lodos.....	34
3.1.2 Variables de interés.....	38
3.2. Desarrollo experimental	39
3.3. Parámetros analizados y métodos analíticos	39
3.4. Métodos Estadísticos.....	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 Composición y análisis del espacio muestral de lodos seleccionados	41
4.1.1 Características físicas y químicas de lodos seleccionados.....	41
4.1.2 Características agronómicas de lodos seleccionados.....	42
4.1.2 Características medioambientales de lodos seleccionados.....	43
4.2. Estimación de parámetros fisico-químicos y químicos de los lodos	46
4.2.1 Efecto del tipo de tratamiento de aguas.....	46
4.2.2 Efecto del tamaño de la depuradora.....	56
4.3. Estimación de parámetros agronómicos de los lodos mediante NIR	66

4.4. Estimación de parámetros medioambientales de los lodos mediante NIR	70
4.5. Propuesta de modelos optimizados de estimación	71
5. CONCLUSIONES	73
6. REFERENCIAS	75
7. ANEXOS	78
7.1 Índice de tablas.....	78
7.2 Índice de figuras	79

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Agricultura y residuos orgánicos

La creciente concienciación por el medio ambiente ha creado la necesidad de encuadrar la agricultura dentro del contexto de Desarrollo Sostenible, es decir, la agricultura debe mantener el presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para cubrir sus propias necesidades. Por este motivo, la conservación de un recurso natural no renovable como el suelo resulta fundamental, tal y como queda establecido en la Carta Europea del Suelo del Consejo de Europa de 1972 y se remarcó en la Conferencia de Río de Janeiro veinte años después.

Dentro de este contexto la Comisión Europea aprobó la Estrategia Temática de Protección del Suelo, donde se indica que los Estados Miembros deben asegurar el uso sostenible del suelo y deberán prever medidas correctoras para aquellos casos en los que el suelo soporte un uso que merme sus funciones, así como la identificación del problema, es decir, los Estados Miembros deben reconocer y documentar las áreas en las que existan riesgos asociados a pérdida de materia orgánica, erosión, salinización, compactación y sellado, entre otros.

Considerando un punto fundamental para lograr una agricultura sostenible se necesita una correcta gestión de sus residuos. Desde un punto de vista general se pueden considerar residuos agrícolas todos aquellos materiales procedentes de la actividad agrícola. El concepto de residuos agrícolas alude específicamente a todo material de naturaleza orgánica originado en los sistemas agrícolas o forestales que puede ser tratado o no y devuelto al suelo con objeto de mejorar el desarrollo de los cultivos y aumentar o mantener la calidad del suelo en vistas a un desarrollo sostenible. Blázquez, M.A. 2003

Los residuos agrícolas son una fuente de materia orgánica exógena que pueden volver al suelo con objeto de ser utilizados, mejorar el desarrollo de los cultivos y aumentar la calidad del suelo. No obstante, esta práctica debe estar sujeta a una serie de directrices, normas y pautas acordes con las Buenas Prácticas Agrícolas y con un Desarrollo Sostenible. En el Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente se exhorta a que se desarrolle o revise la legislación sobre residuos, lo que incluye que se distinga claramente entre residuos y no residuos y se desarrollen medidas relativas a la prevención y gestión de residuos, incluido el establecimiento de objetivos.

Los residuos orgánicos se utilizan en la agricultura principalmente para mejorar las propiedades físicas y químicas del suelo y como fuente de nutrientes para los cultivos. La principal fuente de residuos orgánicos utilizados en la agricultura es el estiércol animal, pero también se aplican a la tierra pequeñas cantidades de residuos del procesamiento de alimentos y otros residuos industriales (junto con residuos municipales). La mayoría de los residuos orgánicos pueden reciclarse mediante:

- Uso directo en agricultura como enmiendas o abonos.
- Uso del compost o vermicompost obtenido mediante compostaje o vermicompostaje en el sector agrícola como enmendante de suelos, viveros, jardinería, y mejora y recuperación de suelos.
- Acolchado o mulching como capa protectora del suelo.
- Conversión en bioproductos (materiales, complementos alimentarios, piensos), biocombustibles (pélets, biocarburantes) y bioenergía (energía eléctrica, energía térmica, etc).

1.2. Lodos de depuradora

Los lodos de depuradora se obtienen durante los procesos de depuración de las aguas residuales. Dichos procesos tienen como finalidad la eliminación de sólidos, componentes orgánicos e inorgánicos y de patógenos de los efluentes urbanos e industriales. Los procesos de depuración más utilizados son los procesos biológicos, pudiendo intervenir procesos físico-químicos que mejoren la efectividad de las etapas de depuración. En todos los casos y tipos de tratamiento se generan unos fangos más o menos pastosos con un contenido en sólidos variable, entre un 0,25 y un 12% en peso, denominados lodos de depuradora. Se trata de un material semisólido, heterogéneo, cuya composición es muy variable y está determinada por las características del agua residual a tratar, por los procesos de depuración empleados y por el tratamiento al que es sometido el lodo. Los lodos se caracterizan por ser un residuo extremadamente líquido (más de un 95% de agua).

Los tratamientos del agua concentran la contaminación presente en el agua y, por tanto, los lodos contienen amplia diversidad de materias suspendidas o disueltas. Algunas de ellas con valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) y en menor cantidad calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros micronutrientes esenciales para las plantas) y otras con potencial contaminante como los metales pesados, entre ellos cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), los patógenos, y los contaminantes orgánicos (MAGRAMA, 2009).

Los lodos de depuradora tienen la peculiaridad respecto a otro tipo de residuos de que su uso está regulado por la Directiva 86/278/CEE (DOCE, 1986) relativa a la protección del medio ambiente y, en particular de los suelos, en la utilización de los lodos con fines agrícolas. Según dicha Directiva, se permite la utilización en suelos agrícolas de los lodos de depuración cuando la concentración de metales pesados de los lodos y de los suelos receptores no supere ciertos límites y, además, se controle la acumulación

de metales pesados en las parcelas receptoras. En esta Directiva se establecen, entre otros, los siguientes requisitos:

- Proceso de tratamiento de los lodos.
- Frecuencia de controles de calidad de los lodos y suelos.
- Contenido máximo de metales pesados en los lodos.
- Contenido máximo de metales pesados en suelos.
- Cantidades máximas de lodos aplicables al suelo por hectárea y año en función del contenido en metales pesados de los suelos y de los lodos a aplicar, basándose en una media de diez años.
- Plazos de aplicación de lodos en distintos cultivos y aprovechamiento.

1.2.1 Cuantificación y naturaleza

La cantidad y calidad de los lodos obtenidos en los procesos de depuración de aguas residuales varía de una planta de tratamiento a otra, e incluso, dentro de la misma planta con el tiempo. Esto es debido a que la producción de lodos depende de diferentes factores, como el caudal de agua tratado y el tipo de contaminación presente en el mismo, los cuales, a su vez, dependen del número de habitantes (de hecho, o equivalentes), de los hábitos de vida, del diseño de la red de saneamiento (separativa o unitaria, diámetro de las tuberías, etc.), de la presencia de vertidos industriales, de la climatología, la situación de la instalación, etc. (González Granado, 2015).

En la Figura 1 se muestran las últimas cifras publicadas por el Registro Nacional de Lodos la producción de lodos en España en el periodo de 1997 a 2012, expresadas en t ms/año. La producción de lodos en España se sitúa en torno a 1.200.000 de t s.m.s./año, si se considera una humedad media aproximada de un 80 %, en España se generan alrededor de 6.000.000 t /año de lodo fresco.

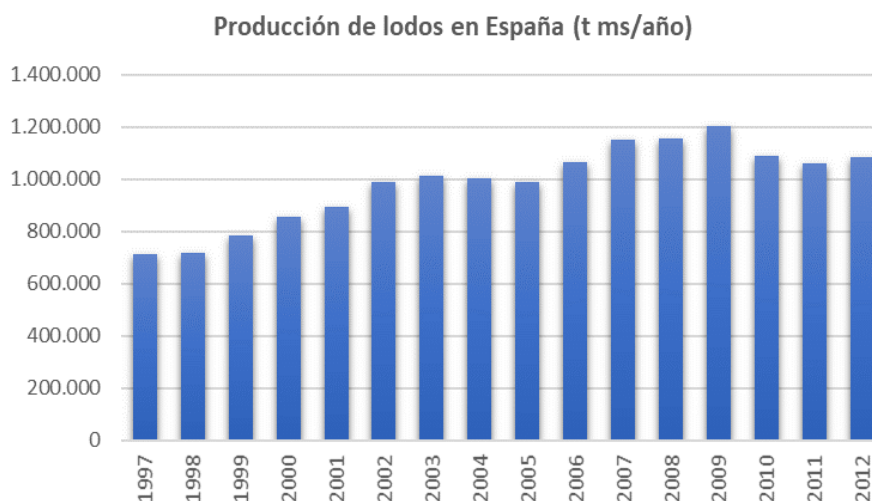


Figura 1. Evolución de la producción de lodos en España. (Registro Nacional de Lodos)

Tabla 1. Evolución de la producción de lodos de depuración, desglosada por Comunidades Autónomas. Plan Estatal Marco de Residuos (PEMAR 2016-2022).

PRODUCCIÓN DE LODOS DE DEPURACIÓN (t m.s./año)					
CCAA	2008	2009	2010	2011	2012
ANDALUCÍA	100.057	111.437	119.688	126.447	128.727
ARAGÓN	31.049	31.254	29.753	28.823	29.537
PRINCIPADO DE ASTURIAS	2.229	2.551	4.686	5.303	3.504
ISLAS BALEARES	66.811	66.811	53.324	46.758	44.221
ISLAS CANARIAS	17.940	26.335	31.455	31.422	31.422
CANTABRIA	8.383	14.279	9.995	12.505	27.800
CASTILLA-LA MANCHA	46.976	48.070	51.768	57.802	58.094
CASTILLA Y LEÓN	48.369	61.757	64.995	67.055	64.912
CATALUÑA	302.537	136.145	140.078	134.806	135.058
CIUDADES AUT. CEUTA Y MELILLA	1.460	1.460	1.418	1.267	982
EXTREMADURA	9.430	9.430	7.829	11.085	11.480
GALICIA	63.091	73.513	68.200	60.161	60.201
LA RIOJA	14.769	16.476	9.199	10.635	9.533
COMUNIDAD DE MADRID	228.888	260.192	229.462	199.544	193.722
REGIÓN DE MURCIA	10.558	18.262	29.954	31.808	34.623
COMUNIDAD NAVARRA	9.794	9.794	8.469	10.268	10.473
PAIS VASCO	24.399	24.407	28.125	24.620	39.690
COMUNIDAD VALENCIANA	169.435	292.951	198.322	198.690	198.690

TOTALES	1.156.175	1.205.124	1.086.720	1.058.999	1.082.669
---------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Las mayores productoras de lodos por Comunidades Autónomas son la Comunidad Valenciana (198.690 t), Madrid (193.722 t), Cataluña (135.058 t) y Andalucía (128.727 t) (Tabla 1). En nuestro país, en cuanto a la gestión de los lodos, un 81% de los lodos se destina a la aplicación agrícola, 7% a vertedero, 7% a incineración y a otros destinos un 5% (Anuario de Estadística, 2013).

1.2.2 Problemática asociada a la gestión y valorización

La directiva europea 86/278/CEE relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, permite la utilización en suelos agrícolas de los lodos de depuración cuando la concentración de metales pesados de los lodos y de los suelos receptores no supere ciertos límites y, además, se controle la acumulación de metales en las parcelas receptoras. La aplicación de lodos de depuración al suelo como fertilizante permite el reciclado de nutrientes, especialmente nitrógeno y fósforo, y de la materia orgánica. La producción en España de este residuo es creciente año tras año, con tasas interanuales de crecimiento en torno al 8% (Ministerio de Medio Ambiente, 2009). La valorización mediante reutilización agrícola, que a nivel europeo se sitúa en el 54%, en España supone más del 64 % de los lodos producidos en España en 2006. Además, en España se pretende prohibir en breve plazo el vertido en vertedero de residuos biodegradables, en cumplimiento de la Directiva relativa a los residuos (2006/12/CE) y la Directiva sobre Vertido (1999/31/CE). Este hecho nos indica que todavía son esperables tasas de crecimiento significativas en la medida que aumente la depuración y se reduzca el destino a vertedero.

La gestión de los lodos de depuración de aguas residuales debe realizarse conforme a lo establecido en la Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. Asimismo, debe

cumplirse con la normativa específica aplicable a cada tipo de tratamiento.

Para el uso de los lodos en agricultura debe de tenerse en cuenta que:

- El gestor que realice la aplicación agrícola deberá disponer de autorización para la operación de tratamiento de residuos R10 “Tratamiento de los suelos que produzca un beneficio a la agricultura o una mejora ecológica de los mismos”, en cumplimiento de lo establecido en la Ley 7/2022, de 8 de abril.
- Se deberá cumplir con lo establecido en el Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario, que transpone la Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura (Directiva 86/278/CEE).
- Se deberá cumplir con lo establecido en la Orden AAA/1072/2013, de 7 de junio, sobre utilización de lodos de depuración en el sector agrario.
- Se deberá cumplir con lo establecido en el Real Decreto 47/2022, de 18 de enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias.
- Cuando se usen los lodos para la fabricación de productos fertilizantes “compost” se deberá cumplir lo establecido en el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.

- Cuando los compost de lodos se utilicen como ingrediente de los sustratos de cultivo se deberá cumplir lo establecido en el Real Decreto 865/2010 de 2 de julio, modificado por el Real Decreto 1039/2012, de 6 de julio, sobre sustratos de cultivo.

Respecto al reparto competencial en materia de residuos, en el Real Decreto 1310/1990, se designa al Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación y a las autoridades responsables de las Comunidades Autónomas en esta misma materia como los competentes en materia de aplicación y control de la citada Directiva y se crea el Registro Nacional de Lodos (RNL) y en el artículo 12.4 b) de la Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular, se designa a las Comunidades Autónomas la autorización, vigilancia, inspección y sanción de las actividades de producción y gestión de residuos.

Según el RD 1310/1990, se permite la utilización en suelos agrícolas, de los lodos de depuración cuando la concentración de metales pesados de los lodos y de los suelos receptores no supere ciertos límites y, además, se controle la acumulación de metales en las parcelas receptoras (Tabla 2). La Directiva prohíbe la aplicación de lodos de depuradora sin tratar y también prohíbe de manera explícita la aplicación de lodos tratados a determinados cultivos y establece plazos para su aplicación en los cultivos autorizados. Prohíbe:

- Aplicar lodos tratados en praderas, pastizales y demás aprovechamientos a utilizar en pastoreo directo por el ganado, con una antelación menor de tres semanas respecto a la fecha de comienzo del citado aprovechamiento directo.
- Aplicar lodos tratados en cultivos hortícolas y frutícolas durante su

- ciclo vegetativo, con la excepción de los cultivos de árboles frutales, o en un plazo menor de diez meses antes de la recolección y durante la recolección misma, cuando se trate de cultivos hortícolas o frutícolas cuyos órganos o partes vegetativas a comercializar y consumir en fresco estén normalmente en contacto directo con el suelo.

También indica que la aplicación de lodos debe de hacerse teniendo en cuenta las necesidades de nutrientes de las plantas. Además, exige control estadístico de los lodos producidos, cantidades dedicadas a fines agronómicos, composición y características de los lodos, tipos de tratamiento e identificación del destinatario y lugar de aplicación.

Tabla 2. Directiva 86/278/CEE y Real Decreto 1310/1990 de 29 de octubre, donde se regulan los valores límite sobre metales pesados en el entorno suelo-lodo.

Elemento	Valores límite (mg kg ⁻¹ m.s.)		Valores límite (mg kg ⁻¹ m.s.)		Valores límite (kg Ha ⁻¹ año ⁻¹)
	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7	
Cadmio	1	3,0	20	40	0,15
Cobre	50	210,0	1000	1750	12,00
Níquel	30	112,0	300	400	3,00
Plomo	50	300,0	750	1200	15,00
Zinc	150	450,0	2500	4000	30,00
Mercurio	1	1,5	16	25	0,10
Cromo	100	150,0	1000	1500	3,00

1.2.3 Aspectos agronómicos y medioambientales

Los lodos de depuradora son fuente de **de materia orgánica y de elementos fertilizantes** para su utilización en la actividad agraria, que resulta ser la vía más adecuada para su eliminación (Figura 2). En el año 2009 se llevó a cabo un estudio de caracterización de lodos generados en España con el fin de valorar la calidad de los lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) urbanas de un número superior a 20.000 habitantes equivalentes (MAGRAMA, 2009). De este modo, la calidad de los lodos que se generan definirá su destino final. En dicho estudio se observó que los niveles de materia orgánica en los lodos son relativamente altos, > 50 % sobre materia seca, por lo que son adecuados para ser utilizados como enmienda orgánica. El pH de los lodos varía entre ligeramente ácido y ligeramente básico. La salinidad suele ser muy variable, entre 1-9 dS m⁻¹, dependiendo de la cantidad de sales que presente el agua residual y del tratamiento a que se ha sometido el lodo. El uso de floculantes como tricloruro de hierro, cloruro de calcio, etc., problemas de toxicidad en cultivos sensibles a cloruro.

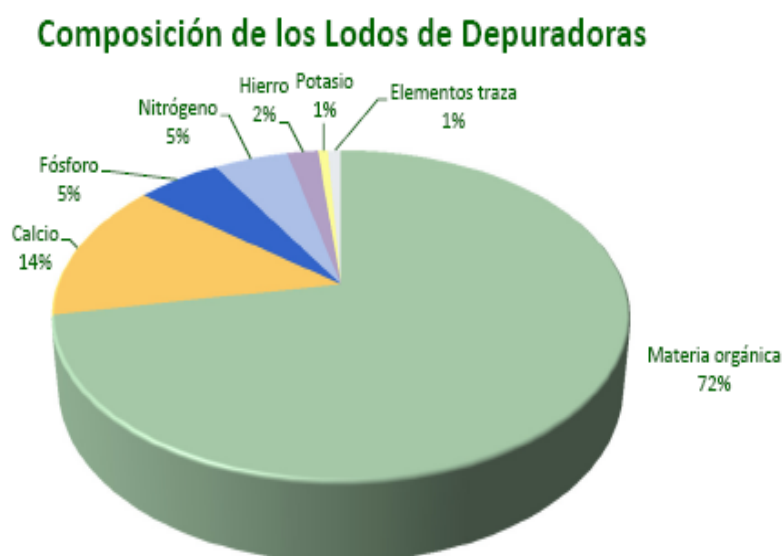


Figura 2. Composición de los lodos de depuradora.

Los contenidos en **nitrógeno** y **fósforo**, les confiere un importante valor fertilizante. Además, constituyen una fuente importante de otros elementos esenciales para las plantas como calcio, magnesio, potasio y micronutrientes (hierro, cobre, manganeso, zinc y boro).

Uno de los principales riesgos de su aplicación a los suelos es la presencia de **elementos potencialmente tóxicos**. Aplicaciones continuadas de lodos sobre las tierras de cultivo pueden producir una acumulación de metales pesados a niveles tóxicos para las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Otro de los riesgos de la aplicación de los lodos a los suelos es la posible contaminación por **nitratos**. Cuando parte del nitrógeno aportado por el lodo puede perderse en forma de NO_3^- por lavado a través del suelo, con los consiguientes peligros para el medio ambiente, la absorción de nitrógeno por el cultivo influirá en la lixiviación, siendo mayores las pérdidas cuando las necesidades del cultivo han sido excedidas. La **salinidad** y la toxicidad de iones (Cl^- , Na^+ , etc.) son otros factores de riesgo al aplicar los lodos al suelo, sobre todo cuando la capacidad de drenaje es limitada, afectando a la estructura del suelo cuando la relación entre el contenido de cationes no es la adecuada (Murcia, 2013).

1.2.4 Dosificación y uso agronómico

Debido a su elevado contenido en material orgánica y a su potencial fertilizante los lodos de depuradora pueden rentabilizarse mediante su uso como enmendante de suelo o como abono orgánico. Además, en muchos suelos, como los de zonas áridas y semiáridas, los contenidos de materia orgánica son muy bajos inferiores al 2%, debido a las condiciones edafoclimáticas que favorecen la mineralización de la materia orgánica, junto a los patrones de una agricultura intensiva (con excesivo laboreo, extracciones de restos de cosecha, etc.). En estos suelos el bajo contenido en materia

orgánica favorece la pérdida de estructura del suelo, la capacidad de retención de agua y nutrientes, la pobreza biológica, la pérdida de fertilidad y los riesgos erosivos.

Las alternativas para la gestión agrícola de los lodos son:

- Valorización agrícola mediante aplicación directa sobre los terrenos.
- Valoración agrícola, previo compostaje.
- Valorización agrícola a partir de un proceso de secado térmico por el que se obtiene un material perfectamente utilizable como abono orgánico en Agricultura.

La aplicación directa de lodos al suelo mejora la calidad de los suelos, disminuye del riesgo de contaminación de las aguas por la presencia de nitratos y ahorro de costes de abonado al agricultor.

La aplicación directa de los lodos aporta elementos fertilizantes, fundamentalmente N, P, humedad y materia orgánica. De esta manera, se asegura un incremento de la capacidad de adsorción e inmovilización parcial de los componentes del suelo, permitiendo que el sistema actúe con elevada capacidad de amortiguación, favoreciendo la asimilación de los nutrientes, incrementando la retención de agua, permitiendo un mayor enraizamiento y mejorando estructura del horizonte cultivable, lo que reduce de la escorrentía y, por lo tanto, de la erosión superficial.

Con la aplicación agrícola de los lodos se minimiza el empleo de fertilizantes de origen químico y se reduce el aporte de nitrógeno mineral más fácilmente disponible y lixiviable, disminuyendo el riesgo de contaminación por nitratos en el perfil del suelo. Esto es posible debido a que el aporte de nitrógeno que se realiza aplicando lodo de

depuradora es de origen orgánico, el cual se irá liberando de manera progresiva a medida que se vaya mineralizando.

La aplicación de los lodos al suelo ayuda a los agricultores a reducir los costes y rentabilizar los cultivos agrícolas, ya que estos se concentran en el elevado gasto en combustible y el coste del abono utilizado.

Numerosos autores han validado el **compost de lodo** como **fertilizante orgánico** rico en nutrientes o como enmienda orgánica de los suelos (Wu y col., 2014). Además, según su calidad pueden ser un material adecuado para su uso como **ingrediente de semilleros** como afirman Himanen y Hänninen (2011) donde constatan que el compost obtenido a partir de lodos agroalimentarios y otros residuos de la industria agroalimentaria son adecuados para su uso en la producción de plántulas.

Los beneficios de la aplicación de compost de lodos al suelo son entre otros:

- Mejora de las propiedades físicas del suelo: la materia orgánica mejora la estabilidad de los agregados, reduce la densidad aparente, aumenta la porosidad y permeabilidad y aumenta la capacidad de retención de agua del suelo.
- Mejora las propiedades químicas: aumenta el contenido en macro y micronutrientes, la capacidad de intercambio catiónico aumentando la capacidad de almacenamiento de nutrientes del suelo.
- Mejora la actividad biológica del suelo: por incremento de la presencia de materia orgánica tipo humus que incrementa la actividad biológica del suelo.

La normativa sobre dosificación de residuos nos indica que no se debe sobrepasar una entrada de 170 o 210 kg N/ha año, en zonas no sensibles o sensibles, respectivamente, utilizando el criterio del nitrógeno para decidir la entrada de residuos orgánicos fresco al sistema agrícola. La dificultad de la liberación de compuestos nitrogenados inorgánicos en el medio ambiente, ha hecho que se establezcan una serie de cautelas, en forma de Códigos de Buenas Prácticas Agrarias, a nivel europeo, estatal y autonómico.

1.3. La espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS) y su uso predictivo

La materia orgánica es el componente mayoritario en residuos como los lodos de la depuradora. Esta materia orgánica es clave en el uso agronómico de estos lodos. Sin embargo, aunque sea el componente mayoritario del lodo, el estudio de la materia orgánica es muy difícil, dada su enorme diversidad estructural. Existen toda una serie de herramientas instrumentales que pueden suministrar información de interés respecto a la naturaleza y composición de matrices orgánicas y algunas de ellas pueden realizar dicha tarea de forma rápida. Actualmente se están desarrollando técnicas analíticas avanzadas que están permitiendo el conocimiento profundo de la naturaleza de la materia orgánica en muestras complejas como compost, suelo o lodos de depuradora.

Existe una relación entre la composición química, tanto a nivel cuantitativo como cualitativo, y el espectro registrado en la zona del infrarrojo cercano. Puede establecerse, por tanto, que muestras que tengan composiciones orgánicas diferentes tendrán espectros en el infrarrojo diferentes. Pero la interpretación de los espectros es algo tremendamente complejo, a pesar de que las características espectrales de cada compuesto son únicas, ya que éstas a veces aparecen solapadas por su amplitud (Figura 3).

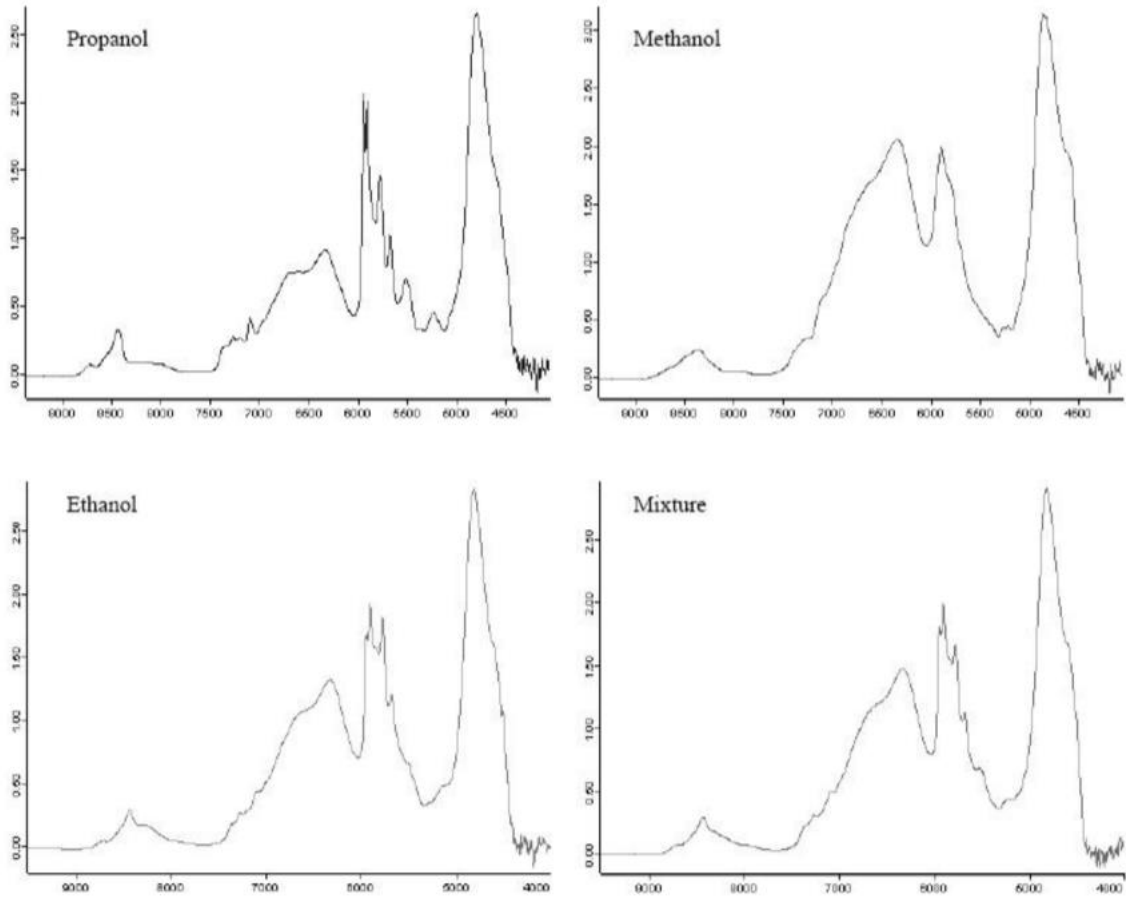


Figura 3. Espectros NIRS de propanol, metanol y etanol, así como la mezcla todos ellos. (Software Opus 6.0 Bruker Optik).

En la siguiente tabla se presentan las señales de absorción en el infrarrojo cercano para los principales grupos químicos en la materia orgánica (Conzen, 2006):

Tabla 3. Señales de absorción en el infrarrojo cercano correspondientes a los principales grupos químicos en la materia orgánica (Conzen, 2006).

GRUPO	RANGO FRECUENCIA (cm ⁻¹)
Hidrocarburos alifáticos	9100-7800 7700-6900 6300-5500 5000-4100
Hidrocarburos aromáticos	aprox. 9000 7300-6900 aprox. 6000 4700-4000
Ácidos carboxílicos	aprox. 6900 aprox. 5250 4900-4600
Aminas	7000-6500 5200-4500
Agua	7500-6400 5400-4900

Antes de que el espectro de absorción de una muestra pueda ser usado para la determinación de un compuesto o elemento concreto debe desarrollarse una calibración para este compuesto o elemento, según sea el caso. En un espectro NIRS, los diferentes constituyentes de la muestra poseen unos picos superpuestos (Figura 1.4), por lo tanto, las medidas realizadas con NIRS deben de ser calibradas con muestras de composición química conocida para así poder extraer la información deseada con NIRS (Gislum y col., 2004). Con este objetivo, deben escanearse con NIRS numerosas muestras con diferentes valores de referencia para el compuesto o compuestos orgánicos de nuestro interés obtenidos por métodos tradicionales de análisis. Cuanto mayor es el número de muestras analizadas por métodos

estandarizados, las calibraciones que se consiguen son más representativas. La selección de muestras que se usarán para la calibración no será absolutamente aleatoria, porque debe de tratarse de un grupo de muestras que estén dentro de un rango de valores similares al de muestras que serán usadas para la validación, y ambas deben tener una distribución normal. Es importante que el rango de calibración y validación abarque los valores de los parámetros de las muestras que posteriormente serán estimadas por NIRS, y así no tener zonas donde la incertidumbre sea alta y los errores puedan ser significativos.

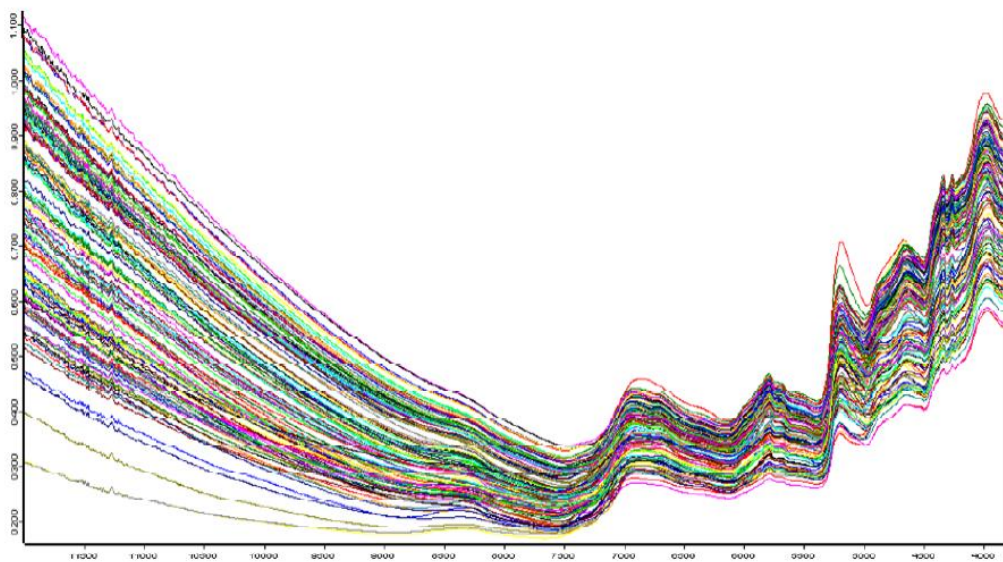


Figura 4. Espectros de muestras de composts (unidades de absorbancia en ordenada y números de onda en abcisa).

1.3.1. Fundamento del NIR

La espectroscopía en el infrarrojo cercano o NIRS (del inglés Near Infrared Reflectance Spectroscopy) es una herramienta ampliamente usada, desde hace unos 30 años, para la rápida determinación de componentes orgánicos en forrajes, granos de

cereales, productos lecheros u otros materiales orgánicos. Esta técnica es bien conocida por su capacidad para analizar sustancias orgánicas de una forma muy rápida (1 o 2 minutos aproximadamente), no siendo necesario el uso de reactivos químicos, sin destrucción de la muestra analizada, no genera contaminantes, ya que no se usan reactivos químicos o tóxicos y es barata. Tan sólo requiere la inversión inicial en el espectrofotómetro. Esta aplicación no requiere tratamiento previo de la muestra, salvo el secado, triturado y mezclado en el caso de que la matriz a analizar sea sólida. Las muestras también se pueden escanear en fresco, como se puede apreciar en el trabajo de Huang G. y col. (2008). Todo esto hace que esta técnica presente varias ventajas en comparación con otros métodos espectroscópicos o analíticos más sofisticados.

El principio de funcionamiento de la técnica NIRS se basa en que la energía absorbida en la región del infrarrojo cercano por una muestra produce que los enlaces covalentes entre C-H, O-H y N-H, principales componentes de las sustancias orgánicas, vibren en distintas formas (Burns y Ciurzak, 1992). Esta fracción del infrarrojo comprende las longitudes de onda entre 780 y 2500 nm ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$, expresados como número de onda) (Figura 5).

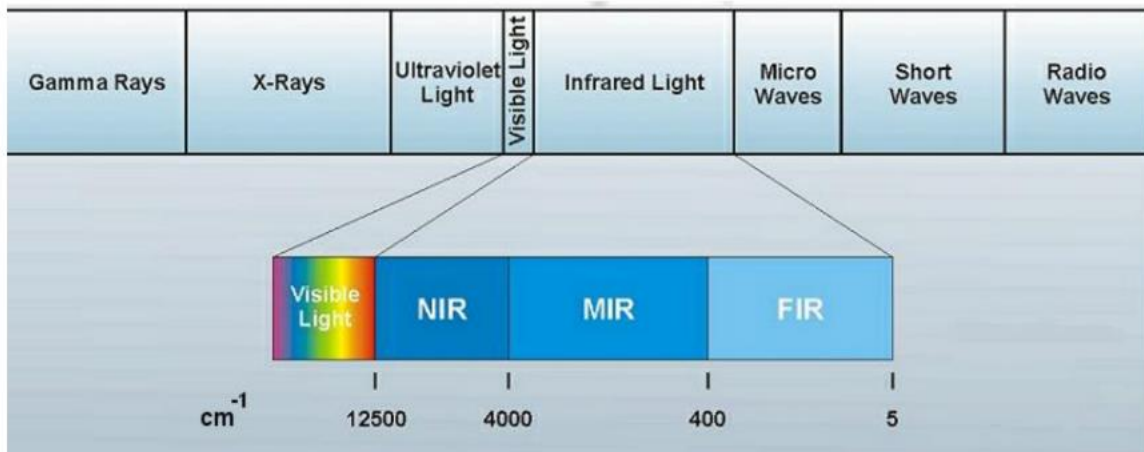


Figura 5. El espectro electromagnético (Software Opus 6.0 Bruker Optik).

1.3.2. Utilidades en agronomía

Hoy en día, la espectroscopía en el infrarrojo cercano está siendo muy utilizada en el terreno de los análisis ambientales, por ejemplo, en la medida de la materia orgánica en suelo (Cozzolino y Morón, 2006; Ludwig y col., 2002), medida del carbono en suelos (Reeves y col., 2006), estudio de ácidos húmicos y fúlvicos en lodos de depuradora (Hernández y col., 1993; Polak y col., 2005), caracterización de residuos orgánicos (Grube y col., 2006; Malley y col., 2002), contenidos minerales en plantas (Halgerson y col., 2004), etc.

En la tabla 4 se muestran algunas referencias de trabajos en los que el NIRS se ha usado para predecir diferentes parámetros o elementos en diferentes matrices orgánicas.

Tabla 4. Resultados de calibraciones con NIRS obtenidos por diferentes autores.

Referencia	Matriz	Parámetro	Coef. de correlación	Error estándar estimación
Vergnoux y col. (2009)	Compost industrial (lodos)	PH	0,90	0,30
		Carbono orgánico (%)	0,99	6,23
			0,98	0,12
		C/N	0,94	0,28
		Ácidos húmicos		
Huang y col. (2008)	Compost de diversos estiércoles animales	Potasio (g kg^{-1})	0,76	5,91
		Calcio (g kg^{-1})	0,88	11,99
		Magnesio (g kg^{-1})	0,92	0,99
		Hierro (g kg^{-1})	0,92	1,18
		Zinc (g kg^{-1})	0,45	93,20
Fujiwara y Murakami (2007)	Compost a base de gallinaza	Nitrógeno total (mg g^{-1})	0,92	4,74
		Nitrógeno en	0,96	4,32

Referencia	Matriz	Parámetro	Coef. de correlación	Error estándar estimación
		ác.úrico (mg g ⁻¹)		
Malley y col. (2005)	Compost de estiércol de vacuno	Carbono orgánico (mg g ⁻¹)	0,91	22,6
		Nitrógeno total (mg g ⁻¹)	0,74	1,2
		C/N	0,87	1,59
		Potasio (mg g ⁻¹)	0,83	2,9
		Azufre (mg g ⁻¹)	0,73	0,44
		Fósforo (mg g ⁻¹)	0,61	0,70
		pH	0,89	0,29
Albrecht y col. (2008)	Compost a base de lodos y residuos vegetales	Carbono total (%)	0,95	0,69
		Nitrógeno total (%)	0,96	0,058
		C/N	0,96	0,38
		Edad del compost (días)	0,96	12,6
Ko y col. (2004)	Compost en base a estiércol	Cromo (ppm)	0,82	3,13
		Arsénico (ppm)	0,71	3,74
		Cadmio (ppm)	0,76	0,26
		Cobre (ppm)	0,88	26,47
		Zinc (ppm)	0,84	52,84
		Plomo (ppm)	0,60	2,85
Galvez-Sola y col. (2009)	Compost a base de residuos vitivinícolas y agroindustriales	Hierro (mg kg ⁻¹)	0,90	554
		Cobre (mg kg ⁻¹)	0,77	5,24
		Manganeso (mg kg ⁻¹)	0,87	14,7
		Zinc (mg kg ⁻¹)	0,83	20,9

Referencia	Matriz	Parámetro	Coef. de correlación	Error estándar estimación
Suehara y col. (1999)	Compost a base de residuos de tofu	Humedad (%)	0,98	1,30
Moral y col. (2007)	Lodos de depuradora	Cadmio (mg kg^{-1})	0,75	10,5
		Cromo (mg kg^{-1})	0,95	999
		Cobre (mg kg^{-1})	0,64	372
		Zinc (mg kg^{-1})	0,51	1275
		Plomo (mg kg^{-1})	0,90	90,63
		Níquel (mg kg^{-1})	0,63	96
		Mercurio (mg kg^{-1})	0,54	0,77

1.3.3. Aproximaciones matemáticas en la estimación

La técnica espectroscopia en el infrarrojo cercano consiste en el establecimiento de ecuaciones de calibración empleadas para predecir diversos parámetros usando datos químicos procedentes de métodos convencionales y datos espectrales de las muestras escaneadas con NIRS. Por lo general, se necesitan análisis de regresión para extraer la información espectral más relacionada para el analito considerado. Este resultado, en forma de ecuación de calibración, puede ser usado en nuevos espectros para estimar los valores del analito en cuestión en muestras de composición desconocida sin la necesidad de usar las típicas determinaciones en el laboratorio (Siebielec y col., 2004). Los análisis de regresión a utilizar pueden ser: la regresión lineal múltiple (multiple linear regression, MLR), regresión por componentes principales (principal components regression, PCR) y por mínimos cuadrados parciales

(partial least square regression, PLSR), siendo esta última la más comúnmente usada. Además, la señal obtenida del NIRS puede ser previamente tratada para mejorar el proceso de calibración mediante normalización vectorial, corrección de dispersión multiplicativa, primera o segunda derivada o substracción de línea recta, entre otros pretratamientos posibles. Una vez finalizado el proceso de calibración para cada parámetro, se obtienen el coeficiente de correlación múltiple y el error estándar de estimación (RMSEE, Root mean square error of estimation). El primero es una medida de la concordancia ente los valores reales o de referencia y los valores estimados con NIRS, es decir, es la medida de la correlación entre los valores de absorbancia en las longitudes de onda elegidas con los valores reales o de referencia. El valor máximo es 1, lo que indicaría una correlación perfecta. Por lo normal, un valor de 0,75 puede indicar una correlación aceptable. El error estándar de estimación es un parámetro estadístico que indica la precisión teórica con la que se puede contar cuando la calibración se usa para predecir o estimar valores del parámetro calibrado en un espectro desconocido. Su cálculo parte de los espectros de calibración, comparando los valores estimados con los reales, haciendo un promedio de las diferencias entre esos valores estimados y los medidos por métodos clásicos. Su cálculo se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$RMSEE = \sqrt{\frac{1}{M-R-1}SSE}$$

donde M es el número de muestras del conjunto de calibración, R es el número de componentes principales (factores) y el SSE es la suma al cuadrado de las diferencias entre los valores reales y estimados. Un valor bajo de RMSEE indica una calibración óptima. Este parámetro es importante porque da una idea del error que puede cometerse cuando se usa cierto modelo de calibración en una posterior predicción. Es preferible comparar este tipo de error con el error que se puede producir con los

métodos tradicionales de análisis y decidir si el error es aceptable para su uso rutinario.

Para llevar a cabo una simulación de una estimación con cada modelo de calibración, se lleva a cabo un proceso de validación cruzada. En dicha validación cruzada, se eliminan los espectros de una de las muestras empleadas para la calibración y se vuelve a calibrar sin esa muestra. Después, el parámetro de interés que se intenta calibrar es estimado para esa muestra que se ha eliminado del conjunto de calibración. Este proceso se realiza sobre cada una de las muestras empleadas para la calibración. Posteriormente a este proceso se obtiene un error de validación cruzada (RMSECV, Root mean square error of cross validation) que nos permite evaluar la calibración obtenida, siendo este error el que más ha de tenerse en cuenta en la evaluación de la calibración. Para su cálculo, se tiene en cuenta el número de muestras del conjunto y las diferencias entre los valores estimados y los obtenidos por métodos clásicos de análisis, según la siguiente fórmula:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Differ_i)^2}$$

siendo M el número de muestras del conjunto de calibración.

EL RPD es otro parámetro estadístico que considerar a la hora de evaluar las estimaciones obtenidas. Se calcula como la desviación típica dividida por el error estándar en la estimación. Un RPD mayor o igual a 2,25 nos indica una calibración válida. Malley y col. (2004) aportaron una guía para evaluar las calibraciones con muestras de tipo ambiental, basándose en el R² y en el RPD, tal y como se describe a continuación: calibraciones excelentes R²>0,95 y RPD>4; calibraciones buenas R²=0,9-0,95 y RPD=3-4; calibraciones moderadamente buenas R²=0,8-0,9 y RPD=2,25-3; calibraciones moderadamente útiles R²=0,7-0,8 y RPD= 1,75-2,25. Algunas calibraciones con R²<0,75 pueden ser útiles con objetivos de monitorización.

Gracias a esta guía podemos comprobar que hay unos límites para estos parámetros estadísticos que cuantifican el grado óptimo de la calibración.

Además, se lleva a cabo un proceso de detección de espectros que no son conformes con las características del resto de espectros del conjunto de calibración, que son conocidos como espectros outlier. Para estos espectros, los resultados obtenidos en la calibración no son fiables. Con el ánimo de obtener la mejor calibración posible, una vez terminada la calibración y sabiendo que espectros cumplen con la condición de ser outlier, se puede volver a programar una nueva calibración sin estos espectros, pudiendo mejorar la calibración un poco más.

Resumiendo, esta técnica espectroscópica nos puede dar información valiosa sobre el proceso de transformación y maduración de la materia orgánica durante el proceso de compostaje, ya que, teniendo una calibración adecuada previamente, podemos realizar un análisis predictivo de los lodos en muy poco tiempo, pudiendo monitorizar el proceso de estos en planta mediante estimaciones incluso a diario. A su vez, esta técnica aporta información útil de forma rápida en otras matrices orgánicas, cuantificando parámetros de interés sin necesidad de recurrir a las técnicas clásicas de laboratorio.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

El objetivo principal de este estudio es validar modelos basados en NIRS mejorados con el uso de herramientas de inteligencia artificial como método de estimación de los principales nutrientes, contenido de materia orgánica y metales pesados en lodos de depuradora y su comparación con los procedimientos clásicos de análisis.

2.2 Objetivos Específicos

- Estimar y comparar parámetros fisicoquímicos, químicos y agronómicos de los lodos con la medida de la huella dactilar NIR mediante la calibración con diferentes modelos estadísticos.
- Calibración de modelos estadísticos utilizando un amplio set de muestras de lodos de depuradora agrupados por capacidad de tratamiento de la planta y tipología de estabilización de los lodos.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Diseño experimental

Para el desarrollo de la herramienta de estimación NIRS OPTIFANGS se han utilizado 40 muestras distintas de lodos de depuradora procedentes de plantas de depuración de aguas residuales (EDAR) de la Comunidad Valenciana en 2023. Es fundamental para su posterior análisis conocer el origen de cada lodo considerando la población servida por cada planta, el tipo de tratamiento, línea de agua y línea de fangos que se realizan a cada uno de ellos.

3.1.1 Tipología de lodos

En la Tabla 5 se muestra el tipo de tratamiento de cada lodo, tanto de la línea de aguas como de fangos. En la Tabla 6 se muestra el caudal tratado y el número de habitantes equivalentes (h-e) a los que sirve cada estación depuradora.

Tabla 5. Tipología de los lodos estudiados.

Código muestra	ORIGEN EDAR	Tipo tratamiento	Línea de aguas	Línea de fangos
L1	PINEDO	Digestión anaerobia	Fangos activados + Tratamiento terciario + Desinfección	Deshidratación
L2	CUENCA DEL CARRAIXET	Digestión anaerobia	Fangos activados + Tratamiento terciario + Desinfección	Digestión fría + Deshidratación
L3	POBLA DE FARNALS	Digestión anaerobia		Deshidratación
L4	SAGUNTO	Digestión anaerobia	Fangos activados	Deshidratación
L5	ALZIRA CARCAIXENT	Digestión anaerobia	Fangos activados	Deshidratación
L6	ALBUFERA SUR	Digestión anaerobia	Fangos activados + Desinfección	Deshidratación
L7	PATERNA FUENTE	Digestión anaerobia	Fangos activados +	Deshidratación

	DEL JARRO		Tratamiento terciario + Desinfección	
L8	RINCON DE LEON (ALICANTE)	Digestión anaerobia	Fangos activados + Tratamiento terciario + Desinfección	Deshidratación
L9	MONTE ORGEGIA	Digestión anaerobia	Fangos activados + Tratamiento terciario + Desinfección	Deshidratación
L10	ELX-ALGOROS	Digestión anaerobia	Fangos activos + Tratamiento terciario + Desinfección	Deshidratación
L11	CASTELLÓN DE LA PLANA	Digestión anaerobia	Fangos activados + Tratamiento terciario + Desinfección	Deshidratación
L12	ORIHUELA COSTA	Aireación prolongada	Físico-químico + Aireación prolongada + Desinfección	Deshidratación
L13	LA VILA JOIOSA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Tratamiento terciario + Desinfección	Deshidratación
L14	ALACANTÍ NORTE	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Tratamiento terciario + Desinfección	Espesado flotación + Deshidratación Centrífuga
L15	NOVELDA	Digestión anaerobia	Fangos activados + Tratamiento terciario + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación Centrífuga
L16	TEULADA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación Centrífuga
L17	MORAIRA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Tratamiento terciario + Desinfección	Espesado mecánico + Deshidratación
L18	DOLORES-CATRAL	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + tamizado de lodos + estabilización con cal + Deshidratación Centrífuga
L19	CAMP DE TURIA II	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación Centrífuga
L20	FONT DE LA PEDRA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Tratamiento terciario + Desinfección	Espesado por gravedad + Digestión aeróbica + Deshidratación Centrífuga
L21	CULLERA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación Centrífuga
L22	ALGEMESÍ- ALBALAT	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Deshidratación
L23	VINAROS	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación Centrífuga
L24	SAN FULGENCIO - DAYA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Digestión aeróbica + Deshidratación
L25	ALBATERA SAN ISIDRO	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Digestión aeróbica +

				Deshidratación
L26	BENICARLO	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	
L27	JAVEA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación Centrífuga
L28	NULES - LA VILAVELLA	Digestión Aerobia	Aireación prolongada + Desinfección	Espesado por gravedad + Deshidratación
L29	ELX-ARENALES	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Tratamiento terciario + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L30	CANALS-L'ALCUDIA	Digestión Aerobia	Aireación prolongada	Digestión anaerobia + Deshidratación
L31	OLIVA	Aireación prolongada - Digestión Aerobia	Aireación prolongada + Tratamiento secundario	Digestión anaerobia + estabilización química + Deshidratación
L32	TAVERNES CASCO	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L33	DENIA EL VERGER	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L34	ALMENARA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	
L35	MONCOFA	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L36	TORREBLANCA	Aireación prolongada - Digestión Aerobia	Aireación prolongada + Físico-químico + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L37	BIAR	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Deshidratación
L38	ELX-CARRIZALES	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Tratamiento terciario + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L39	EDAR XERACO	Aireación prolongada	Aireación prolongada + Desinfección	Digestión anaerobia + Deshidratación
L40	PLANTA COMPOSTAJE DE CALLES	Compostaje		Digestión anaerobia + Deshidratación

Tabla 6. Caudal de lodos tratados y población servida.

Nº	ORIGEN EDAR	Caudal tratado (m3/d)*	Población servidas (h-e)*
L1	PINEDO	345.514	1.024.889
L2	CUENCA DEL CARRAIXET	37.443	153.330
L3	POBLA DE FARNALS	35.811	72.651
L4	SAGUNTO	13.787	58.726
L5	ALZIRA CARCAIXENT	38.482	69.366
L6	ALBUFERA SUR	25.232	66.989
L7	PATERNA FUENTE DEL JARRO	11.039	63.009
L8	RINCON DE LEON (ALICANTE)	48.627	285.719
L9	MONTE ORGEGIA	33.379	185.214
L10	ELX-ALGOROS	22.177	171.678
L11	CASTELLÓN DE LA PLANA	36.320	170.374
L12	ORIHUELA COSTA	8.472	62.429
L13	LA VILA JOIOSA	11.483	74.692
L14	ALACANTÍ NORTE	6.543	65.543
L15	NOVELDA	3.386	22.547
L16	TEULADA	873	6.031
L17	MORAIRA	3.600	8.133
L18	DOLORES-CATRAL	2.365	10.345
L19	CAMP DE TURIA II	13.308	37.615
L20	FONT DE LA PEDRA	14.280	20.904
L21	CULLERA	8.273	21.506
L22	ALGEMESÍ-ALBALAT	9.666	25.518
L23	VINAROZ	5.741	30.573
L24	SAN FULGENCIO - DAYA	2.566	15.415
L25	ALBATERA SAN ISIDRO	2.028	9.936
L26	BENICARLO	5.548	23.869
L27	JAVEA	5.618	28.932
L28	NULES - LA VILAVELLA	3.926	8.967
L29	ELX-ARENALES	4.087	28.646
L30	CANALS-L'ALCUDIA	4.096	24.150
L31	OLIVA	2.772	8.178
L32	TAVERNES CASCO	1.620	6.762
L33	DENIA EL VERGER	1.601	2.517
L34	ALMENARA	1.414	4.702
L35	MONCOFA	6.763	4.812
L36	TORREBLANCA	1.493	4.441
L37	BIAR	768	3.447
L38	ELX-CARRIZALES	918	3.847

L39	EDAR XERACO	2.504	6.069
L40	PLANTA COMPOSTAJE DE CALLES		

* Datos 2022. fuente: Web EPSAR

3.1.2 Variables de interés

Como podemos observar los lodos reciben diferentes tratamientos en base a su composición y origen de estos. En términos prácticos para su análisis se realizaron dos clasificaciones para las muestras de lodo. Estas fueron:

- Tipología de estabilización de los lodos, y
- Capacidad de tratamiento de la planta

En primer lugar, los lodos se agruparon según su tratamiento realizado en la planta, siendo esta aireación prolongada, digestión anaerobia y digestión aerobia. La segunda clasificación que se realizó fue en función del tamaño de la depuradora, clasificándose en rangos de tamaño demográfico, siendo estos lodos tratados con una población menor a 5.000 habitantes, lodos tratados entre 5.000 y 25.000 habitantes, lodos tratados entre 25.000 y 100.000 habitantes y finalmente los lodos tratados procedentes a una población mayor a 100.000 habitantes.

Considerando este tipo de agrupación de los lodos, por población tratada y por tratamiento realizado, se aplicó un modelo estadístico para determinar diferentes parámetros físico-químicos y químicos, agronómicos y medioambientales de los lodos. Por otra parte, se estudiaron diferentes modelizaciones para determinar el modelo que mejor se ajusta con los espectros NIR con los valores analíticos clásicos.

3.2. Desarrollo experimental

Dentro del desarrollo experimental de la herramienta de estimación NIRS OPTIFANGS se han identificado las 40 muestras distintas de lodos de depuradora, donde posteriormente las muestras fueron secadas, molidas y almacenadas para su posterior análisis mediante técnicas analíticas convencionales por triplicado.

Los parámetros analizados mediante técnicas convencionales fueron: pH, conductividad eléctrica (CE), materia orgánica total (MOT), carbono y nitrógeno total, amonio, nitratos, macro y micronutrientes, y metales pesados. Por otra parte, las muestras fueron escaneadas mediante un espectrómetro NIRS con transformada de Fourier (MPA, Bruker Optik GMBH, Germany), donde posteriormente estas señales fueron ajustadas bajo modelos estadísticos con el objetivo de ajustar al modelo más óptimo las señales correspondientes al NIR.

3.3. Parámetros analizados y métodos analíticos

Dentro de las técnicas de laboratorio desarrolladas se encuentran la conductividad eléctrica y el pH los cuales fueron determinadas en el extracto acuoso 1:10 (p/v); la materia orgánica total por calcinación a 540°C durante 4 horas. Los contenidos totales de C y N fueron determinados por combustión seca 950°C mediante un analizador elemental (Truspec CN, Leco, St. Joseph, Mich., USA) (Gálvez-Sola y col., 2013). El nitrato ($N-NO_3^-$) y el amonio ($N-NH_4^+$) se midieron en un extracto 1:5 (p/v) con KCl 0,2M utilizando un analizador multiparamétrico K-365 Dist Line (BÜCHI Labortechnik AG).

Los macronutrientes y micronutrientes (P, K, Ca, Cu, Mg, Fe, Mn y Zn) y metales pesados tóxicos (Cr, Ni, Cd, Hg y Pb) se determinaron en el extracto obtenido tras la digestión ácida (HNO_3/H_2O) (1:1 v/v) utilizando un microondas mediante ICP-OES

(Sáez y col., 2022). Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado. Esas mismas muestras fueron escaneadas mediante un espectrómetro NIRS con transformada de Fourier (MPA, Bruker Optik GMBH, Germany) en el rango de 12,000 a 3800 cm^{-1} produciendo espectros con 2126 puntos por muestra, donde cada espectro es el promedio de tres escaneos consecutivos de la misma muestra.

3.4. Métodos Estadísticos

Para determinar el modelo de predicción que mejor ajusta los espectros con los valores analíticos tradicionales se estudiaron diferentes modelizaciones: regresión por mínimos cuadrados parciales (partial least square regression, PLSR) (Höskuldsson, 1988), regresión por componentes principales (principal component regression, PCR) (Jolliffe, 1982), regresión ridge (Ridge regression) (Golub et al., 1999) y regresión Lasso (Least absolute shrinkage and selection operator regression) (Tibshirani, 1996). Además, se estudiaron distintas alternativas de preprocesamiento de las señales NIR (Zhang, 2022): sin procesado, estandarización de la señal (Standar Normal Variate, SNV), corrección de dispersión multiplicativa (Multiplicative scatter correction, MSC), suavizado de la señal mediante el algoritmo de Savitzky-Golay (SG1), primera derivada de la señal mediante el algoritmo de Savtzky-Golay (SG2) y segunda derivada de la señal mediante el algoritmo de Savitzky-Golay.

Se aplicó cada modelo a cada señal, con y sin preprocesamiento. Se calibraron los modelos mediante validación cruzada y se analizó el ajuste de cada uno con la finalidad de determinar el modelo que presentara mejor ajuste. Para ello, se calculó la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y el coeficiente de determinación (R^2). Finalmente se compararon algunos estadísticos de resumen de los valores reales con los valores ajustados por el modelo óptimo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Composición y análisis del espacio muestral de lodos seleccionados

4.1.1 Características físicas y químicas de lodos seleccionados

En la Tabla 7 se muestran los valores promedio y la desviación estándar (DE) de los parámetros físico-químicos y químicos analizados para cada muestra de lodo.

Tabla 7. Características fisicoquímicas y químicas de los lodos estudiados (Valor promedio \pm DE).

	pH	CE (dS m ⁻¹)	Densidad (Kg L ⁻¹)	Humeda d (%)	MOT (%)	COT (%)	Relación C/N	N-NO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (g kg ⁻¹)
L1	6,6 \pm 0,4	4,1 \pm 6,9	0,72 \pm 0,41	80 \pm 0	62,8 \pm 0,2	36,9 \pm 0,4	6,2 \pm 0,1	98 \pm 4	14,7 \pm 5,1
L2	6,7 \pm 0,7	4,3 \pm 3,8	1,05 \pm 9,10	80 \pm 0	59,2 \pm 0,1	34,6 \pm 0,4	7,0 \pm 0,3	103 \pm 14	6,9 \pm 0,2
L3	6,3 \pm 0,4	5,8 \pm 4,3	0,91 \pm 0,55	83 \pm 0	58,8 \pm 0,7	36,4 \pm 0,3	6,7 \pm 0,3	112 \pm 13	13,1 \pm 0,7
L4	6,4 \pm 0,0	4,0 \pm 7,2	0,80 \pm 1,20	79 \pm 0	58,7 \pm 1,0	37,4 \pm 0,9	7,0 \pm 0,2	109 \pm 1	10,8 \pm 2,3
L5	7,2 \pm 0,4	5,6 \pm 4,3	0,88 \pm 3,54	87 \pm 0	58,7 \pm 0,5	33,7 \pm 1,4	6,2 \pm 0,2	161 \pm 2	9,0 \pm 1,7
L6	7,3 \pm 0,3	2,5 \pm 3,1	0,57 \pm 0,99	78 \pm 0	53,7 \pm 1,0	32,2 \pm 0,4	6,7 \pm 0,2	139 \pm 45	5,7 \pm 11,6
L7	7,0 \pm 0,0	4,9 \pm 1,3	0,99 \pm 0,86	86 \pm 0	67,6 \pm 0,4	38,8 \pm 0,6	6,1 \pm 0,3	128 \pm 8	13,1 \pm 0,4
L8	7,1 \pm 0,1	4,6 \pm 2,3	0,60 \pm 1,74	82 \pm 0	62,6 \pm 0,3	37,4 \pm 0,2	6,7 \pm 0,1	125 \pm 7	8,1 \pm 3,4
L9	6,5 \pm 0,1	3,0 \pm 0,2	0,73 \pm 1,87	80 \pm 0	74,7 \pm 0,4	43,9 \pm 0,2	6,4 \pm 0,2	131 \pm 8	8,7 \pm 2,7
L10	7,3 \pm 0,4	2,7 \pm 0,5	0,61 \pm 0,83	81 \pm 5	56,6 \pm 0,1	34,4 \pm 0,7	6,5 \pm 0,5	131 \pm 5	10,2 \pm 2,1
L11	6,5 \pm 0,1	5,7 \pm 1,1	0,85 \pm 1,19	77 \pm 0	59,6 \pm 0,1	39,4 \pm 0,7	7,5 \pm 0,4	164 \pm 8	12,0 \pm 0,6
L12	6,1 \pm 0,1	7,1 \pm 5,0	0,75 \pm 1,36	85 \pm 0	68,2 \pm 0,4	43,6 \pm 0,7	6,2 \pm 0,1	261 \pm 34	9,8 \pm 2,9
L13	6,0 \pm 0,1	5,6 \pm 0,6	0,75 \pm 1,32	82 \pm 0	62,1 \pm 0,2	42,8 \pm 0,6	5,9 \pm 0,7	135 \pm 8	11,3 \pm 0,4
L14	6,3 \pm 0,1	4,1 \pm 2,4	0,75 \pm 0,60	81 \pm 0	73,5 \pm 0,5	44,4 \pm 0,4	6,0 \pm 0,5	140 \pm 6	8,5 \pm 0,3
L15	7,3 \pm 0,1	3,3 \pm 1,7	0,84 \pm 1,29	83 \pm 0	65,2 \pm 0,2	37,2 \pm 0,2	6,0 \pm 0,1	98 \pm 0	7,5 \pm 12,7
L16	6,2 \pm 0,5	4,2 \pm 2,9	0,82 \pm 2,50	87 \pm 1	74,0 \pm 2,0	45,6 \pm 0,4	6,3 \pm 0,3	191 \pm 1	18,4 \pm 8,1
L17	6,7 \pm 0,5	4,0 \pm 0,9	0,58 \pm 2,85	82 \pm 0	70,5 \pm 0,6	40,7 \pm 0,7	6,1 \pm 0,9	141 \pm 8	5,4 \pm 1,8
L18	6,2 \pm 1,2	3,6 \pm 3,7	0,69 \pm 1,03	83 \pm 0	71,7 \pm 0,2	40,4 \pm 0,2	5,9 \pm 0,1	117 \pm 13	5,3 \pm 1,0
L19	5,6 \pm 0,3	5,8 \pm 7,2	0,96 \pm 2,07	83 \pm 0	62,9 \pm 0,6	44,4 \pm 0,5	6,4 \pm 0,3	211 \pm 1	26,4 \pm 4,6
L20	6,8 \pm 0,1	3,8 \pm 0,6	0,82 \pm 3,29	80 \pm 0	63,3 \pm 0,5	39,7 \pm 0,4	8,5 \pm 0,1	232 \pm 2	5,7 \pm 6,8
L21	6,0 \pm 0,2	7,0 \pm 5,4	0,85 \pm 0,73	82 \pm 0	64,7 \pm 0,4	43,2 \pm 0,4	6,3 \pm 0,4	135 \pm 0	10,4 \pm 10,0
L22	6,1 \pm 0,0	8,2 \pm 2,7	0,98 \pm 2,77	85 \pm 0	64,7 \pm 0,1	42,7 \pm 0,4	5,8 \pm 0,1	218 \pm 6	12,7 \pm 12,3
L23	6,0 \pm 0,1	6,2 \pm 1,8	0,91 \pm 9,16	81 \pm 0	68,1 \pm 0,4	44,0 \pm 0,3	5,9 \pm 0,2	156 \pm 1	10,3 \pm 0,1
L24	6,4 \pm 0,3	4,3 \pm 1,0	0,73 \pm 1,01	85 \pm 0	71,8 \pm 1,4	40,0 \pm 1,5	5,6 \pm 1,7	155 \pm 13	2,7 \pm 1,2
L25	6,5 \pm 0,1	4,0 \pm 6,9	0,69 \pm 0,82	83 \pm 0	66,1 \pm 2,2	39,0 \pm 0,1	5,8 \pm 0,3	55 \pm 1	0,3 \pm 34,6
L26	6,3 \pm 0,4	7,1 \pm 2,2	0,84 \pm 0,90	82 \pm 0	64,8 \pm 0,7	45,3 \pm 0,1	6,2 \pm 0,2	252 \pm 2	20,3 \pm 11,1
L27	6,4 \pm 0,4	4,6 \pm 2,0	0,75 \pm 1,32	83 \pm 0	76,2 \pm 0,1	38,8 \pm 0,6	6,1 \pm 0,3	85 \pm 6	5,0 \pm 10,9

L28	6,2±0,6	4,2±1,9	0,91±1,55	62±42	74,6±0,4	42,4±0,4	5,7±0,4	49±2	0,3±7,2
L29	7,2±0,8	1,7±5,3	0,65±1,04	81±0	67,4±0,4	39,1±0,3	6,7±0,7	120±2	6,8±19,6
L30	6,3±0,4	3,7±2,3	0,75±0,27	82±1	72,7±0,5	41,2±0,2	5,6±0,8	91±0	7,3±7,0
L31	6,4±1,4	2,3±3,4	0,54±3,27	84±6	77,1±0,2	44,0±0,1	6,1±0,0	99±0	2,0±3,8
L32	6,2±0,2	5,7±1,5	0,86±1,15	86±0	69,5±0,9	45,3±0,4	6,2±0,2	191±7	16,6±2,1
L33	6,8±0,1	3,9±2,7	0,88±3,20	88±0	66,0±0,1	38,5±0,1	6,0±0,0	147±5	16,1±4,2
L34	6,6±0,9	3,3±1,9	0,68±2,51	85±0	80,8±0,0	45,9±0,6	5,8±0,8	83±3	0,3±19,1
L35	7,0±0,9	4,0±2,7	0,64±4,09	83±0	65,2±0,4	37,9±0,7	6,2±0,0	79±4	0,2±13,9
L36	7,1±0,1	3,7±2,9	0,89±4,89	83±0	63,6±0,1	40,6±0,6	7,5±0,3	76±4	3,1±7,3
L37	6,6±0,2	2,9±3,9	0,83±1,71	86±0	74,1±1,4	42,4±0,6	5,9±0,1	124±4	2,4±27,1
L38	7,3±0,2	2,6±2,8	0,66±0,99	78±11	55,2±0,3	32,4±0,2	6,0±0,0	70±14	0,7±28,5
L39	6,6±0,1	2,6±2,7	0,73±1,24	85±0	67,2±0,0	37,9±0,1	6,4±0,2	77±2	0,1±20,6
L40	6,5±0,6	3,5±2,4	0,53±0,85	57±2	60,1±0,6	38,5±0,3	13,4±0,8	75±5	9,7±3,8

DE: Desviación Estándar

4.1.2 Características agronómicas de lodos seleccionados

En la Tabla 8 se muestran los valores promedio obtenidos de los parámetros de tipo agronómico analizados para cada muestra de lodo.

Tabla 8. Características agronómicas de los lodos estudiados (Valor promedio ± DE).

	NT (%)	P (%)	K (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
L1	5,91±0,51	2,5±3,3	0,21±2,99	5,8±3,3	0,25±2,99	6,0±2,0	0,51±6,91	24703±6	156±7	110,8±4,5	1007±5
L2	4,97±0,15	2,3±39,3	0,13±18,37	5,3±39,3	0,15±18,37	6,0±0,6	0,52±11,88	26262±4	224±1	154,3±3,6	1545±2
L3	5,43±0,60	22,2±2,7	0,25±3,43	5,0±2,7	0,30±3,43	6,7±2,4	0,54±3,87	32440±2	287±2	246,9±2,9	1882±2
L4	5,36±0,70	3,2±23,4	0,22±50,98	7,3±23,4	0,27±50,98	10,3±23,7	0,70±9,54	32184±3	160±11	195,1±10,2	1541±0
L5	5,41±1,19	2,1±0,9	0,26±0,70	4,8±0,9	0,31±0,70	5,2±0,4	0,59±0,44	42654±1	165±0	152,7±0,2	972±1
L6	4,80±0,58	1,6±2,7	0,31±4,36	3,8±2,7	0,37±4,36	3,8±2,1	0,41±0,32	22101±3	145±1	136,1±2,1	1030±2
L7	6,40±0,98	1,8±1,3	0,27±0,91	4,2±1,3	0,32±0,91	5,2±1,4	0,37±1,20	25864±1	284±2	135,1±0,2	891±2
L8	5,54±0,25	1,6±2,7	0,15±7,00	3,7±1,3	0,18±7,00	6,5±0,9	0,52±1,96	36755±2	223±0	100,3±3,0	785±1
L9	6,82±0,06	2,0±42,5	0,34±46,62	4,5±42,5	0,41±46,62	6,3±46,3	0,61±46,53	10706±48	239±47	82,7±47,1	1021±43
L10	5,28±0,25	2,7±0,3	0,15±2,41	6,1±0,3	0,19±2,41	5,6±0,1	0,39±0,28	31087±1	144±0	163,4±1,1	674±1
L11	5,29±0,29	1,7±6,8	0,14±6,68	4,0±6,8	0,16±6,68	5,0±8,0	0,39±11,86	36675±9	140±9	127,2±8,4	929±8
L12	7,02±0,77	1,9±3,2	0,54±5,18	4,4±3,2	0,65±5,18	2,3±8,1	0,65±3,63	4329±12	258±1	61,8±8,4	522±1
L13	7,26±0,11	2,2±6,4	0,50±7,31	5,0±6,4	0,60±7,31	4,5±7,2	0,48±2,51	2565±5	190±1	54,3±1,8	565±6
L14	7,42±0,80	1,8±2,4	0,52±2,70	4,2±2,4	0,63±2,70	3,1±2,0	0,58±2,64	3055±2	174±2	51,9±2,0	541±3
L15	6,25±0,34	3,1±5,3	0,28±4,74	7,1±5,3	0,34±4,74	6,0±3,9	0,84±6,81	9575±5	224±3	87,9±3,6	817±4
L16	7,25±0,01	1,5±3,0	0,54±1,43	3,5±3,0	0,65±1,43	2,7±4,3	0,37±0,72	2417±9	545±6	46,2±4,4	614±5
L17	6,65±0,25	1,9±0,7	0,39±3,74	4,4±0,7	0,47±3,74	4,5±0,9	0,45±0,92	4337±0	662±0	58,1±0,4	868±1
L18	6,86±0,25	1,9±0,4	0,68±0,88	4,4±0,4	0,83±0,88	5,7±1,2	0,69±4,31	6645±4	142±1	75,0±0,2	819±1
L19	6,96±0,25	1,7±0,6	0,35±1,80	3,8±0,6	0,43±1,80	4,3±0,1	0,36±1,74	3755±2	265±1	57,7±0,4	1662±0

L20	4,65±0,48	1,4±2,0	0,21±1,04	3,3±2,0	0,25±1,04	7,4±1,9	0,44±0,25	20103±1	231±1	220,7±1,9	574±1
L21	6,88±0,05	2,2±4,4	0,78±11,0	5,1±4,4	0,94±11,0	4,3±4,3	0,79±4,36	5561±2	131±6	78,9±2,6	731±6
L22	7,42±0,53	2,8±2,0	0,82±0,41	6,5±2,0	0,99±0,41	4,7±1,1	0,72±3,21	3603±2	113±2	61,1±2,0	700±2
L23	7,49±0,10	2,2±1,7	0,42±2,22	5,0±1,7	0,51±2,22	3,9±0,9	0,41±2,10	1976±1	177±0	54,8±0,1	486±0
L24	7,20±0,18	2,0±4,3	0,83±1,53	4,6±4,3	1,00±1,53	4,6±4,6	0,71±5,18	4471±3	229±41	78,0±3,0	560±4
L25	6,72±0,42	1,2±1,8	0,55±5,41	2,8±1,8	0,66±5,41	3,2±3,9	0,83±9,35	3555±3	112±5	48,9±3,1	1114±5
L26	7,31±0,32	1,5±1,4	0,38±1,58	3,4±1,4	0,45±1,48	3,6±1,8	0,45±0,49	3028±1	190±1	75,1±1,4	690±2
L27	6,40±0,98	1,6±1,2	0,52±0,61	3,7±1,2	0,63±0,61	3,0±0,5	0,49±0,13	7293±3	203±1	65,5±0,0	679±2
L28	7,45±0,82	1,9±0,3	0,65±1,64	4,3±0,3	0,79±1,64	3,3±1,1	0,60±0,61	4106±1	202±1	54,5±1,0	1157±1
L29	5,87±0,35	2,6±2,7	0,24±1,58	5,9±2,7	0,29±1,58	3,8±5,4	0,37±5,82	3069±3	293±3	78,4±6,4	633±6
L30	7,38±0,61	2,3±1,0	0,39±1,80	5,2±1,0	0,48±1,80	3,3±1,2	0,41±1,94	35903±2	84±2	105,4±3,3	363±2
L31	7,19±0,17	1,1±2,8	0,24±1,59	2,6±2,8	0,29±1,59	3,2±1,3	0,51±2,72	4193±7	220±0	55,0±0,1	832±2
L32	7,36±0,26	1,5±1,3	0,46±1,28	3,5±1,3	0,55±1,28	2,6±2,3	0,65±4,37	3590±3	184±3	59,0±1,9	2090±1
L33	6,42±0,07	2,6±2,3	0,25±5,49	6,0±2,3	0,30±5,49	5,1±2,2	0,56±1,56	4017±3	229±4	66,8±2,1	768±3
L34	7,98±0,19	1,4±1,3	0,38±0,54	3,1±1,3	0,46±0,54	3,5±1,0	0,42±0,40	2850±2	273±0	53,6±2,2	592±0
L35	6,10±0,64	1,9±0,8	0,30±0,09	4,2±0,8	0,36±0,09	5,9±1,7	0,69±2,26	25238±2	203±1	116,7±0,3	997±1
L36	5,41±0,27	1,5±0,0	0,24±0,82	3,4±0,0	0,29±0,82	6,6±1,0	0,49±0,85	18044±0	282±2	72,4±0,6	1040±0
L37	7,10±0,53	2,3±4,1	0,45±4,14	5,4±4,1	0,55±4,14	6,6±3,7	0,63±4,20	2850±2	269±2	53,0±1,4	2157±3
L38	5,38±0,13	2,4±1,4	0,49±0,55	5,5±1,4	0,59±0,55	8,0±2,3	0,83±1,42	47024±1	156±1	182,0±0,2	901±1
L39	5,95±0,11	2,0±0,8	0,49±4,39	4,5±0,8	0,59±4,39	3,9±0,7	0,72±3,23	23423±2	517±3	115,6±1,1	1574±7
L40	2,87±1,08	0,7±5,6	0,40±6,69	1,7±5,6	0,48±6,69	4,5±4,4	0,33±1,72	12587±1	166±1	144,9±5,6	1201±1

DE: Desviación Estándar

Algunas de las características de los lodos es que se les ha realizado en la planta de depuración diferentes tratamientos secundarios entre los cuales se encuentran la eliminación de los nutrientes nitrógeno (N) y fósforo (P). Hay que indicar que en el caso de los lodos L1, L3, L4 y L40 no se ha realizado la eliminación de estos elementos. Esto podría explicar que en caso del lodo L3 el valor del P sea tan elevado (Tabla 4).

4.1.2 Características medioambientales de lodos seleccionados

En la Tabla 9 se muestran los resultados de los parámetros de tipo medioambiental analizados para cada muestra de lodo.

Tabla 9. Características medioambientales de los lodos estudiados

 (Valor parámetro \pm DE).

	Na (%)	Cd (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
L1	0,13 \pm 4,34	1,35 \pm 8,02	86,1 \pm 4,6	38,6 \pm 13,8	385,8 \pm 3,5	1,89 \pm 60,30
L2	0,12 \pm 10,17	1,52 \pm 8,81	113,1 \pm 1,5	48,8 \pm 14,0	69,4 \pm 10,9	7,74 \pm 121,12
L3	0,21 \pm 7,94	1,23 \pm 7,21	134,8 \pm 2,5	27,0 \pm 4,9	67,6 \pm 1,4	0,56 \pm 51,77
L4	0,15 \pm 12,41	1,91 \pm 25,40	101,0 \pm 1,5	27,8 \pm 2,2	43,3 \pm 7,8	0,91 \pm 0,10
L5	0,42 \pm 1,34	1,28 \pm 3,59	140,9 \pm 3,8	30,4 \pm 2,2	65,3 \pm 0,4	<0,01 \pm -551,93
L6	0,16 \pm 2,34	0,67 \pm 2,55	117,3 \pm 3,6	15,1 \pm 2,3	92,7 \pm 1,0	<0,01 \pm -15,97
L7	0,62 \pm 0,79	0,85 \pm 1,41	111,0 \pm 7,3	20,1 \pm 6,9	54,1 \pm 1,0	<0,01 \pm -64,02
L8	0,45 \pm 2,62	1,13 \pm 4,52	124,3 \pm 2,2	40,0 \pm 1,9	56,7 \pm 3,7	<0,01 \pm -72,80
L9	0,23 \pm 48,74	1,19 \pm 46,37	56,8 \pm 45,5	65,7 \pm 43,4	40,5 \pm 49,0	<0,01 \pm -147,10
L10	0,10 \pm 0,51	0,79 \pm 0,43	101,5 \pm 0,3	23,9 \pm 1,1	42,1 \pm 0,1	<0,01 \pm -17,75
L11	0,19 \pm 10,47	1,03 \pm 14,16	113,0 \pm 9,5	56,0 \pm 19,9	27,8 \pm 8,7	<0,01 \pm -15,60
L12	0,15 \pm 0,58	0,64 \pm 1,00	28,4 \pm 1,5	11,6 \pm 4,7	24,4 \pm 2,5	<0,01 \pm -34,01
L13	0,14 \pm 4,96	0,80 \pm 15,04	22,8 \pm 2,4	28,6 \pm 1,7	23,9 \pm 5,9	<0,01 \pm -5,92
L14	0,13 \pm 0,76	0,82 \pm 4,55	25,6 \pm 8,7	38,3 \pm 0,3	24,9 \pm 7,7	<0,01 \pm -25,61
L15	0,20 \pm 9,62	1,05 \pm 2,71	41,6 \pm 3,8	29,7 \pm 3,9	29,3 \pm 5,0	<0,01 \pm -28,27
L16	0,19 \pm 0,98	0,77 \pm 3,44	55,5 \pm 80,1	22,7 \pm 6,0	19,1 \pm 2,6	<0,01 \pm -2,70
L17	0,27 \pm 2,39	0,87 \pm 1,64	35,8 \pm 0,2	27,5 \pm 1,3	33,8 \pm 1,7	<0,01 \pm -23,76
L18	0,22 \pm 1,69	0,78 \pm 2,88	45,1 \pm 2,2	20,2 \pm 3,1	34,3 \pm 3,8	<0,01 \pm -5,45
L19	0,13 \pm 0,23	0,81 \pm 2,81	42,1 \pm 6,3	27,1 \pm 0,4	77,5 \pm 7,7	<0,01 \pm -18,15
L20	0,16 \pm 1,46	0,65 \pm 7,79	68,8 \pm 0,9	14,9 \pm 0,5	43,9 \pm 5,1	<0,01 \pm -4,19
L21	0,13 \pm 6,59	0,86 \pm 6,13	33,3 \pm 3,3	41,2 \pm 1,7	26,3 \pm 0,5	<0,01 \pm -5,35
L22	0,19 \pm 3,85	0,68 \pm 0,18	105,1 \pm 6,4	13,7 \pm 3,3	93,4 \pm 2,3	<0,01 \pm -7,34
L23	0,20 \pm 3,56	0,77 \pm 6,13	48,5 \pm 5,3	26,4 \pm 0,6	21,1 \pm 0,1	<0,01 \pm -3,64
L24	0,24 \pm 5,06	0,64 \pm 3,63	36,6 \pm 4,3	15,4 \pm 8,7	34,8 \pm 1,6	<0,01 \pm -16,64
L25	0,30 \pm 13,88	0,70 \pm 10,91	24,8 \pm 2,3	27,8 \pm 11,8	51,2 \pm 2,3	<0,01 \pm -9,85
L26	0,27 \pm 1,82	0,97 \pm 4,10	28,8 \pm 3,8	25,4 \pm 2,3	24,5 \pm 0,5	<0,01 \pm -10,55
L27	0,33 \pm 0,48	0,97 \pm 5,85	38,3 \pm 5,7	32,5 \pm 0,5	924,6 \pm 1,4	<0,01 \pm -23,17
L28	0,10 \pm 4,42	0,89 \pm 0,73	33,8 \pm 11,9	42,7 \pm 2,1	43,3 \pm 7,3	<0,01 \pm -0,02
L29	0,16 \pm 2,56	0,62 \pm 4,22	91,3 \pm 4,0	53,9 \pm 3,3	54,0 \pm 1,3	<0,01 \pm -5,92
L30	0,31 \pm 0,43	0,33 \pm 6,26	106,6 \pm 1,6	10,0 \pm 2,3	9754,6 \pm 1,3	<0,01 \pm -4,19
L31	0,07 \pm 2,18	1,07 \pm 5,61	38,1 \pm 9,3	33,2 \pm 1,3	49,1 \pm 27,0	<0,01 \pm -25,15
L32	0,10 \pm 1,18	0,85 \pm 0,57	31,3 \pm 13,8	29,5 \pm 0,4	49,7 \pm 1,2	<0,01 \pm -3,21
L33	0,45 \pm 3,18	0,92 \pm 4,08	36,3 \pm 2,5	14,8 \pm 6,5	27,7 \pm 14,8	<0,01 \pm -0,50
L34	0,14 \pm 0,30	0,67 \pm 3,05	33,3 \pm 8,2	14,7 \pm 5,4	31,6 \pm 2,7	<0,01 \pm -15,30
L35	0,49 \pm 0,19	1,23 \pm 0,34	89,0 \pm 1,9	29,1 \pm 3,2	41,4 \pm 0,9	<0,01 \pm -1,09
L36	0,39 \pm 1,00	1,86 \pm 2,03	64,9 \pm 2,2	44,8 \pm 0,9	47,8 \pm 20,2	<0,01 \pm -72,37
L37	0,15 \pm 4,47	0,60 \pm 7,01	29,2 \pm 9,0	22,1 \pm 1,3	50,3 \pm 8,1	0,73 \pm 55,99
L38	0,27 \pm 1,99	0,61 \pm 3,77	182,8 \pm 4,5	20,5 \pm 0,4	156,8 \pm 12,6	0,50 \pm 63,25
L39	0,17 \pm 3,39	0,96 \pm 4,15	111,1 \pm 12,9	28,2 \pm 2,4	97,1 \pm 5,2	0,42 \pm 51,74
L40	0,14 \pm 1,76	0,77 \pm 3,45	46,3 \pm 6,9	258,9 \pm 9,5	34,7 \pm 8,7	0,26 \pm 117,61

DE: Desviación Estándar

Tabla 10. Valores promedio y rango de variación de los parámetros analizados.

Parámetro	Unidad	Valor medio	Desviación estándar	Rango de variación
pH extracto 1:10	-	6,6	0,4	5,6-7,4
CE extracto 1:10	dS m ⁻¹	4,3	3,0	1,7-8,3
MO total	%	66	0,5	53-81
N total	%	6,3	0,4	2,8-8,0
N-NH ₄ ⁺	%	0,84	7,85	0,007-2,73
N-NO ₃ ⁻	%	0,013	6,669	0,005-0,032
C org total	%	40	0,5	32-46
Relación C/N	-	6,5	0,3	5,5-13,5
Fósforo (P)	%	2,0	4,7	0,7-3,7
Fósforo (P ₂ O ₅)	%	4,5	4,7	1,6-8,5
Potasio (K)	%	0,39	5,67	0,11-0,84
Potasio (K ₂ O)	%	0,47	5,67	0,13-1,02
Calcio (Ca)	%	4,9	4,1	2,2-12,0
Magnesio (Mg)	%	0,55	4,36	0,32-0,88
Sodio (Na)	%	0,22	4,67	0,07-0,62
Hierro (Fe)	mg kg ⁻¹	14865	4	1968-47300
Cobre (Cu)	mg kg ⁻¹	227	4	82-663
Manganeso (Mn)	mg kg ⁻¹	98	4	45-252
Cinc (Zn)	mg kg ⁻¹	963	3	359-2200
Cadmio (Cd)	mg kg ⁻¹	0,93	6,16	0,31-2,25
Níquel (Ni)	mg kg ⁻¹	69	8	22-189
Plomo (Pb)	mg kg ⁻¹	35	5	10-276
Cromo (Cr)	mg kg ⁻¹	322	6	19-9846
Mercurio (Hg)	mg kg ⁻¹	<0,01	<0,01	<0,01-14

En la Tabla 10 podemos observar el valor promedio de los parámetros analizados y el rango de variación. El pH de los lodos analizados varía entre ligeramente ácido y ligeramente básico. Los valores de MO son relativamente altos, >50% sobre materia seca. La salinidad es muy variable, dependiendo de la cantidad de sales que presente el agua residual y del tratamiento a que se ha sometido el lodo. Los lodos analizados presentan un elevado contenido en nitrógeno y fósforo, lo que les confiere un importante valor fertilizante. Los valores obtenidos de MO, N y P son más elevados que los obtenidos según datos de MARM, 2009. También presentan un elevado contenido en micronutrientes, especialmente hierro. El contenido de metales pesados

no sobrepasa el límite establecido en la normativa que regula el uso de los lodos de depuración en el sector agrario (Real Decreto 1310/1990).

4.2. Estimación de parámetros fisico-químicos y químicos de los lodos

4.2.1 Efecto del tipo de tratamiento de aguas.

4.2.1.1 Parámetros fisico-químicos y químicos

pH y Conductividad eléctrica (CE)

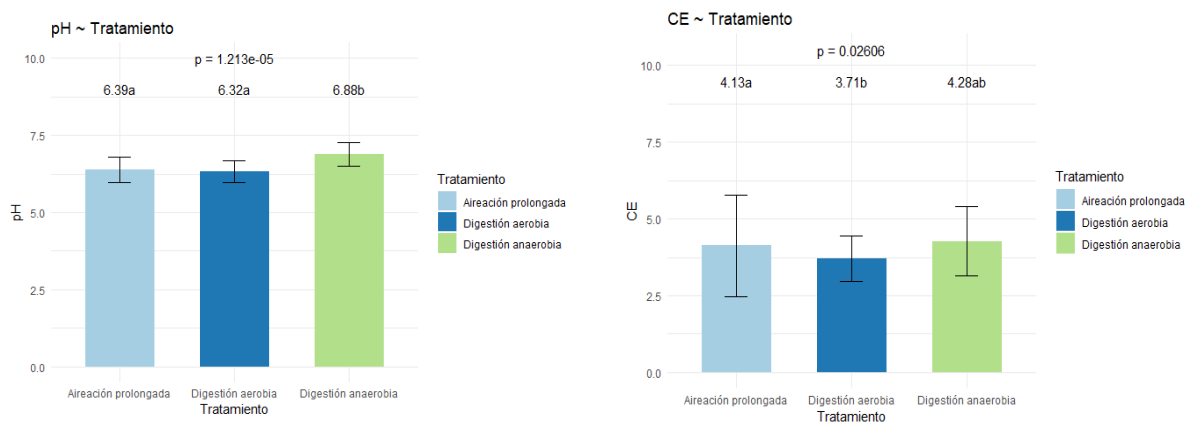


Figura 6. Valores promedio de pH y CE en función del tratamiento del lodo

Si se considera el tratamiento del lodo se observó que el valor promedio de pH de los lodos estudiados se encuentra sobre 6, ligeramente ácido). Los lodos tratados mediante digestión anaerobia tuvieron valores de pH algo más elevados, con diferencias estadísticamente significativas que los lodos tratados mediante aireación prolongada y digestión aerobia, con valores más bajos de pH. Como podemos observar dentro de los valores promedios de conductividad eléctrica son aproximadamente 4, moderadamente salino, donde el mayor valor promedio corresponde a los lodos

tratados por digestión anaerobia, con $4,28 \text{ dS m}^{-1}$. En cuanto al menor valor promedio es de $3,72 \text{ dS m}^{-1}$, siendo los lodos tratados por digestión aerobia (Figura 6).

Densidad y humedad

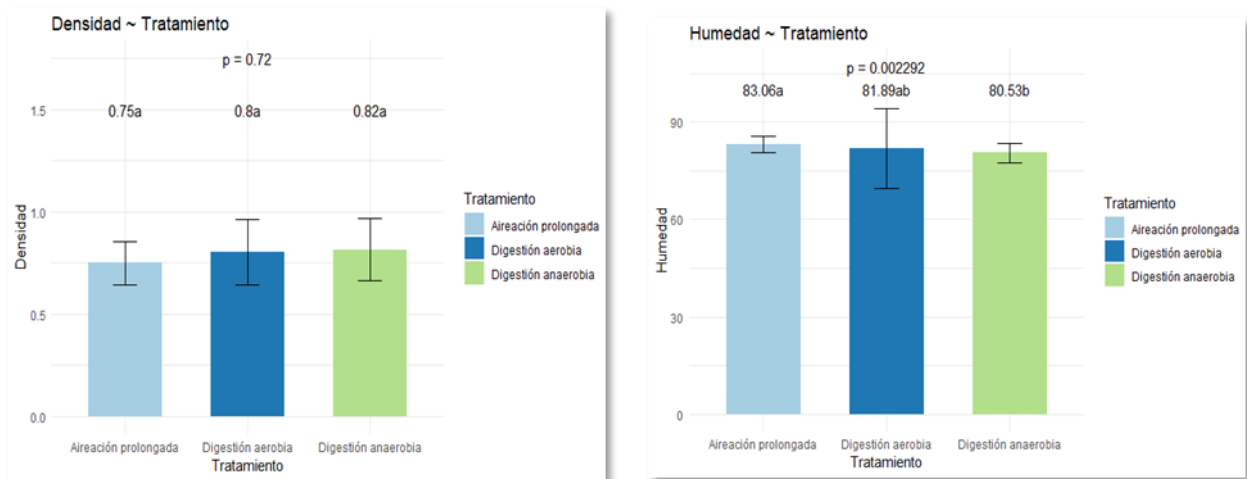


Figura 7. Valores promedio de densidad (kg L^{-1}) y humedad en función del tratamiento del lodo.

En cuanto a la densidad, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de densidad según el tratamiento de los lodos, observándose una menor densidad ($0,75 \text{ kg L}^{-1}$) para los lodos tratados mediante aireación prolongada y una mayor densidad (0.82 kg L^{-1}) para lodos tratados mediante digestión anaerobia. Según el modelo estadístico estudiado, se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de humedad de los lodos tratados mediante digestión anaerobia y aireación prolongada, siendo mayor para este último, con un valor de $83,1\%$ (Figura 7).

Materia Orgánica Total (MOT) y Carbono Orgánico Total (COT)

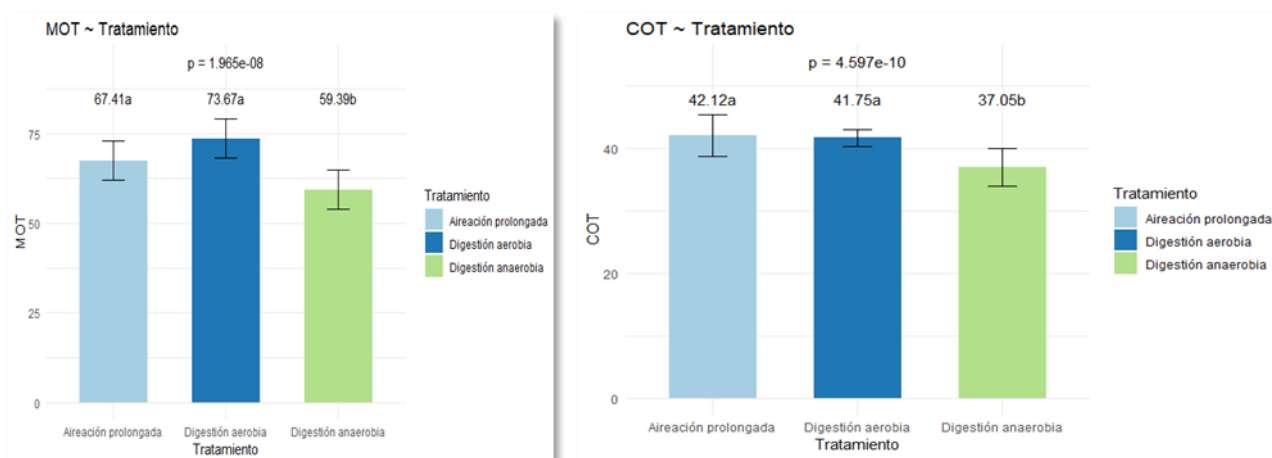


Figura 8. Valores promedio de MOT (%) y carbono orgánico total (%) en función del tratamiento del lodo.

Los lodos con contenidos más elevados de materia orgánica total (MOT) fueron los tratados mediante digestión aerobia, con un valor promedio de 73,7%, observándose diferencias estadísticamente significativas entre estos y los lodos tratados mediante digestión anaerobia, con contenidos más bajos de MOT, de un 59.39%. El valor promedio de COT fue más alto para los lodos que se trataron mediante aireación prolongada, con un valor de 42,12%, no habiendo diferencias estadísticamente significativas entre los valores de COT para los lodos tratados mediante digestión aerobia, pero sí con los lodos tratados por digestión anaerobia, con valores más bajos de COT con un valor de 37,05% (Figura 8).

Nitratos (NO_3^-) y Amonio (NH_4)

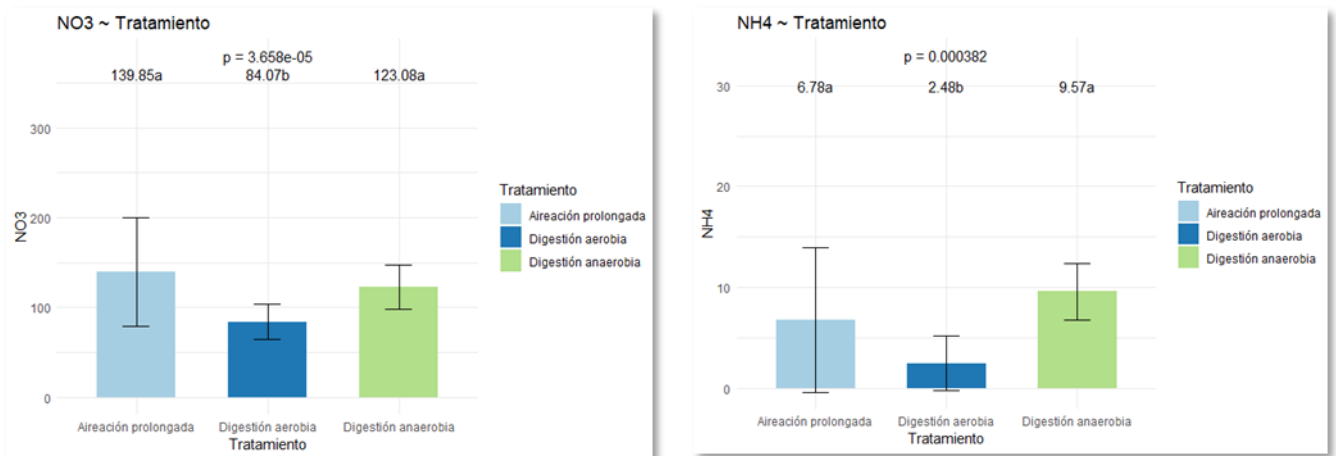


Figura 9. Valores promedio de NO_3 (mg kg^{-1}) y NH_4 (g kg^{-1}) en función del tratamiento del lodo

Los lodos con contenidos más elevados de nitrato (NO_3^-) fueron los tratados mediante aireación prolongada con $139,85 \text{ mg kg}^{-1}$, habiendo diferencias estadísticamente significativas con el tratamiento que contiene una menor proporción de nitrato en los lodos, siendo los tratados mediante digestión aerobia, con $84,07 \text{ mg kg}^{-1}$. El valor promedio de NH_4 fue más alto para los lodos que se trataron mediante digestión aerobia, con un valor de $9,57 \text{ g kg}^{-1}$, no habiendo diferencias estadísticamente significativas entre los valores de NH_4 para los lodos tratados mediante aireación prolongada, pero sí con los lodos tratados por digestión anaerobia, con valores significativamente más bajos de NH_4 de $2,48 \text{ g kg}^{-1}$ (Figura 9).

4.2.1.2 Parámetros agronómicos

Nitrógeno total (NT), fósforo (P) y potasio (K); Fósforo (P) y óxido de fósforo (P_2O_5)

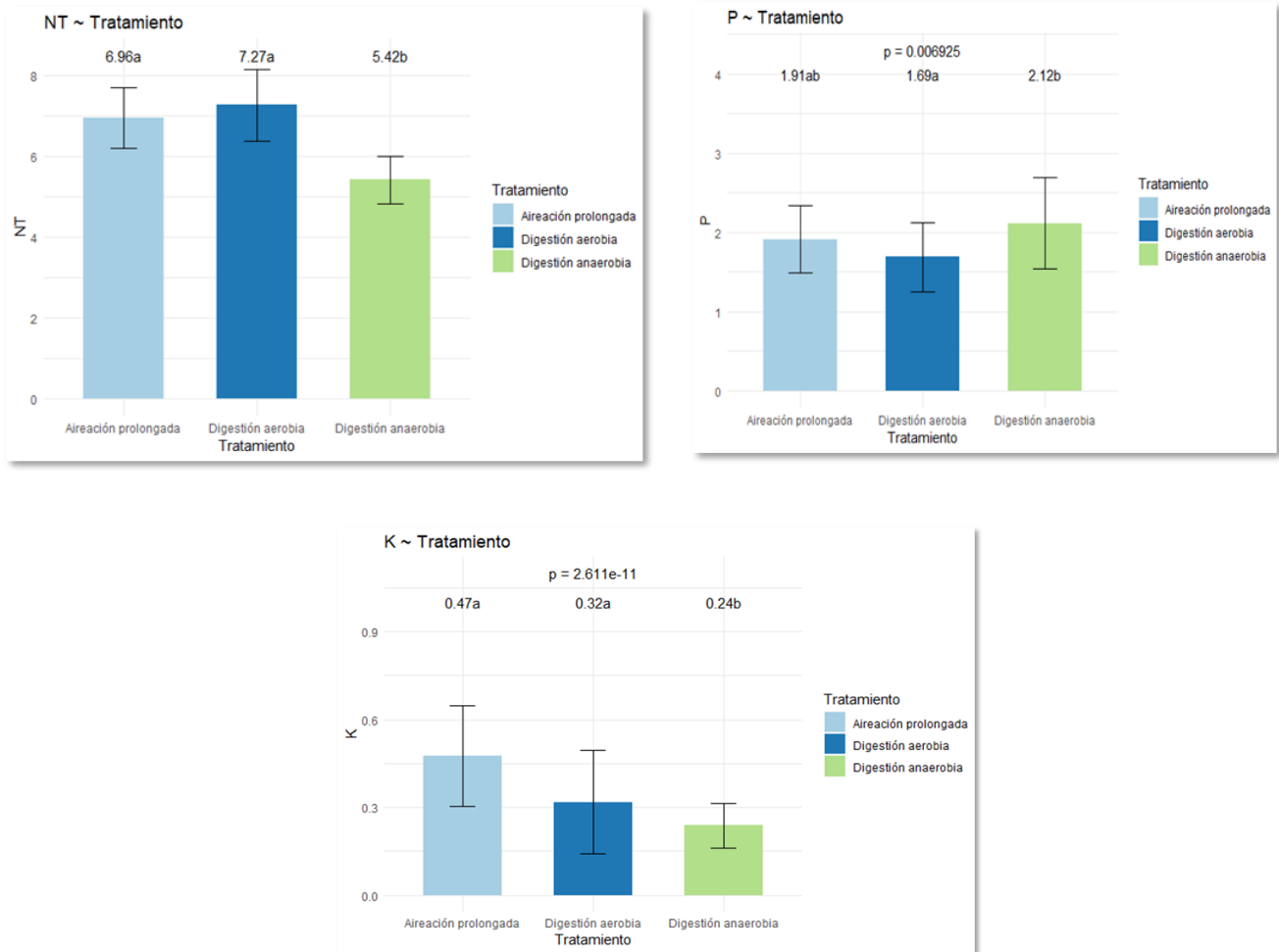


Figura 10. Valores promedio de NT (%), P (%) y K (%) en función del tratamiento del lodo.

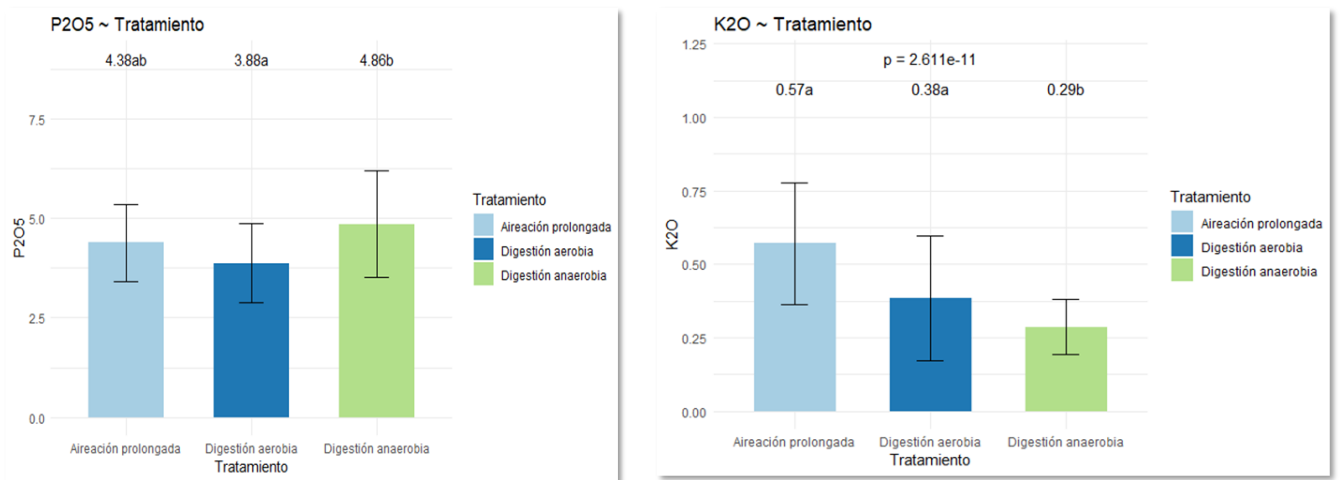


Figura 11. Valores promedio de P_2O_5 (%) y K_2O (%) en función del tratamiento del lodo

El valor promedio de NT fue más alto para los lodos que se trataron mediante digestión aerobia, con un valor de 7,27 %, no habiendo diferencias estadísticamente significativas entre los valores de NT para los lodos tratados mediante aireación prolongada, pero sí con los lodos tratados por digestión anaerobia, con valores más bajos de NT. En el caso de fósforo y óxido de fósforo presentes en los lodos podemos apreciar que en el caso del P se encuentran dentro de un rango cercano a un 2% y en el caso del P_2O_5 se encuentra en un rango cercano al 4% aproximadamente. Por otra parte, podemos identificar que el tratamiento con un porcentaje promedio más alto se encuentra en los lodos tratados mediante digestión anaerobia, con un valor de 2,12% en el caso del P y un valor de 4,86% para el P_2O_5 . Los promedios más bajos se observan en los tratados mediante digestión aerobia, con un valor de 1,69% para el P y un valor de 3,88% para el P_2O_5 . Como podemos observar dentro de los valores promedios, tanto para K como para K_2O , el mayor valor corresponde a los lodos tratados mediante aireación prolongada, con un valor de 0,47 % para K y 0,57% para K_2O . En cuanto al menor valor promedio este corresponde a lodos tratados mediante digestión anaerobia, con un valor de 0,24% para el caso de K y 0,29% para K_2O (Figuras 10 y 11).

Calcio (Ca) y magnesio (Mg)

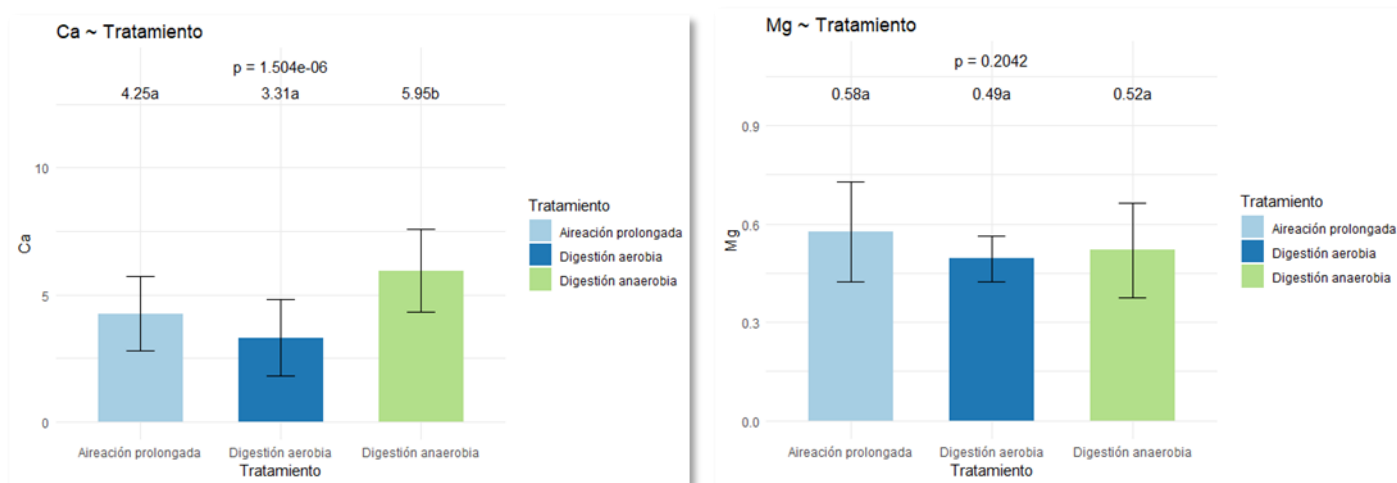


Figura 12. Valores promedio de Ca (%) y Mg (%) en función del tratamiento del lodo

En el caso del calcio (Ca) los lodos tratados mediante digestión anaerobia presentan el mayor porcentaje promedio de Ca, con un 5,95%, mostrando diferencias estadísticas significativas en comparación con los otros dos tratamientos estudiados. Por otro lado, los lodos tratados mediante digestión aerobia tienen el menor porcentaje promedio de Ca, con un 3,31%. En cuanto al contenido de Mg podemos observar que, según el modelo estadístico estudiado, el contenido de Mg tiene similitudes estadísticas en los tratamientos analizados, siendo el tratamiento de aireación prolongada el que contiene una mayor cantidad de Mg con un 0,58% y el tratamiento con menor cantidad es el de digestión aerobia, con un 0,49% (Figura 12).

Hierro (Fe), Cobre (Cu), Manganeso (Mn) y Cinc (Zn)

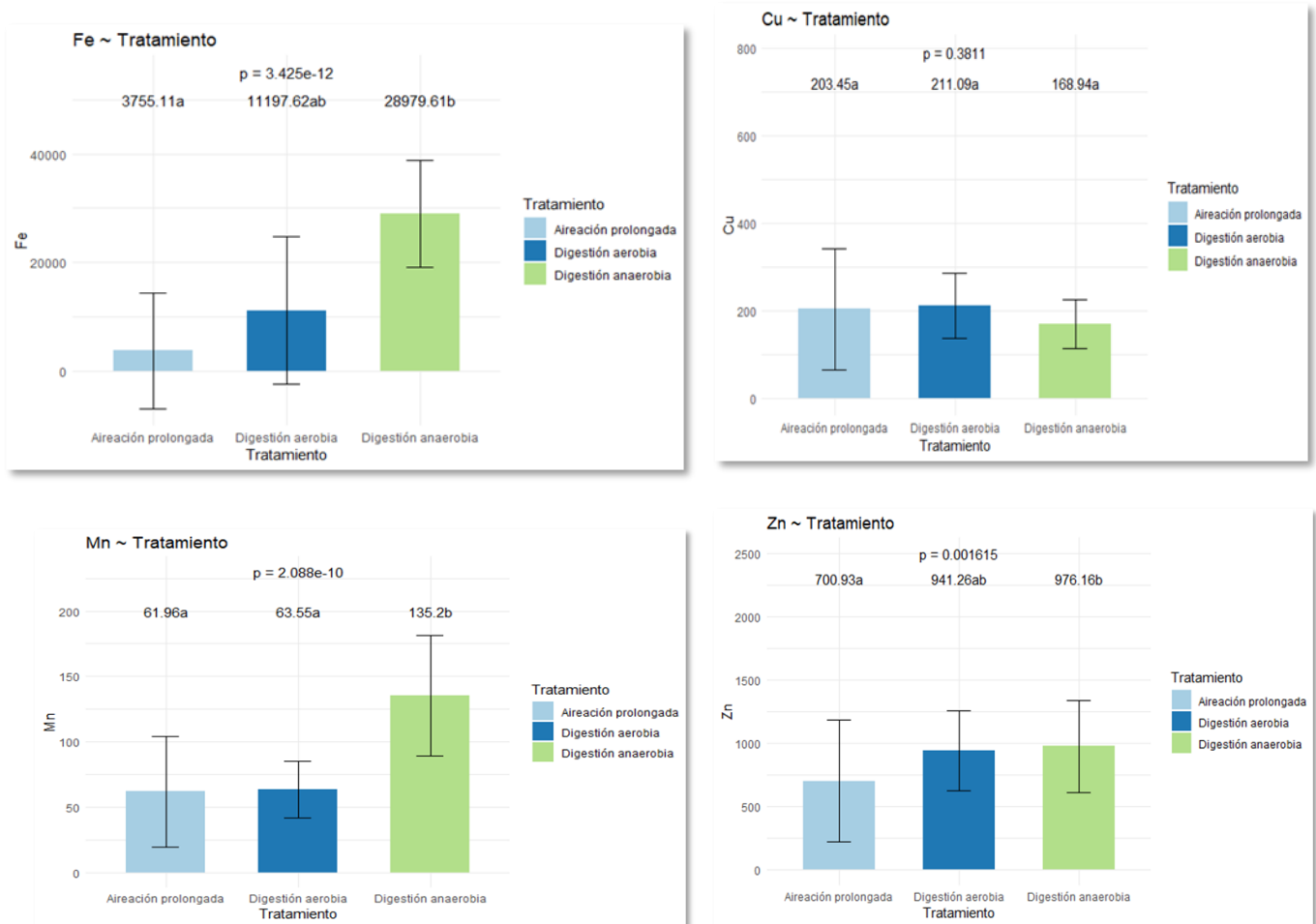


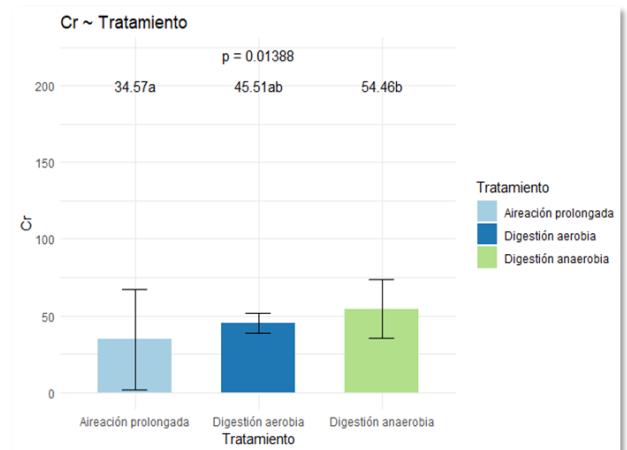
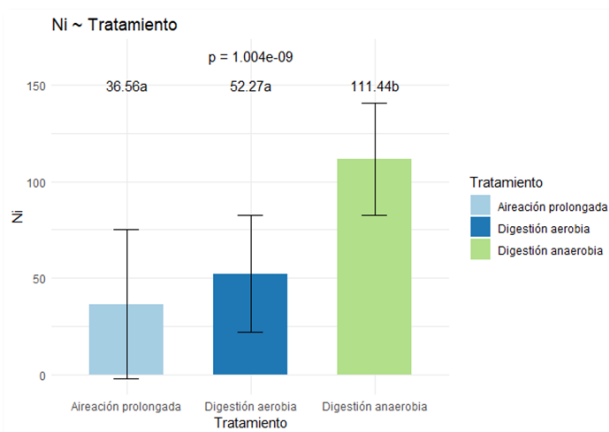
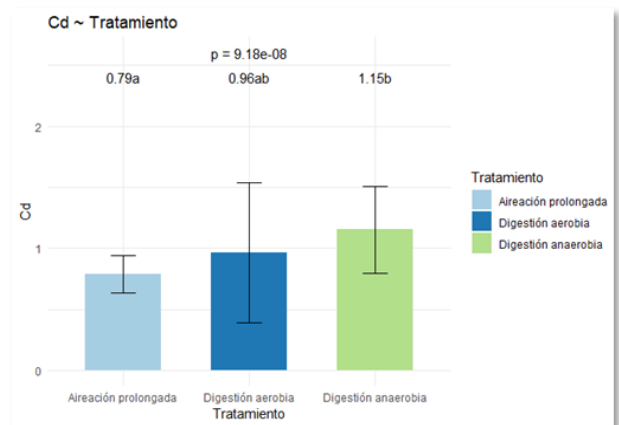
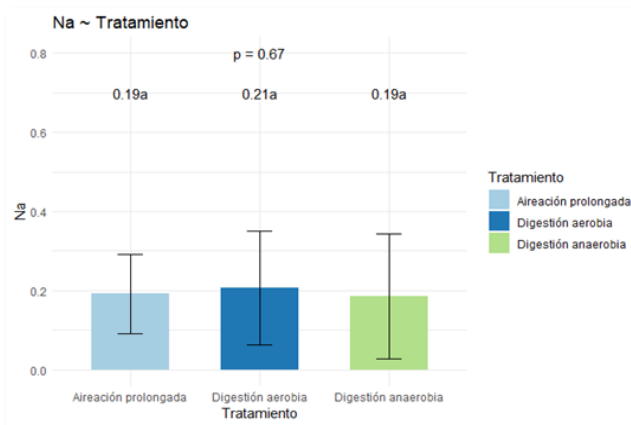
Figura 13. Valores promedio de Fe (mg kg⁻¹), Cu(mg kg⁻¹), Mn (mg kg⁻¹) y Zn (mg kg⁻¹) en función del tratamiento del lodo

En el caso de los micronutrientes (Zn, Mn y Fe) podemos ver que la tendencia en estos parámetros es similar, teniendo el tratamiento de digestión anaerobia una mayor concentración, siendo 976,16 mg kg⁻¹ en el caso de Zn, 135,2 mg kg⁻¹ para Mn y 28.979,61 mg kg⁻¹ promedio para el Fe. El tratamiento con menor concentración de estos micronutrientes corresponde a la aireación prolongada con valores de 700,93 mg

kg^{-1} para Zn, $61,96 \text{ mg kg}^{-1}$ para Mn y $3755,11 \text{ mg kg}^{-1}$ promedio en el caso de Fe. En cuanto al cobre (Cu), no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de cobre según el tratamiento de los lodos, observándose un menor valor promedio para los lodos tratados mediante digestión anaerobia ($168,94 \text{ mg kg}^{-1}$) y un mayor valor promedio ($211,09 \text{ mg kg}^{-1}$) para lodos tratados mediante digestión aerobia (Figura 13).

4.2.1.3 Parámetros medioambientales

Sodio (Na), Cadmio (Cd), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Plomo (Pb) y Mercurio (Hg)



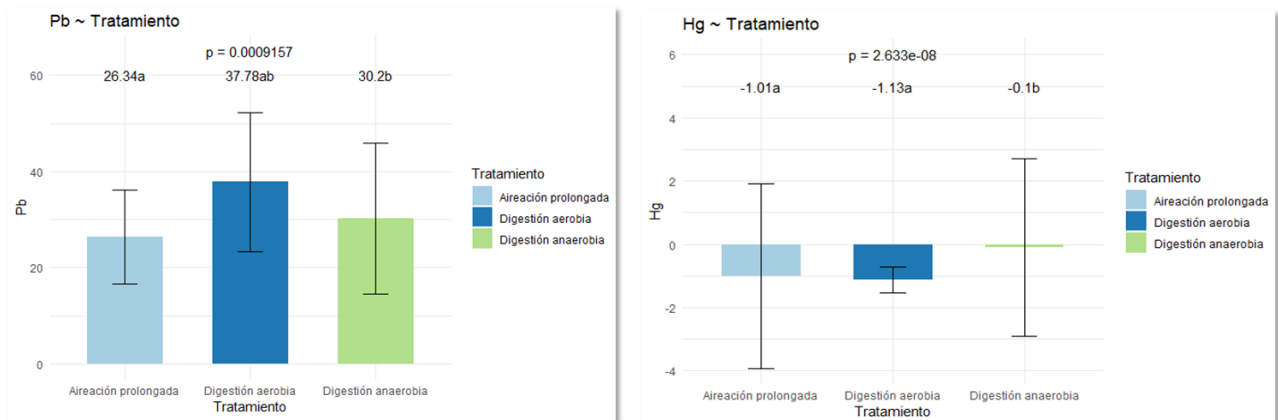


Figura 14. Valores promedio de Na(%), Cd (mg kg⁻¹), Ni (mg kg⁻¹), Cr (mg kg⁻¹), Pb (mg kg⁻¹) y Hg (mg kg⁻¹) en función del tratamiento del lodo

Según el modelo estadístico estudiado, se observó que el contenido de sodio clasificado por tratamientos tiene similitudes estadísticas, siendo el tratamiento de digestión aerobia el que contiene una cantidad mayor con un 0,21%, en cuanto a los tratamientos de aireación prolongada y digestión anaerobia ambos cuentan con un 0,19% de Na. Dentro de estos metales pesados (Ni, Cr y Cd) podemos observar que presenta la misma tendencia en el caso de clasificarlos por tratamiento, ya que los lodos tratados mediante digestión anaerobia presentan un mayor valor promedio, siendo 111,44 mg kg⁻¹ en el caso de Ni, 54,46 mg kg⁻¹ para Cr y 1,15 mg kg⁻¹ de Cr. El tratamiento que presenta un menor valor promedio de estos metales pesados es la aireación prolongada con 36,56 mg kg⁻¹ de Ni, 34,57 mg kg⁻¹ para el caso de Cr y 0,79 mg kg⁻¹ de Cd. El valor promedio para el Pb fue más alto para los lodos que se trataron mediante digestión aerobia, con un valor de 37,78 mg kg⁻¹, habiendo diferencias estadísticamente significativas con los otros dos tratamientos analizados. Los lodos tratados mediante aireación prolongada son los que presentan un menor valor promedio, con 26,34 mg kg⁻¹. Como podemos observar para el Hg los valores promedios de los lodos analizados por tratamiento son valores negativos en los tres

tratamientos, esto quiere decir que los lodos no cuentan con presencia de Mercurio (Hg) (Figura 14).

4.2.2 Efecto del tamaño de la depuradora

4.2.2.1 Parámetros físico-químicos y químicos

pH y Conductividad eléctrica (CE)

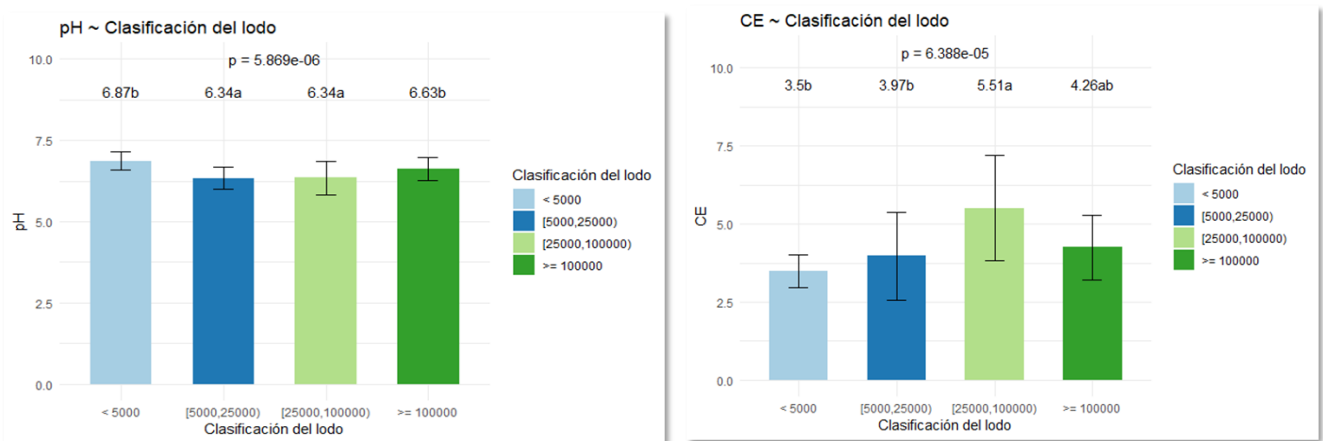


Figura 15. Valores promedio de pH y CE (dS m⁻¹) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

Se observó que el valor promedio de pH de los lodos estudiados por clasificación en función de cantidad de habitantes se encuentra sobre 6, ligeramente ácido. Los lodos que provienen de una población menor a 5.000 habitantes tuvieron un pH algo más elevado con un valor de 6,87 y los lodos con menor valor son los que se encuentran en los rangos de 5.000 a 25.000 y 25.000 a 100.000 habitantes con un valor de 6,34. El valor promedio de CE fue más alto para los lodos que provienen de localidades que se encuentran dentro del rango de 25.000 a 100.000 habitantes, con un valor de 5,51 dS m⁻¹, habiendo diferencias estadísticamente significativas entre los valores de CE para los lodos correspondientes a los otros rangos estudiados. El valor más bajo de CE lo

tienen los lodos cuyo origen corresponde a municipios de menos de 5.000 habitantes con un valor de $3,5 \text{ dS m}^{-1}$ (Figura 15).

Densidad y Humedad

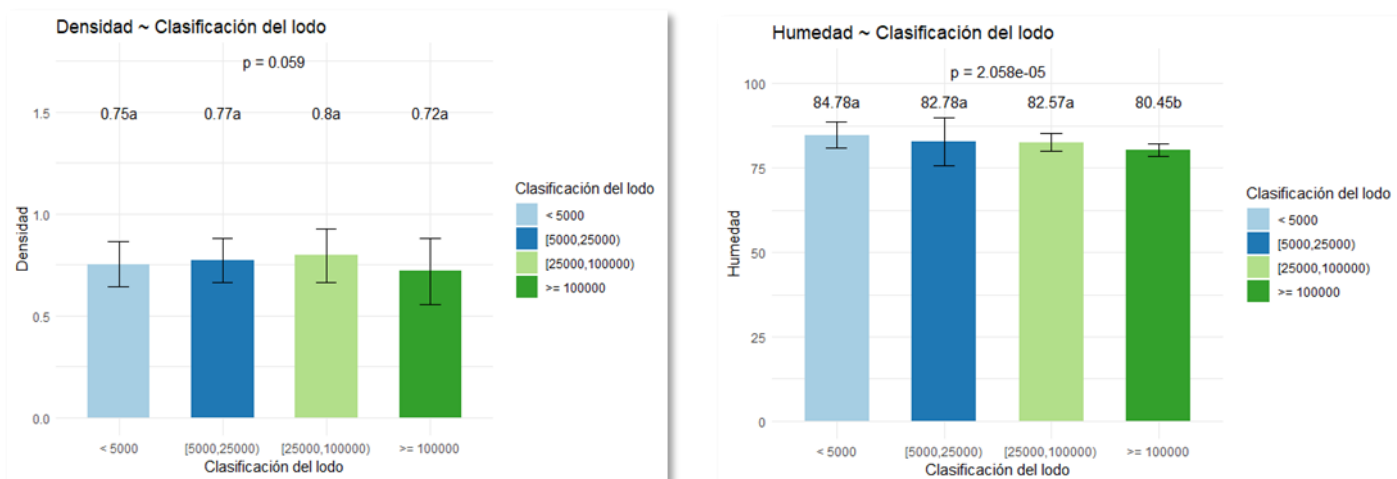


Figura 16. Valores promedio de densidad (kg L^{-1}) y humedad (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

Como podemos observar no hubo diferencias estadísticamente significativas en cuanto a la densidad según este tipo de clasificación de los lodos. Dentro de los valores promedios de densidad el mayor valor se encuentra dentro del rango correspondiente entre 25.000 y 100.000 habitantes con un valor de $0,8 \text{ kg/L}$. En cuanto al menor valor este se encuentra en el rango mayor a 100.000 habitantes con un valor de $0,72 \text{ kg/L}$. En cuanto a la humedad, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de humedad según esta clasificación de lodos, observándose una menor humedad ($80,45\%$) para los lodos que provienen de municipios mayores a 100.000 habitantes y una mayor densidad ($84,78\%$) para lodos que provienen de municipios de menor de 5.000 habitantes (Figura 16).

Materia Orgánica Total (MOT) y Carbono Orgánico Total (COT)

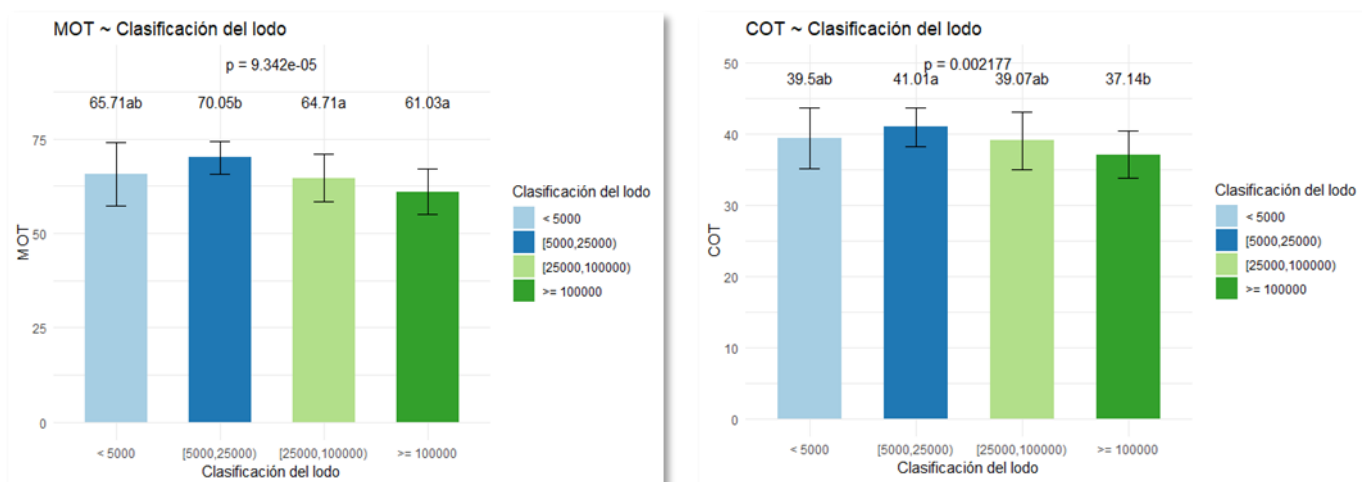


Figura 17. Valores promedio de MOT (%) y COT (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

Los lodos con contenidos más elevados de materia orgánica total (MOT) fueron los que proceden de municipios entre 5.000 y 25.000 habitantes, con un valor promedio de 70,05%, observándose diferencias estadísticamente significativas entre estos y los lodos que proceden de municipios de mayor de 100.000 habitantes, teniendo el menor valor promedio, de 61,03%. En cuanto al carbono orgánico total (COT) podemos observar que el valor promedio más elevado corresponde, en este tipo de clasificación del lodo, a lodos provenientes de municipios de entre 5.000 y 25.000 habitantes, con un valor promedio de 41,01%. En cuanto a los lodos que tienen un menor valor promedio de COT son los que se encuentran dentro del rango de lodos que proceden de localidades mayores a 100.000 habitantes, con un valor de 37,14% (Figura 17).

Nitratos (NO_3^-) y Amonio (NH_4)

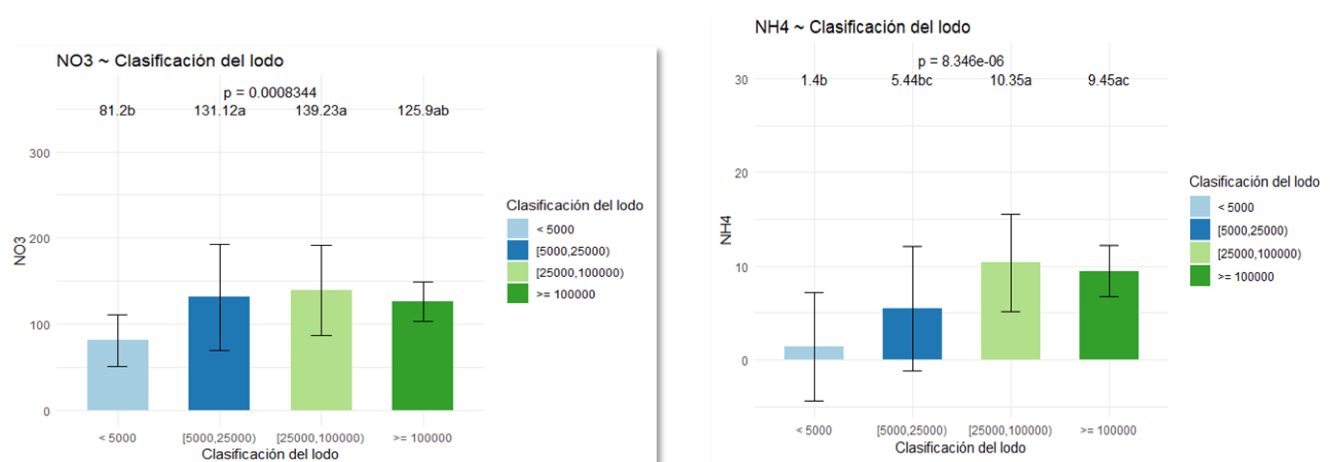


Figura 18. Valores promedio de NO_3^- (mg kg^{-1}) y NH_4 (g kg^{-1}) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

Los lodos con contenidos más elevados de nitratos (NO_3^-) fueron los que proceden de localidades de entre 25.000 y 100.000 habitantes, con un valor de $139,23 \text{ mg kg}^{-1}$ habiendo diferencias estadísticamente significativas con los lodos de menor contenido de NO_3^- , procedentes de municipios de menos de 5.000 habitantes con un valor de $81,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Según el modelo estadístico estudiado, se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de NH_4 de los lodos clasificados por cantidad de habitantes, siendo los lodos con mayor cantidad de amonio los que proceden de municipios de entre 25.000 y 100.000 habitantes, con un valor de $10,35 \text{ g kg}^{-1}$ y siendo el menor los de los lodos que provienen de municipios de menos de 5.000 habitantes, con un valor de $1,4 \text{ g kg}^{-1}$ (Figura 18).

4.2.2.2 Parámetros agronómicos

Nitrógeno total (NT), fósforo (P) y potasio (K); Fósforo (P) y óxido de fósforo (P₂O₅)

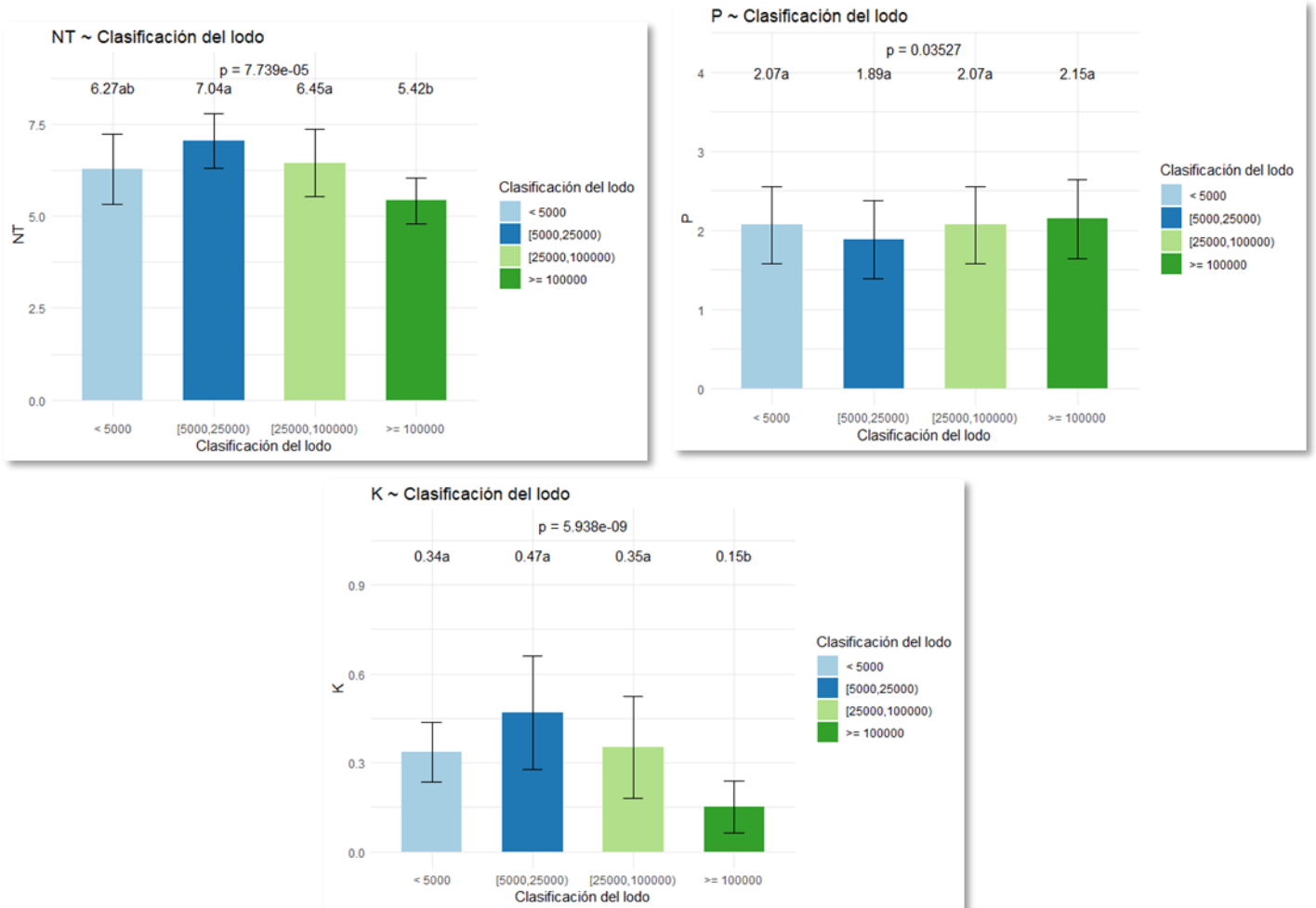


Figura 19. Valores promedio de NT (%), P (%) y K (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

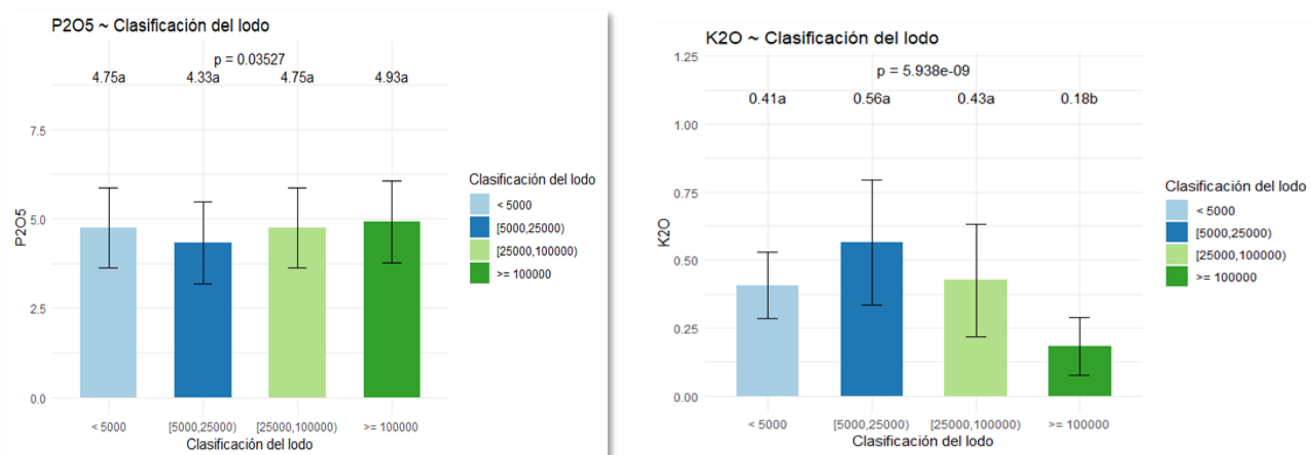


Figura 20. Valores promedio de K₂O (%) y P₂O₅ (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

En cuanto al Nitrógeno total se observó que el promedio con un porcentaje mayor se encuentra entre los lodos procedentes al rango de 5.000 y 25.000 habitantes, con un valor de 7,04%, no teniendo diferencias estadísticamente significativas con el rango de 25.000 a 100.000 habitantes, pero sí con las otras dos clasificaciones, destacando los lodos con más de 100.000 habitantes que tienen el menor valor con un 5,4% de NT. En el caso de fósforo y óxido de fósforo presentes en los lodos podemos apreciar que en el caso del P se encuentran dentro de un rango de un 2% y en el caso del P₂O₅ se encuentra en un rango de 4,5% aproximadamente, aunque no se han observado diferencias estadísticamente significativas para este tipo de clasificación de los lodos. Por otra parte, podemos identificar que el rango con un porcentaje promedio más alto se encuentra en los lodos provenientes de municipios mayores de 100.000 habitantes, con un valor de 2,15% en el caso del P y un valor de 4,93% para el P₂O₅. Los promedios más bajos corresponden a los lodos que proceden de localidades que se encuentran en el rango de [5.000-25.000] habitantes, con un valor de 1,89% para el P y un valor de 4,33% para el P₂O₅. Como podemos observar dentro de los valores promedios, tanto para K como para K₂O, el mayor valor corresponde a los lodos que provienen de

municipios de entre 5.000-25.000 habitantes, con un valor de 0,47 % para K y 0,56 % para K₂O. En cuanto al menor valor promedio, este corresponde a lodos procedentes de municipios mayores de 100.000 habitantes, con un valor de 0,15% para el caso de K y 0,18% para K₂O (Figuras 19 y 20).

Calcio (Ca) y magnesio (Mg)

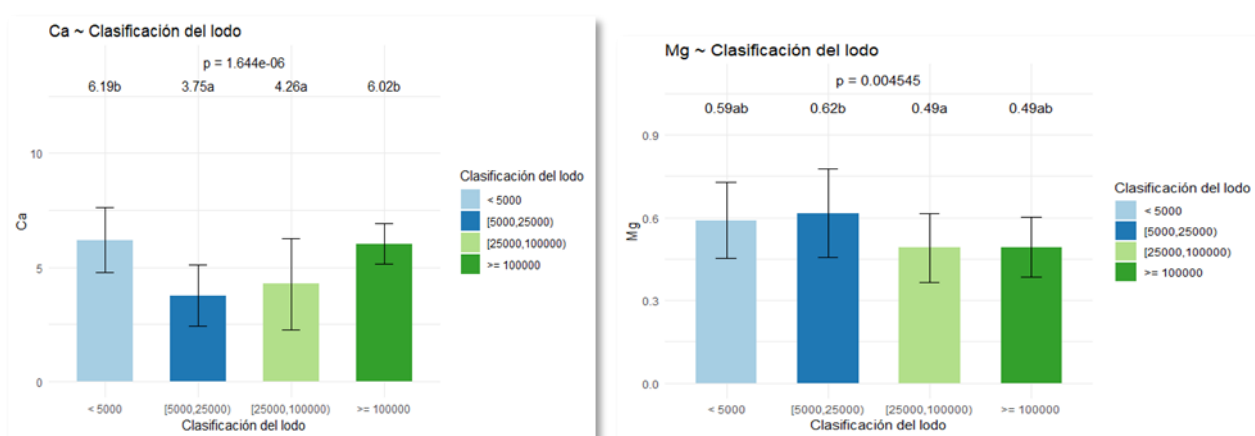


Figura 21. Valores promedio de Ca(%) y Mg (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

En cuanto al calcio, se observa una mayor cantidad promedio para los lodos procedentes de municipios de menos de 5.000 habitantes, con un valor de 6,19%. En cuanto a los lodos con un menor porcentaje promedio se encuentran los que proceden de municipios de entre 5.000 y 25.000 habitantes, con un 3,75%.

El valor promedio de Mg fue más alto para los lodos que proceden de municipios de entre 5.000-25.000 habitantes, con un valor de 0,62 %. El menor valor de Mg corresponde a los lodos que provienen de localidades dentro de los rangos [25.000-100.000] habitantes y los lodos procedentes de municipios de mayores de 100.000 habitantes, con un valor de 0,49%, destacando que ambos rangos cuentan con diferencias estadísticas significativas entre ellos (Figura 21).

Hierro (Fe), Cobre (Cu), Manganeso (Mn) y Zinc (Zn)

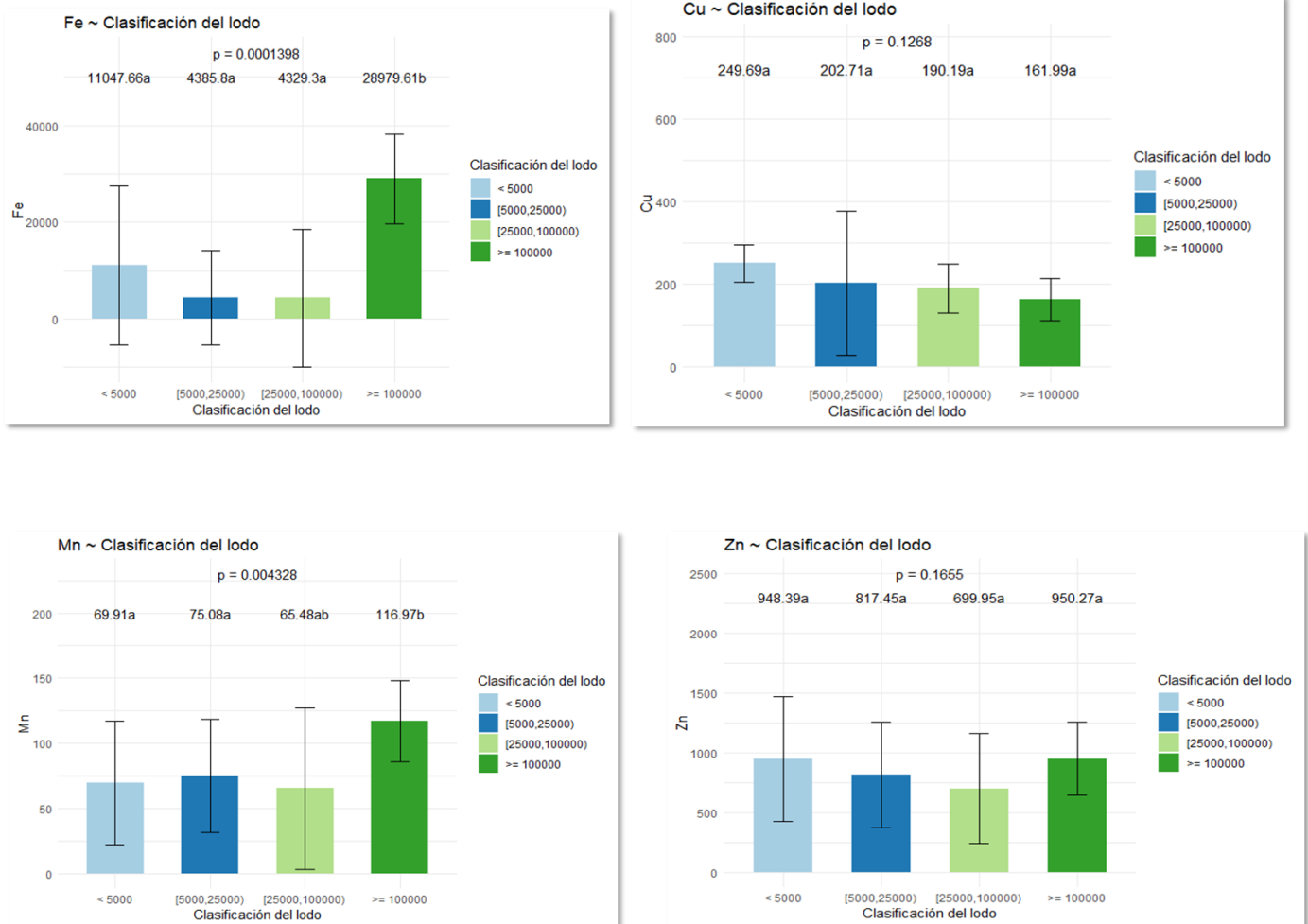


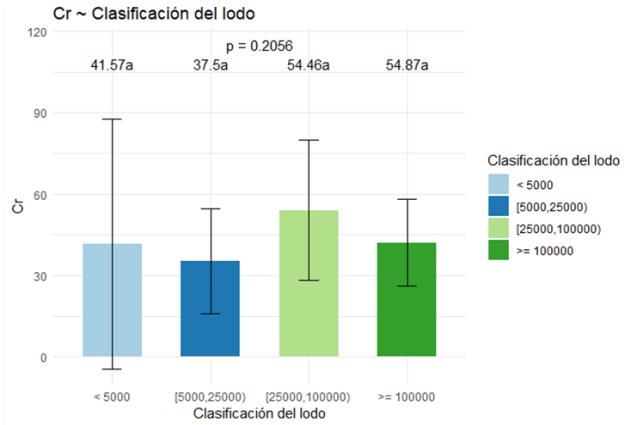
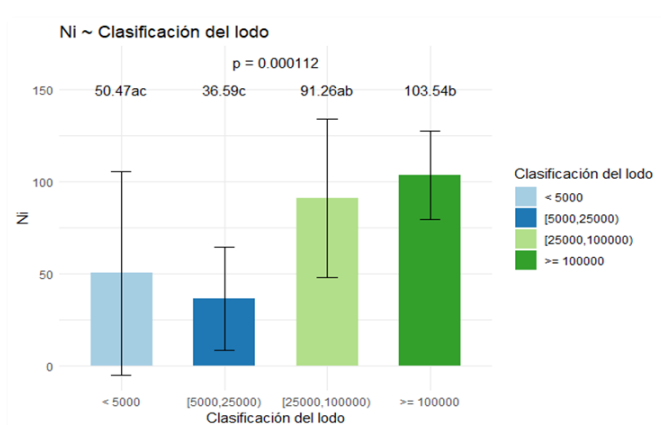
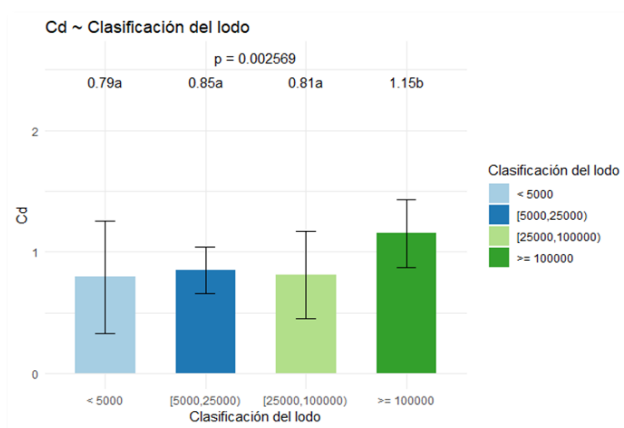
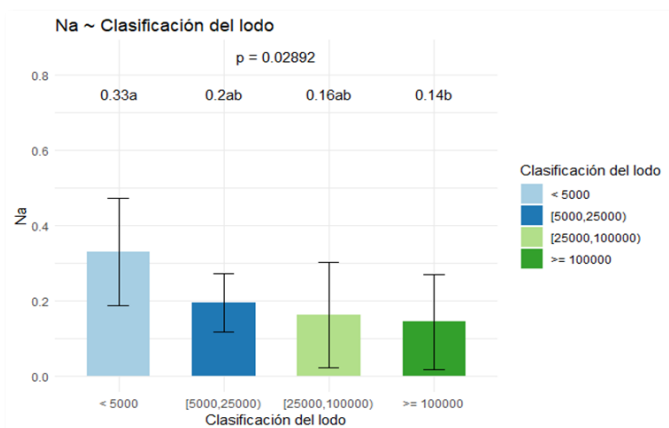
Figura 22. Valores promedio de Fe (mg kg⁻¹), Cu (mg kg⁻¹), Mn (mg kg⁻¹) y Zn (mg kg⁻¹) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

Dentro de los micronutrientes (Zn, Mn y Fe) podemos ver que la tendencia en estos parámetros es similar, ya que el promedio de lodos provenientes de municipios de más de 100.000 habitantes cuenta con mayor concentración, siendo 950,27 mg kg⁻¹ en el caso de Zn, 116,97 mg kg⁻¹ para Mn y 28.979,61 mg kg⁻¹ promedio para el Fe. Los lodos con menor concentración de estos micronutrientes corresponde a los procedentes de

municipios de entre [25.000-100.000] habitantes, con valores de 699,95 mg kg⁻¹ para Zn, 65,48 mg kg⁻¹ para Mn y 4329,3 mg kg⁻¹ promedio en el caso de Fe. En cuanto al cobre (Cu), no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de cobre según la clasificación por cantidad de habitantes, observándose un menor valor promedio para los lodos provenientes de municipios mayores de 100.000 habitantes (161,99 mg kg⁻¹) y un mayor valor promedio (249,69 mg kg⁻¹) para lodos provenientes de municipios menores de 5.000 habitantes (Figura 22).

4.2.2.3 Parámetros Medioambientales

Sodio (Na), Cadmio (Cd), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Plomo (Pb) y Mercurio (Hg)



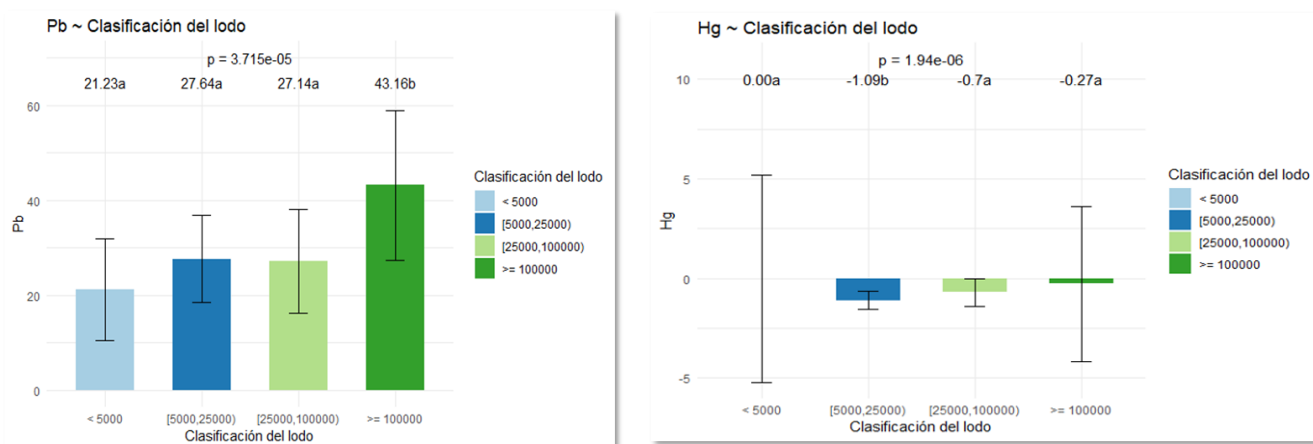


Figura 23. Valores promedio de Na(%), Cd (mg kg⁻¹), Ni (mg kg⁻¹), Cr (mg kg⁻¹), Pb (mg kg⁻¹) y Hg (mg kg⁻¹) de los lodos en función del tamaño de la depuradora

Se observó que el contenido de sodio es mayor para los lodos tratados procedentes de comunidades con menos de 5.000 habitantes, con un valor de un 0,33% y los lodos con menor cantidad de sodio son los procedentes de comunidades mayores a 100.000 habitantes, con un 0,14%. Para el caso de Ni y Cd podemos observar que la presencia de estos metales pesados en el caso de la clasificación en función de cantidad de habitantes tiene una tendencia similar, ya que el promedio de lodos provenientes de localidades de más de 100.000 habitantes cuenta con mayor concentración, siendo 103,54 mg kg⁻¹ en el caso de Ni y 1,15 mg kg⁻¹ de Cd. El rango con menor concentración de estos metales pesados corresponde a [5.000-25.000] habitantes con valores de 36,59 mg kg⁻¹ de Ni y 0,81 mg kg⁻¹ de Cd. Como podemos observar dentro de los valores promedios, para Ni, el mayor valor corresponde a los lodos que proceden de municipios de mayor de 100.000 habitantes, con el valor de 43,16 mg kg⁻¹ de Pb. El rango con menor valor promedio de estos metales pesados corresponde a los lodos provenientes de municipios menores de 5.000 habitantes siendo 21,23 mg kg⁻¹ de Pb. En el caso del Cr cuenta con su mayor concentración en el rango de [25.000-100.000] con un valor de 54,46 mg kg⁻¹ y su menor valor de 37,5 mg kg⁻¹ dentro del rango

[5.000-25.000]. Como podemos observar en el caso del Hg los valores promedios de los lodos clasificados son valores negativos o cero en todos los rangos analizados, esto quiere decir que los lodos no cuentan con presencia de Mercurio (Hg) (Figura 23).

4.3. Estimación de parámetros agronómicos de los lodos mediante NIR

En la Figura 19 podemos observar el espectro NIR obtenido para las muestras de lodos estudiadas.

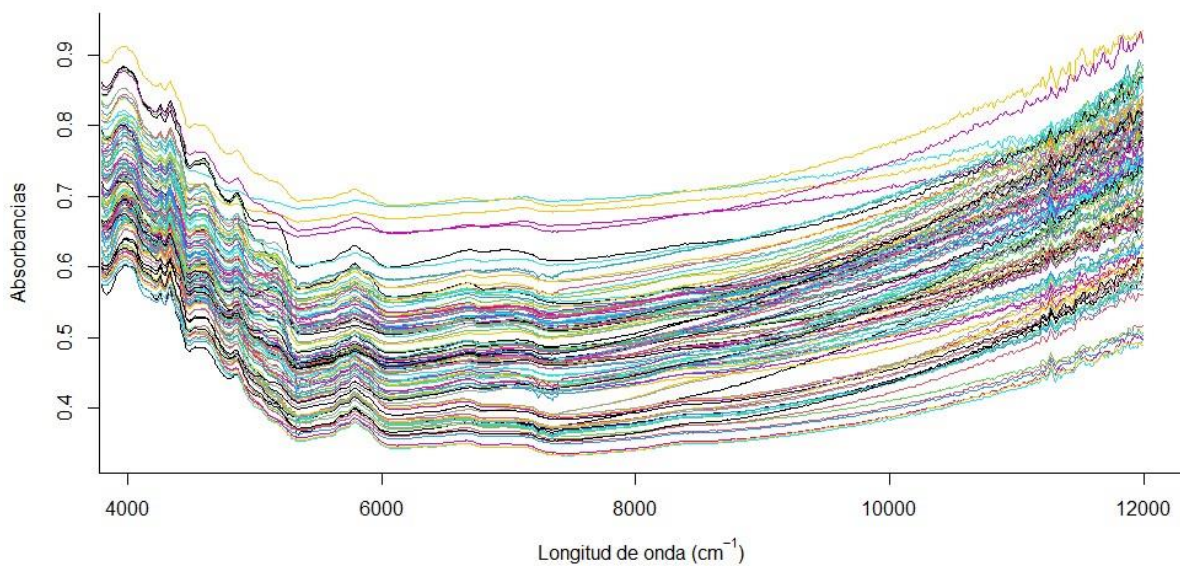


Figura 24. Espectro NIR obtenido a partir de las 40 muestras de lodo de depuradora estudiadas.

Tabla 11. Características de aspectos agronómicos de las muestras de lodo de depuradora utilizadas (N= 40) obtenidas mediante NIRS y mediante análisis químico convencional, y características asociadas a la calidad del ajuste de los modelos estadísticos.

Parámetro	Modelo óptimo	Transf.	NIR			Análisis químico			RMSE	R ²
			Media	Desv. estándar	Mediana	Media	Desv. estándar	Mediana		
			NIR			Análisis químico			Precisión del modelo	
Nitrógeno (N), %	SG2-Lasso	-	6,43	0,86	6,62	6,43	0,90	6,66	0,122	0,981
Fósforo (P), %	SG3-PLS	-	2,44	0,47	2,43	2,44	0,48	2,44	0,067	0,980
Potasio (K), %	SG2-PLS	-	0,39	0,18	0,36	0,39	0,19	0,38	0,034	0,966
Calcio (Ca), %	SG3-Ridge	-	4,88	0,92	4,81	4,88	1,84	4,51	1,179	0,580
Magnesio (Mg), %	SG2-PLS	-	0,55	0,15	0,52	0,55	0,15	0,52	0,042	0,922
Hierro (Fe), g kg⁻¹	SG2-Lasso	log	14173	12907	5859	14767	13822	6457	3558	0,932
Cobre (Cu), mg kg⁻¹	SG3-Lasso	log	217	81	209	225	118	202	53,898	0,787
Manganeso (Mn), mg kg⁻¹	SG2-PLS	-	97	52	74	97	53	75	8,107	0,976
Zinc (Zn), mg kg⁻¹	SNV-Ridge	-	949	326	885	949	447	839	173,56	0,850

* Transf. Hace referencia a la transformación de la variable respuesta del modelo.

La mayoría de los modelos óptimos encontrados (Tabla 11) arrojan un valor para el coeficiente R² superior o igual al 0,8. Esto nos indica que el modelo explica una gran proporción de la variabilidad en los datos observados, lográndose un ajuste óptimo del modelo. Podemos observar un buen ajuste de los modelos SG2-Lasso y SG3-PLS para los parámetros N y P, respectivamente, con un R² para ambos de 0,98, siendo los valores de la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) bajos. El ajuste de estos parámetros mejoró de forma significativa los realizados en el estudio de Gálvez-Sola y col., 2013. Por otra parte, los parámetros con un R² inferior a 0,8 son los siguientes: calcio (0,580), cobre (0,787). Esto significa que hay una proporción significativa de la variabilidad de los datos que no está siendo explicada por el modelo, lo que sugiere que puede haber margen para mejorar el ajuste del modelo o que la variabilidad de los datos es intrínsecamente alta y difícil de modelar completamente. Podemos observar

que los modelos óptimos dentro de los parámetros agronómicos destacan el SG2 y SG3.

Por otra parte, la elección de modelos y señales con preprocesamiento conlleva diferencias importantes en el ajuste. Como se observa en la Figura 20A, la modelización del nitrógeno consigue un aumento de un 25% de la variabilidad explicada entre los distintos modelos estudiados. Esto también se refleja en la Figura 20C con un aumento gradual de la variabilidad de los residuos. Finalmente, dentro de un mismo modelo se pueden apreciar diferencias reseñables en la calidad del ajuste al variar entre los distintos tipos de preprocesamiento (Figura 25)

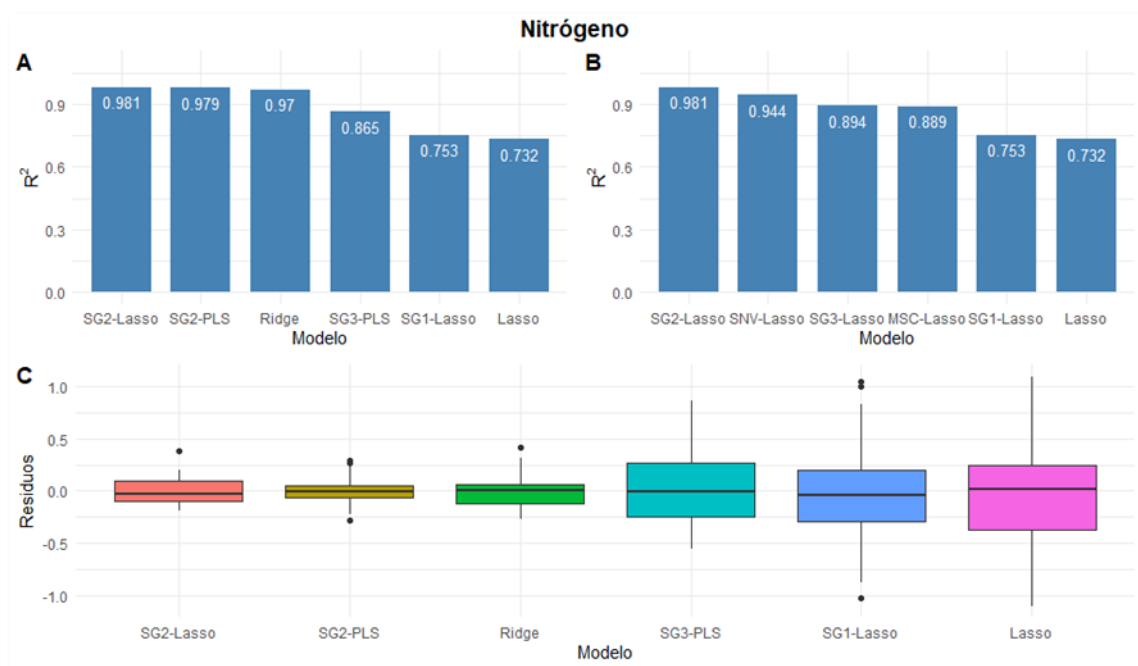


Figura 25. Coeficiente de determinación (R^2) de los mejores y peores modelos empleados en el ajuste del nitrógeno (A). Comparación entre los ajustes con las señales preprocesadas en la modelización Lasso (B). Comparativa de la distribución de los residuos de los mejores y peores modelos (C).

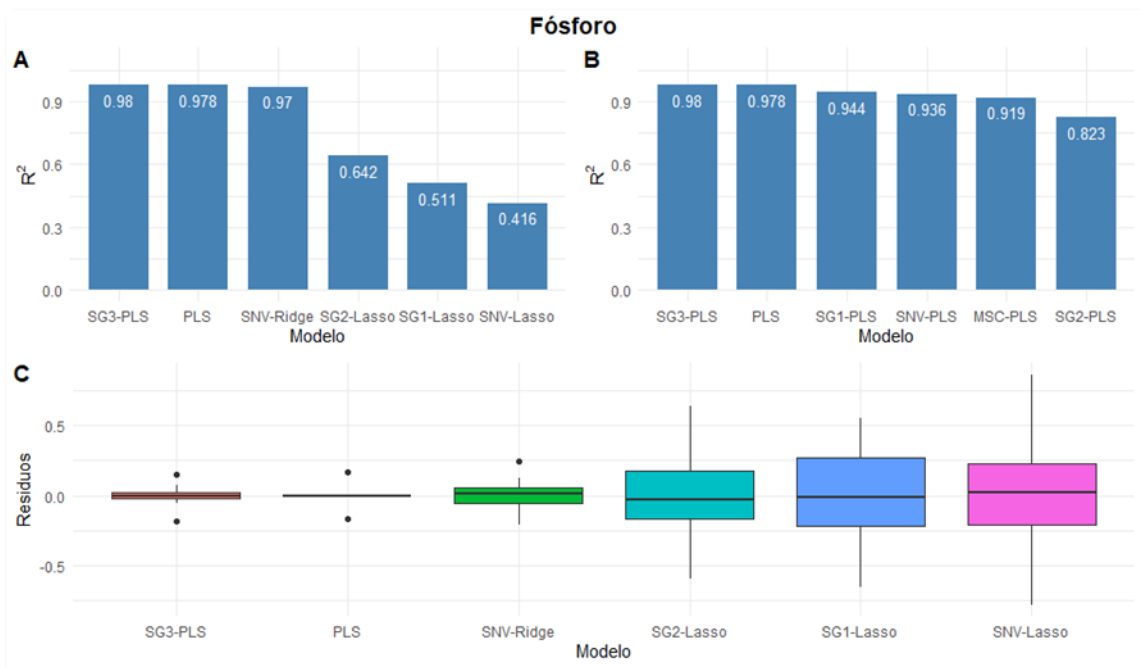


Figura 26. Coeficiente de determinación (R^2) de los mejores y peores modelos empleados en el ajuste del fósforo (A). Comparación entre los ajustes con las señales preprocesadas en la modelización PLS (B). Comparativa de la distribución de los residuos de los mejores y peores modelos (C).

En el caso de la modelización del fósforo podemos apreciar que la variabilidad entre los modelos estudiados aumenta considerablemente (Figura 26), a diferencia de la modelización de nitrógeno el fósforo presenta un ajuste óptimo mediante el modelo PLS como podemos apreciar en la Figura 21B, siendo SG3-PLS el mejor ajuste aplicable ($R^2=0,98$), destacando que el modelo PLS un ajuste con un valor muy cercano a este ($R^2=0,978$). Esto también lo podemos apreciar en la Figura 21C, siendo la variabilidad de los residuos menor en dichos modelos.

4.4. Estimación de parámetros medioambientales de los lodos mediante NIR

Tabla 12. Características de aspectos medioambientales de las muestras de lodo de depuradora utilizadas (N= 40) obtenidas mediante NIRS y mediante análisis químico convencional, y características asociadas a la calidad del ajuste de los modelos estadísticos.

Parámetro	Modelo óptimo	Transf. [*]	Desv. estándar			Desv. estándar			RMSE	R ²
			Media	Mediana	Media	Mediana	Mediana			
			NIR			Análisis químico			Precisión del modelo	
Sodio (Na), %	SG1-PLS	-	0,23	0,11	0,20	0,23	0,13	0,18	0,058	0,782
Cadmio (Cd), mg kg ⁻¹	SG1-Ridge	log	0,90	0,24	0,85	0,91	0,30	0,85	0,105	0,870
Niquel (Ni), mg kg ⁻¹	SNV-Lasso	-	69	37	51	69	42	44	13,275	0,896
Cromo (Cr), mg kg ⁻¹	SG3-Ridge	log	47,2	23,1	42,3	48,3	26,7	41,6	6,494	0,939
Plomo (Pb), mg kg ⁻¹	SG3-PLS	-	28,5	6,2	28,6	28,5	11,0	27,8	8,963	0,315

Dentro de los modelos óptimos encontrados para parámetros medioambientales (Tabla 12) 3 de 5 parámetros arrojan un valor para el coeficiente R² superior al 0,8, destacando el correspondiente al Cr, con 0,94, siendo el modelo óptimo el SG3-Ridge. Dentro de los parámetros que no tienen un R² superior a 0,8 se encuentran: el sodio (Na) con un 0,782 y el plomo (Pb) con un 0,315. En cuanto a los modelos óptimos dentro de los parámetros medioambientales se destaca el SG3. Estos resultados mejoraron de forma significativa los obtenidos por Gálvez-Sola y col., 2013, aun cuando hay que tener en cuenta que resulta difícil obtener una buena estimación en el ajuste con esta técnica en el caso de los metales pesados.

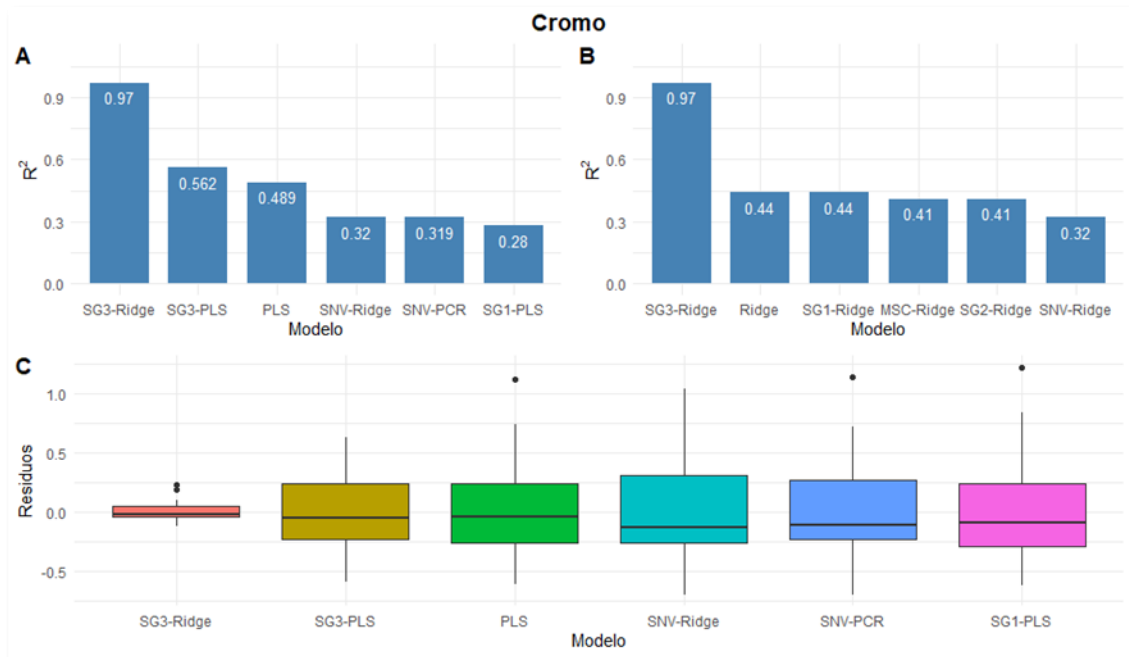


Figura 27. Coeficiente de determinación (R^2) de los mejores y peores modelos empleados en el ajuste del cromo (A). Comparación entre los ajustes con las señales preprocesadas en la modelización Ridge (B). Comparativa de la distribución de los residuos de los mejores y peores modelos (C).

Como podemos apreciar en el caso del cromo, a diferencia del nitrógeno y fósforo, solo un modelo aplica óptimamente siendo este el Ridge. Como podemos apreciar en las Figuras 23A y 23B el modelo SG3-Ridge es el único modelo con un buen ajuste ($R^2=0,97$). Esto se correlaciona con la Figura 23C, siendo la distribución de los residuos menor para este modelo.

4.5. Propuesta de modelos optimizados de estimación

Los resultados obtenidos reflejan un valor en el coeficiente R^2 inferior a 0,8 en los siguientes parámetros: calcio (0,580), sodio (0,782), cobre (0,787) y plomo (0,315). No se consiguió un buen ajuste en los casos del Ca y Na utilizando los modelos SG3-Ridge y SG1-Lasso, respectivamente. Los resultados de calibración y validación en los casos del Cu y del plomo no fueron buenos con los modelos SG3-Lasso y SG3-PLS, respectivamente.

Los modelos SG2-Lasso y SG3-PLS proporcionan un buen ajuste para los parámetros de tipo agronómico N y P, mientras que los modelos óptimos para ajustar parámetros medioambientales serían el SG1-Ridge, el SNV-Lasso y, sobre todo, el SG3-Ridge, con un R^2 para el cromo de 0,94. En general, dentro de los modelos que destacan por su mejor precisión son **SG2-PLS y SG3-PLS**, ya que su R^2 se encuentra superior a 0,9 dentro de los modelos que se aplicaron.

La capacidad de estimación de los modelos desarrollados mejora de forma muy significativa gracias al uso de IA los obtenidos por Gálvez-Sola y col., (2013, 2015) y especialmente para parámetros tradicionalmente mal estimados vía NIR como metales pesados y algunos macronutrientes.

5. CONCLUSIONES

El estudio estadístico realizado dentro de las agrupaciones, tanto por tipo de tratamiento como por tipología de los lodos, permite tomar decisiones para realizar procesos más eficientes, ya que se tiene una correlación entre tamaño y densidad de la planta con el tipo de tratamiento realizado, contrastando los parámetros.

Los resultados obtenidos agrupando los lodos por tipo de tratamiento muestran que:

- Los lodos con menor salinidad y mayor cantidad de materia orgánica, nitrógeno y amonio corresponden a los tratados mediante digestión aerobia.
- Los lodos con un mayor contenido en fósforo y micronutrientes corresponden a los tratados mediante digestión anaerobia, aunque estos también tienen los contenidos más elevados en metales pesados.
- No existen diferencias significativas entre tratamientos en el contenido de sodio.

Los resultados obtenidos agrupando los lodos por tamaño de depuradora muestran que:

- Los lodos con menor salinidad corresponden a los que proceden de plantas de depuración más pequeñas (las que sirven a <5000 habitantes).
- Los lodos que proceden de depuradoras que sirven a población entre 5000-25000 habitantes son los de mayor contenido en materia orgánica, nitrógeno y potasio.
- Los lodos de mayor contenido en nitratos y amonio corresponden a los procedentes de plantas de depuración que sirven a 25000-100000 habitantes.
- Los contenidos mayores en fósforo, micronutrientes y la mayoría de los metales pesados corresponden a los lodos procedentes de depuradoras que sirven a más de 100000 habitantes, así como los de menor contenido en sodio.

Por otra parte, se ha demostrado que las señales NIR son de gran utilidad en la predicción de los principales nutrientes, contenido de materia orgánica y metales pesados en lodos de depuradora y especialmente el uso de IA permite mejorar significativamente la capacidad de estimación, contribuyendo a la mejora en la gestión agronómica de los lodos. Sin embargo, es esencial considerar y comparar los resultados de distintas alternativas en la modelización, ya que estos pueden ofrecer diferencias considerables en la calidad del ajuste. Como pudimos observar, las mejores modelizaciones corresponden a modelos PLS aplicados a alguna de las señales preprocesadas, seguido por el modelo SG2 con correlaciones muy cercanas al óptimo. Por tanto, hemos podido concluir que los modelos que destacaron por su mejor precisión son **SG2-PLS y SG3-PLS**. Cabe destacar que para Cobre, Plomo y Calcio las correlaciones dentro de las mejores modelizaciones no respondieron. Esto nos deja un rango de investigación en modelos con mejores correlaciones para metales pesados en el caso de los lodos de depuradora.

6. REFERENCIAS

Anuario de Estadística, 2013. Disponible en la página web: <http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/publicaciones/anuario-de-estadistica/2013>.

B.O.E. núm. 142, de 14 de junio de 2013. Orden AAA/1072/2013, de 7 de junio, sobre utilización de lodos de depuración en el sector agrario

B.O.E. núm. 170, de 14 de julio de 2010. Real Decreto 865/2010, de 2 de julio, sobre sustratos de cultivo.

Blázquez, M.A. 2003. Capítulo XV. Los residuos agrícolas y de origen animal. En: Los residuos urbanos y asimilables. Conserjería de medio ambiente. Junta de Andalucía.

Blázquez, M.A. 2003. Capítulo XV. Los residuos agrícolas y de origen animal. En: Los residuos urbanos y asimilables. Conserjería de medio ambiente. Junta de Andalucía.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.

EPSAR-GVA. 2014. La aplicación de lodos en agricultura en la Comunidad Valenciana. 1ª Jornada sobre el aprovechamiento de recursos disponibles en una EDAR aplicación de lodos y aguas regeneradas en agricultura valencia, 19 – 21 de febrero de 2014.

Evaluación Ambiental Estratégica de la revisión y Actualización del Plan Integral de Residuos de la Comunitat Valenciana 2009. Documento Consultivo. Dirección General para el Cambio Climático. Julio 2009

Galvez-Sola, L., García-Sánchez, F., Pérez-Pérez, J.G., Gimeno, V., Navarro, J.M., Moral, R., Martínez-Nicolás, J.J., Nieves, M. (2015). Rapid estimation of nutritional elements on citrus leaves by near infrared reflectance spectroscopy (2015) *Frontiers in Plant Science*, 6 (JULY), art. no. 571, 8 p.

Galvez-Sola, L., Morales, J., Mayoral, A.M., Paredes, C., Bustamante, M.A., Marhuenda-Egea, F.C., Barber, J.X., Moral, R. (2013) Estimation of parameters in sewage sludge by near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) using several regression tools. *Talanta*, 110, pp. 81-88.

Golub, Gene H. Christian Hansen, Per. O'Leary, Dianne P. (1999). Tikhonov Regularization and Total Least Square. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*. 21(1), 185-194.

Höskuldsson, A. (1988). PLS regression methods. *Journal of chemometrics*, 2(1), 2011-2028.

Jolliffe, Ian T. (1982). A note on the use of principal components in regression. *Journal of the Royal Statistical Society*, 31(3), 300-303.

Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. 2001. "Trace elements in solids and plants". Third Edition. CRC Press.

MAGRAMA, 2009. Caracterización de los lodos de depuradora generados en España. Disponible en la página web: https://www.miteco.gob.es/content/dam/mitesco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/lodos_depuradoras_tcm30-185077.pdf

Murcia Navarro, F. J. 2013. Lodos de depuradora: una visión integral para su posible aplicación a suelos desde una perspectiva agrícola. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.

Orden de 6 de agosto de 2018 por la que se regula la utilización de lodos tratados de depuradora en el sector agrario.

Stephen A.M. and Cummings J.H. The microbial contribution to human faecal mass. *J. Med. Microbiol.* 1980;13(1):45-56.

Tibshirani, R. (1996). Regression Shrinkage and Selection via the Lasso. *Journal of the Royal Statistical Society*, 58(1), 267-288.

Zhang, W. Chamara Kasun, L.C. Wang, Q.J. Zheng, Y. Lin, Z.A. (2022). A review of machine learning for Near-Infrared Spectroscopy. *Sensors*, 22(24), 9764.

7. ANEXOS

7.1 Índice de tablas

Tabla 1. Evolución de la producción de lodos de depuración, desglosada por Comunidades Autónomas.....	13
Tabla 2. Valores límite sobre metales pesados en el entorno suelo-lodo.....	17
Tabla 3. Señales de absorbancia en el infrarrojo cercano correspondientes a los principales grupos químicos en la materia orgánica.....	24
Tabla 4. Resultados de calibraciones con NIRS obtenidos por diferentes autores.....	27
Tabla 5. Tipología de los lodos estudiados.....	34
Tabla 6. Caudal de lodos tratados y población servida.....	37
Tabla 7. Características fisicoquímicas y químicas de los lodos estudiados.....	41
Tabla 8. Características agronómicas de los lodos estudiados.....	42
Tabla 9. Características medioambientales de los lodos estudiados.....	44
Tabla 10. Valores promedio y rango de variación de los parámetros analizados.....	45
Tabla 11. Características de aspectos agronómicos de las muestras de lodo de depuradora utilizadas	67
Tabla 12. Características de aspectos medioambientales de las muestras de lodo de depuradora utilizadas.	71

7.2 Índice de figuras

Figura 1. Evolución de la producción de lodos en España.....	13
Figura 2. Composición de los lodos de depuradora.....	18
Figura 3. Espectros NIRS de propanol, metanol y etanol, así como la mezcla todos ellos.....	23
Figura 4. Espectros de muestras de composts	25
Figura 5. El espectro electromagnético	26
Figura 6. Valores promedio de pH y CE en función del tratamiento del lodo.....	46
Figura 7. Valores promedio de densidad (kg L^{-1}) y humedad en función del tratamiento del lodo.....	47
Figura 8. Valores promedio de MOT (%) y carbono orgánico total (%) en función del tratamiento del lodo.....	48
Figura 9. Valores promedio de NO_3 (mg kg^{-1}) y NH_4 (g kg^{-1}) en función del tratamiento del lodo.....	49
Figura 10. Valores promedio de NT (%), P (%) y K (%) en función del tratamiento del lodo.....	50
Figura 11. Valores promedio de P_2O_5 (%) y K_2O (%) en función del tratamiento del lodo.....	51
Figura 12. Valores promedio de Ca (%) y Mg (%) en función del tratamiento del lodo.....	52
Figura 13. Valores promedio de Fe (mg kg^{-1}), Cu(mg kg^{-1}), Mn (mg kg^{-1}) y Zn (mg kg^{-1}) en función del tratamiento del lodo.....	53
Figura 14. Valores promedio de Na(%), Cd (mg kg^{-1}), Ni (mg kg^{-1}), Cr (mg kg^{-1}), Pb (mg kg^{-1}) y Hg (mg kg^{-1}) en función del tratamiento del lodo.....	54
Figura 15. Valores promedio de pH y CE (dS m^{-1}) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	56
Figura 16. Valores promedio de densidad (kg L^{-1}) y humedad (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	57
Figura 17. Valores promedio de MOT (%) y COT (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	58
Figura 18. Valores promedio de NO_3^- (mg kg^{-1}) y NH_4 (g kg^{-1}) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	59

Figura 19. Valores promedio de NT (%), P (%) y K (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	60
Figura 20. Valores promedio de K ₂ O (%) y P ₂ O ₅ (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora	61
Figura 21. Valores promedio de Ca(%) y Mg (%) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	62
Figura 22. Valores promedio de Fe (mg kg ⁻¹), Cu (mg kg ⁻¹), Mn (mg kg ⁻¹) y Zn (mg kg ⁻¹) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	63
Figura 23. Valores promedio de Na(%), Cd (mg kg ⁻¹), Ni (mg kg ⁻¹), Cr (mg kg ⁻¹), Pb (mg kg ⁻¹) y Hg (mg kg ⁻¹) de los lodos en función del tamaño de la depuradora.....	64
Figura 24. Espectro NIR obtenido a partir de las 40 muestras de lodo de depuradora estudiadas.....	66
Figura 25. Coeficiente de determinación (R ²) de los mejores y peores modelos empleados en el ajuste del nitrógeno.....	68
Figura 26. Coeficiente de determinación (R ²) de los mejores y peores modelos empleados en el ajuste del fósforo.....	69
Figura 27. Coeficiente de determinación (R ²) de los mejores y peores modelos empleados en el ajuste del cromo	71