

Trabajo Fin de Máster

Máster en Ingeniería Electrónica Robótica y
Automática

Monitorización de la calidad del agua: estudio,
calibración y validación del dispositivo Smart
Water a bordo de un ASV

Autor: Alicia Roldán Revuelta

Tutor: Sergio Toral Marín

Tutor: Daniel Gutiérrez Reina

Dpto. de Ingeniería Electrónica
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023



Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Electrónica, Robótica y Automática

Monitorización de la calidad del agua: estudio, calibración y validación del dispositivo Smart Water a bordo de un ASV

Autor:

Alicia Roldán Revuelta

Tutor:

Sergio Toral Marín

Catedrático

Tutor:

Daniel Gutiérrez Reina

Profesor titular

Dpto. Ingeniería Electrónica
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2023

Trabajo Fin de Máster: Monitorización de la calidad del agua: estudio, calibración y validación del dispositivo Smart Water a bordo de un ASV

Autor: Alicia Roldán Revuelta

Tutor: Sergio Toral Marín, Daniel
Gutiérrez Reina

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Sevilla, 2023

AGRADECIMIENTOS

Aprovecho este pequeño espacio para agradecer a quienes me han acompañado en este proceso de aprendizaje y crecimiento.

En primer lugar, agradecer a mi familia y pareja el apoyo que siempre me han brindado, y en especial desde que en ese año tan extraño como fue el 2020 empezara a formar parte de este proyecto que para mí ha sido tan especial.

También agradecer a Sergio Toral y Daniel Gutiérrez, quienes además de tutorizar este proyecto, me han acompañado durante los dos años en los que he estado trabajando como parte del equipo investigador, dándome la oportunidad de conocer más de cerca el mundo de la investigación en la ingeniería electrónica.

Gracias.

Alicia Roldán Revuelta
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Sevilla, 2023

RESUMEN

Durante el desarrollo de este proyecto se han descrito las diferentes fases de las que se compone el proceso de monitorización de la calidad agua, poniendo el foco desde la búsqueda de información y conceptos específicos que esclarecen las propiedades y parámetros a tener en cuenta, conocer el funcionamiento de los sensores que forman parte de este proceso, hasta el estudio de cómo interpretar los resultados obtenidos para llegar a conclusiones realistas sobre las características y excelencia del agua.

En primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica del significado de calidad de agua, así como de los requisitos y parámetros a tener en cuenta para hablar de dicho concepto y hacer posible una calificación certera.

A continuación, se ha hecho un análisis del dispositivo seleccionado para el proceso de monitorización. En este caso, se trata de la unidad Smart Water de Libelium, compuesto por cinco sensores y los cuales serán objeto de un exhaustivo estudio y análisis de su comportamiento interno, además de comentar el proceso de calibración y validación de estos.

Por último, se ha llevado a cabo un análisis real de agua donde se comparan los valores obtenidos experimentalmente con resultados de estudios oficiales previos tomados como referencias.

ABSTRACT

During the development of this project, the different phases of the water quality monitoring process have been described, focusing on the search for information and specific concepts that clarify the properties and parameters to be taken into account, the operation of the sensors that form part of this process, and the study of how to interpret the results obtained to reach realistic conclusions on the characteristics and excellence of the water.

Firstly, a bibliographic search was carried out on the meaning of water quality, as well as the requirements and parameters to be taken into account in order to talk about this concept and make an accurate qualification possible.

Next, an analysis was made of the device selected for the monitoring process. In this case, it is the Libelium Smart Water unit, made up of five sensors, which will be the subject of an exhaustive study and analysis of their internal behaviour, as well as commenting on their calibration and validation process.

Finally, a real water analysis has been carried out where the values obtained experimentally are compared with the results of previous official studies taken as references.

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Índice	xii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvi
Notación	iii
1 Introducción	1
2 Objetivos del proyecto	4
3 Estado del Arte	5
3.1 Vehículo autónomo de superficie (ASV)	5
3.2 El agua como recurso y bien	7
3.3 Clasificación de las aguas	7
3.3.1 Aguas superficiales, aguas continentales, aguas subterráneas	7
3.3.2 Aguas eutróficas y aguas oligotróficas	8
3.4 Concepto de calidad del agua	9
3.4.1 Parámetros físicos	11
3.4.2 Parámetros químicos	11
3.4.3 Parámetros biológicos	13
3.4.4 Tecnologías en sensores de agua	13
4 Dispositivo de monitorización y sistemas de sensores	14
4.1 Smart Water Plug&Sense!	14
4.1.1 Smart Water. Especificaciones Hardware	17
4.1.2 Smart Water: Especificaciones Software	18
4.1.3 Smart Water: Especificaciones de comunicación	18
4.1.4 Posición del Smart Water en el vehículo ASV	19
4.2 Sensores	20
4.2.1 Sensor de Conductividad	20
4.2.1.1 Mediciones	21

4.2.1.2	Sensor conductividad del dispositivo Smart Water de Libelium	22
4.2.1.3	Proceso de calibración	23
4.2.1.5	Código interno del Smart Water para el sensor de conductividad	24
4.2.1.6	Mantenimiento	25
4.2.2	Sensor de Oxígeno Disuelto (DO)	26
4.2.2.1	Descripción de los sensores de Oxígeno Disuelto	27
4.2.2.2	Sensor DO del dispositivo Smart Water de Libelium	28
4.2.2.3	Proceso de calibración	28
4.2.2.4	Proceso de validación	30
4.2.2.5	Mantenimiento	30
4.2.2.6	Código interno del Smart Water para el sensor DO	32
4.2.3	Sensor de ORP	33
4.2.3.1	Potencial REDOX	33
4.2.3.2	Descripción de los sensores de ORP	35
4.2.3.3	Sensor ORP del dispositivo Smart Water de Libelium	35
4.2.3.4	Proceso de calibración	36
4.2.3.5	Proceso de validación	36
4.2.3.6	Mantenimiento	37
4.2.4	Sensor de pH	37
4.2.4.1	Descripción de los sensores de pH	37
4.2.4.2	Sensor pH del dispositivo Smart Water de Libelium	39
4.2.4.3	Proceso de calibración	40
4.2.4.4	Proceso de validación	40
4.2.4.5	Mantenimiento	41
4.2.5	Sensor de Temperatura	41
4.3	Conexión entre Smart Water y el ASV	42
5	Realización de Pruebas	43
5.1	EMASESA. Valores referenciales	43
5.2	Pruebas y estudio de resultados	43
5.2.1	Análisis de agua superficial de un lago artificial	44
5.2.2	Análisis de agua de la red de abastecimiento	54
5.2.2.1	Resultados	55
5.2.3	Comparativa de ambos resultados	65
6	Conclusiones	66
7	Apéndice	68
7.1	Sensores de iones	68
7.2	Smart Water Ions de Libelium	69

Monitorización de la calidad del agua: estudio, calibración y validación del dispositivo Smart Water a bordo de un ASV	14
7.2.1 Sensor de nitrato del dispositivo Smart Water Ions de Libelium	69
7.2.1.1 Proceso de calibración	70
7.2.1.2 Mantenimiento	71
7.2.2 Sensor de Amonio del dispositivo Smart Water Ions de Libelium	71
7.2.2.1 Proceso de calibración	72
7.2.2.2 Mantenimiento	73
7.3 Sondass multiparamétricas	73
8 Bibliografía	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de la calidad del agua según los valores de ICG	10
Tabla 2. Asignación de los terminales de cada tipo de sensor	16
Tabla 3. Valores típicos de conductividad según la clasificación de las aguas más comunes.....	22
Tabla 4. Niveles de oxígeno según el porcentaje de saturación	26
Tabla 5. Relación de la concentración de DO según la temperatura.....	27
Tabla 6. Datos de los puntos obtenidos según los puntos de análisis.....	50
Tabla 7. Comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores medidos.....	51
Tabla 8. Comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores medidos.....	51
Tabla 9. Comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores medidos.....	52
Tabla 10. Comparación de valores	53
Tabla 11. Valores de temperatura.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Objetivos de Desarrollo sostenible [1].....	3
Figura 2. ASV Lizbeth	5
Figura 3. Catabot ASV	6
Figura 4. Vista de alzado y planta del ASV del proyecto junto a sus dimensiones	6
Figura 5. Características de calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable (Directiva 75/440).....	10
Figura 6. Dispositivo Smart Water Plu&Sense!.....	15
Figura 7. Dimensiones del dispositivo Smart Water.....	15
Figura 8. Frontal del dispositivo Smart Water.....	15
Figura 9. Vista posterior del dispositivo Smart Water	16
Figura 10. Vista laterales del equipo Smart Water.....	16
Figura 11. Terminales de conexión del Smart Water.....	16
Figura 12. Ejemplo identificativo de un sensor	17
Figura 13. Placa electrónica del dispositivo Smart Water	17
Figura 14. IDE Waspnote	18
Figura 15. Opciones de comunicación	18
Figura 16. Posición estimada y final del Smart Water en el ASV	19
Figura 17. Vista frontal del ASV y posición de los sensores.....	19
Figura 18. Separación de cargas entre electrodos del sensor.....	21
Figura 19. Separación con alta concentración de carga entre electrodos del sensor	21
Figura 20. Sensor EC de Libelium	22
Figura 21. Código de calibración.....	24
Figura 22. Código del sensor de conductividad con eliminación de líneas	24
Figura 23. Líneas de código para el sensor EC.....	25
Figura 24. Sensor DO de Libelium	28
Figura 25. Vista de la reacción en el interior del sensor. Estructura interna del sensor (ánodo, cátodo y membrana).....	29
Figura 26. Esquema del sensor	29
Figura 27. Retirada de la membrana del sensor.....	31
Figura 28. Extracción del electrolito usando la jeringuilla	31
Figura 29. Inyección del electrolito.....	31

Figura 30. Código interno del Smart Water del sensor DO.....	32
Figura 31. Representación del proceso REDOX.....	33
Figura 32. Relación conductividad y tiempo de eliminación de bacterias.....	34
Figura 33. Relación voltaje frente a pH	34
Figura 34. Sensor ORP de Libelium	36
Figura 35. Escala de pH	37
Figura 36. Esquema simple de los electrodos.....	37
Figura 37. Muestras de los electrodos	38
Figura 38. Disociación de cargas.....	38
Figura 39. Relación entre la $[H^+]$ y la tensión eléctrica para $pH < 7$	38
Figura 40. Relación entre $[H^+]$ y la tensión para $pH = 7$	39
Figura 41. Relación entre $[H^+]$ y la tensión para $pH > 7$	39
Figura 42. Sensor pH de Libelium	39
Figura 43. Sensor de temperatura y características pt1000.....	42
Figura 44. Detalle de la conexión del Smart Water con el ASV	42
Figura 45. Lago de la Vida y los puntos iniciales de análisis	44
Figura 46. Modelo estimado del parámetro EC en el ASV_2 y el ASV_1	45
Figura 47. Muestras obtenidas con ambos vehículos	46
Figura 48. Modelo estimado del parámetro pH en el ASV_2 y el ASV_1	46
Figura 49. Muestras obtenidas con ambos vehículos.....	47
Figura 50. Modelo estimado del parámetro ORP en el ASV_2 y el ASV_1	47
Figura 51. Muestras obtenidas con ambos vehículos	48
Figura 52. Modelo estimado del parámetro DO en el ASV_2 y el ASV_1	48
Figura 53. Muestras obtenidas con ambos vehículos.....	49
Figura 54. Modelo estimado del parámetro de temperatura en el ASV_2 y el ASV_1.....	49
Figura 55. Muestras obtenidas con ambos vehículos.....	50
Figura 56. Representación del modelo estimado del parámetro EC y la incertidumbre.....	51
Figura 57. Representación del modelo estimado del parámetro de pH y su incertidumbre	51
Figura 58. Representación del modelo estimado ORP y la incertidumbre medida	52
Figura 59. Representación del modelo estimado del parámetro DO y su incertidumbre	52
Figura 60. Representación del modelo estimado de la temperatura y la incertidumbre	53
Figura 61. Informe de EMASESA	56
Figura 62. Mediciones de EC y temperatura del ASV_1	56
Figura 63. Mediciones de EC y temperatura del ASV_2	57
Figura 64. Mediciones de EC y temperatura del ASV_3	57
Figura 65. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo	58
Figura 66. Mediciones de pH y temperatura del ASV_1.....	58

Figura 67. Mediciones de pH y temperatura del ASV_2.....	59
Figura 68. Mediciones de pH y temperatura del ASV_3.....	59
Figura 69. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo	60
Figura 70. Resultado ORP según valores de pH y temperatura para el ASV_1	60
Figura 71. Resultado ORP según valores de pH y temperatura para el ASV_2	61
Figura 72. Resultado ORP según valores de pH y temperatura para el ASV_3	61
Figura 73. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo	62
Figura 74. Resultado DO según valor temperatura para el ASV_2	62
Figura 75. Resultado DO según valor temperatura para el ASV_3	63
Figura 76. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo	63
Figura 77. Medición de la temperatura en el ASV_1.....	64
Figura 78. Medición de la temperatura en el ASV_2.....	64
Figura 79. Medición de la temperatura en el ASV_3.....	64
Figura 80. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo	65
Figura 81. Ejemplo de sistema de medición de los sensores de iones (ISE)	68
Figura 82. Sensor de nitrato	70
Figura 83. Sensor y referencia junto a sus respectivos retenedores	70
Figura 84. Sensor amonio y referencia junto a sus retenedores.....	72
Figura 85. Sonda multiparamétrica Manta+	74
Figura 86. Posibles configuraciones del modelo Manta+	74

NOTACIÓN

Ag	Plata
AgCl	Cloruro de Plata
DO	Oxígeno disuelto
e ⁻	Electrón
EC	Conductividad Eléctrica
IDE	Entorno de Desarrollo Integrado
KCl	Cloruro Potásico
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
ORP/ReDox	Proceso de Oxidación Reducción
ppm	Parte por millón

1 INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Fin de Master es el resultado de dos años de trabajo e investigación sobre la aplicabilidad de un ASV (Autonomous Surface Vehicle) en aplicaciones medioambientales. Un proyecto desarrollado en colaboración entre la Universidad de Sevilla y la Universidad de Loyola (Dos Hermanas, Sevilla) y que gracias a la financiación de los Fondos Europeos (FEDER) y de la Junta de Andalucía se ha podido desarrollar en el periodo establecido, comprendido entre septiembre de 2020 y agosto de 2022. En el cual han podido desarrollar su labor de investigación en el área de la ingeniería un pequeño grupo de investigadores, entre los que se encuentra la autora del este proyecto, Alicia Roldán Revuelta.

El desarrollo de este proyecto de investigación surge de la necesidad de crear un sistema que mejore la rapidez en el diagnóstico de la calidad del agua, dotando autonomía y eficiencia al proceso para así disponer de un plan de acción específico frente a condiciones mejorables o desfavorables.

El hecho de tener una monitorización constante de la calidad del agua, además de ser una medida preventiva ante la contaminación y la reducción de la misma, ayuda a tener un plan de actuación anticipativo del cómo proceder ante un vertido o catástrofe que afecte a la calidad del agua.

Actualmente España lleva a cabo los programas de control de las aguas superficiales en las estaciones de muestreo, que se definen como lugares geográficos específicos en donde se toman muestras de masas de agua que son analizadas y evaluadas para determinar el estado de las mismas. Además, se estipula que cada masa de agua esté monitorizada de manera exclusiva por una sola estación [1], [2]. Estos programas de control se realizan con una instrumentación específica como son sensores capaces de hacer mediciones de parámetros físicos, químicos y biológicos.

Una de las ventajas que presenta el uso de los vehículos autónomos de superficie frente a las estaciones fijas, es la no exclusividad ante una masa de agua determinada, entendiendo como tal, que los ASV al ser fácilmente transportables, tienen utilidad en lagos, ríos o agua marina, pudiendo realizar análisis tanto en movimiento como en posición fija, siendo capaces de llegar a puntos de muestreo que quizás en una estación fija no sea posible por las limitaciones que se presenten. Y además también pueden tener integrados sensores específicos, como los de medición de pH, procesos Redox o conductividad eléctrica entre otros, obteniendo resultados fiables.

Sin embargo, no todos los sensores son aptos para medir en movimiento, ya que hay dispositivos que presentan mayor inestabilidad en sus medidas con la formación de burbujas, llegando incluso a mostrar resultados erróneos, por lo que el uso de los mismos es de más utilidad en las estaciones fijas. Este hecho motiva la búsqueda de nuevas tecnologías en sensores diseñados para esta labor, capaces de operar en situaciones adversas. Asimismo, cada vez son más numerosos los sensores diseñados para que además de mantener su funcionalidad química, se adapten a las nuevas exigencias tecnológicas como es la conectividad continua. Gracias a la integración del Internet de las Cosas (IoT) se puede controlar y acceder en todo momento a la base de datos alojada en la nube y poder tener un control más exhaustivo del agua.

Lejos de ser un proyecto conceptual, se han realizado pruebas reales, como las acontecidas en aguas españolas, más concretamente en el Mar Menor en la Región de Murcia. Desde hace años este enclave natural está sufriendo una creciente pérdida en su vida acuática, afectando con especial dureza a los peces, pues cada vez es mayor la cuantía de estos animales que aparecen muertos en la superficie del agua. Un hecho que cuestiona tanto el estado como la calidad del agua.

La función del ASV en el control de la calidad del agua, también ha tenido repercusión internacional, es el caso de la monitorización del lago Ypacaraí (San Bernardino, Paraguay) [3].

Debido a su ubicación e industrialización de la zona, el lago Ypacaraí experimenta de forma localizada y recurrente un aumento en las concentraciones de nutrientes inorgánicos como el nitrógeno y el fósforo que impacta de manera negativa en la calidad del agua fomentando su eutrofización [4], principal desencadenante del crecimiento de las cianobacterias o algas verdes-azules [3], [5],[6]. Es por ello que el control sobre el lago debe ser continuo, examinando todas las zonas posibles. Esto se hace imposible con una estación fija pues solo se limita a analizar puntos estáticos, De ahí la importancia de poder contar con uno o varios Vehículos Autónomos de Superficie, ya que de esta manera se tiene la oportunidad de acceder a diferentes puntos de ubicación del agua e incluso tomar muestras a distinta profundidad.

Por otro lado, los ASV hacen posible el acceso a lugares que por sus condiciones geográficas son dificultosas. Y además, en los casos donde se puedan producir vertidos de alta toxicidad, los ASV pueden estar en contacto directo con el agua afectada sin sufrir efectos, salvando a las personas de la exposición a las sustancias vertidas.

Con el uso de un vehículo de estas características, se puede conseguir datos en tiempo real, fiables y accesibles al instante y para todas las personas que quieran interesarse por el estado de sus aguas, siendo posible al uso del IoT.

Las principales características que se persiguen en un ASV son:

- Capacidad de monitorizar en tiempo real, y depositar en la nube transmitirse de manera inmediata las medidas, gracias a la conectividad de la que dispone el vehículo.
- Capacidad de ser flexible, ante la posibilidad de formar parte de una flota y aumentar el número de sensores o sus funcionalidades.
- Capacidad de ser colaborativo en caso de formar parte de un conjunto de más ASV.

Por otro lado se contemplan llevar a cabo misiones y patrullajes. El primero se consigue con el seguimiento y supervisión mediante la obtención de modelos según las variables físico-químicas de las aguas. El segundo consta de la supervisión y control para tener controlado en tiempo real los parámetros de medición y poder tener un mapa hídrico con sus condiciones particulares.

Para concluir, mencionar que la monitorización del agua mediante el uso de ASV, puede ser una acción complementaria a las monitorizaciones realizadas en estaciones fijas, ya que como se ha mencionado, y como se verán en apartados posteriores, hay sensores que dan un mejor resultado cuando se encuentran en reposo, evitando así medidas erróneas. Por otro lado, mantener la autonomía del vehículo las 24 horas del día es una acción complicada aunque no imposible.

El impulso que ha supuesto la utilización de vehículos autónomos capaces de desplazarse por la superficie acuática, crea una alternativa a los trabajos que se llevan a cabo del tratamiento del agua en las estaciones fijas, dando la posibilidad de analizar aguas en distintas ubicaciones y a distancias variables.

Tanto en la etapa del diseño del proyecto como en su desarrollo, se han tenido presente la aplicación de aquellos ODS [7] relacionados con el agua y el medio ambiente, que son:



Figura 1. Objetivos de Desarrollo sostenible [7]

- 6. Agua limpia y saneamiento: la protección y el restablecimiento de los ecosistemas relacionados con el agua, como humedales, ríos, los acuíferos y lagos. Se pretende además cumplir el objetivo para el año 2030 de la mejora de la calidad del agua reduciendo los niveles de contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, así como reduciendo el porcentaje de aguas residuales sin tratar y fomentar el reciclado y la reutilización sin riesgos.
- 12. Producción y consumo responsables: gestión ecológica de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, reduciendo notablemente su liberación a la atmósfera, los recursos hídricos y al suelo, para evitar o disminuir tanto como sea posible daños en la salud humana y el medio ambiente
- 14. Vida submarina: prevenir y reducir los niveles de la contaminación marina (desechos marinos y la polución por nutrientes). Por otro lado, se fija el objetivo de minimizar y abordar los efectos de la acidificación de los océanos, incluso mediante una mayor cooperación científica a todos los niveles.

2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

“Cuanto más alto coloque el hombre su meta, tanto más crecerá.”
Friedrich Schiller

El objetivo de este trabajo es el estudio y la comprensión del funcionamiento a nivel electroquímico de los sensores que forman parte del dispositivo Smart Water Plug&Sense de Libelium, así como el proceso de calibración de cada uno de ellos que garantice la conservación de los mismos y asegure un resultado coherente y fiable.

Por otro lado, para validar el proceso anterior y ver que los sensores son competitivos frente a otros productos de similares características que ofrece el mercado, se realiza una serie de mediciones o monitorizaciones reales sobre la calidad del agua tomando muestras tanto del agua perteneciente a la red de distribución, como de agua de un lago urbano. Para ello, se necesita tener conocimientos previos de aquellos parámetros físico-químicos que no deben sobrepasar valores umbrales, y sobre los cuales poner el foco de atención para la determinación de un agua de buena calidad o contaminada.

Los resultados logrados para este proyecto serán comparados con el informe que la empresa sevillana EMASESA publica mensualmente en la web oficial, accesible a los usuarios que deseen esa información. En este caso el informe consultado es de junio de 2022, fecha en la cual se realizó la monitorización en cuestión.

3 ESTADO DEL ARTE

“Si hay magia en este planeta, está contenida en el agua”

Loran Eisely

Este capítulo asume el propósito de contextualizar los conocimientos fundamentales e importantes tratados a lo largo del presente proyecto, como es la introducción al término ASV, el significado de calidad del agua, establecer los requisitos que se deben cumplir, e incluso tener en cuenta los tipos de aguas existentes y ver cómo otros estudios han servido de referencia para dar una solución ante la problemática cada vez más preocupante de la contaminación de los recursos hídricos.

3.1 Vehículo autónomo de superficie (ASV)

Un vehículo autónomo de superficie o más conocido como ASV por sus siglas en inglés (Autonomous Surface Vehicle) es un vehículo no tripulado formado por sistemas autónomos de control. Creado para múltiples usos como la monitorización de la calidad ambiental de las aguas en ríos, lagos y mares, en tareas de vigilancia, o incluso puede servir de base móvil para otros vehículos de las mismas características [4].

Recientemente este tipo de vehículo se encuentra en auge, y aunque cada vez más se pueden encontrar empresas dedicadas a su comercialización, el mayor desarrollo que han tenido es dentro de entornos de investigaciones científicas. Es el caso del ASV *Lizbeth* (Figura 2), un vehículo diseñado y fabricado para el estudio de la amenaza que supone la presencia de Cianobacterias en los recursos hídricos. La estructura es la de un catamarán de pequeñas dimensiones, el cual tiene capacidad suficiente para tomar muestras a una profundidad comprendida entre los cero y los cien metros, y cuya navegación autónoma es posible gracias a la instalación de un dispositivo GPS [5]



Figura 2. ASV *Lizbeth*

Otro ejemplo es el proyecto *Catabot* (Figura 3), una embarcación pequeña con sensores enfocada al estudio hidrográfico. Entre las características más destacadas de *Catabot*, es que es un vehículo robusto, transportable y modular, de pequeña dimensiones y con una autonomía de operación tanto en aguas dulces como en aguas marítimas que oscila entre dos y cuatro horas según la función que esté realizando [6].

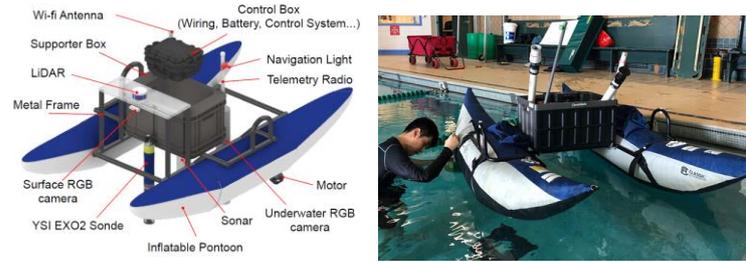


Figura 3. Catabot ASV

El vehículo con el que se trabaja en este proyecto guarda similitudes con los dos anteriores, ya que se trabaja con una embarcación con estructura de catamarán de pequeñas dimensiones (Figura 4), con la finalidad de poder ser utilizado en la monitorización de la calidad de aguas dulces mediante la implantación de unos sensores específicos para ello, estudiando los parámetros físico – químicos que la caracterizan y analizando las consecuencias de resultados no favorables. Para su propulsión y giros cuenta con un motor de pequeña potencia en cada casco. Cuenta, además, con un sistema de navegación autónoma, comunicación WiFi y sistema de posicionamiento (uso de estación base y GPS).



Figura 4. Vista de alzado y planta del ASV del proyecto junto a sus dimensiones

En la fase inicial del proyecto, sólo se trabaja con un único ASV, sin embargo, la aspiración del mismo es poder realizar la monitorización del agua con una pequeña flota de estos vehículos. De modo que, a medida que se ha ido desarrollando el proyecto, el número de ASV aumentó de una unidad a tres unidades, enumerando cada una de ellas como ASV_1 al vehículo adquirido inicialmente, y ASV_2 y ASV_3 a las dos embarcaciones posteriores.

3.2 El agua como recurso y bien

Este apartado, se centra en poner en conocimiento conceptos de gran importancia que ayudan a poner en contexto la comprensión sobre la clasificación del agua según las propiedades que está presente (rica, media o pobre) y según la ubicación de las masas de agua (superficie o subterráneas), además de saber un poco más sobre este elemento.

El agua es el elemento más abundante en la superficie terrestre, estando presente en el 70% de la misma, y el mayoritario en todos los organismos vivos. Molecularmente, el agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Sus principales características pasan por ser un líquido que puede estar presente en los tres estados conocidos (sólido, líquido y gaseoso), es transparente, incoloro, inodoro e insípido en su estado puro [7], [8]. Su fórmula química es H₂O.

Químicamente, la molécula de agua tiene una estructura no lineal que, junto a la distribución de sus átomos y el alto valor de electronegatividad del oxígeno, hace que sea posible la generación de un dipolo, el cual es el que determina la polaridad del agua. Esta característica hace que el agua tenga una buena conductividad eléctrica [8].

3.3 Clasificación de las aguas

Diversos estudios de los recursos hidrográficos a lo largo de la historia han hecho que se puedan establecer una clasificación definida y detallada de los tipos de agua existentes.

3.3.1 Aguas superficiales, aguas continentales, aguas subterráneas

Las aguas superficiales continentales son aquellas que presentan un estado de quietud o aquellas que presentan corrientes en la superficie del suelo. Se trata de aguas que fluyen por la superficie de las tierras emergidas y que, generalmente, proceden de las precipitaciones de cada cuenca.

Hay distinciones de dos tipos:

- aguas lóxicas o corrientes: son masas de agua que siempre se mueven en la misma dirección como es el caso de los ríos, manantiales, riachuelos, arroyos y ramblas.
- aguas lénticas: son aguas interiores quietas o estancadas como es el caso de los lagos, lagunas, charcas, humedales y pantanos.

Se define como masa de agua superficial, una parte diferenciada y significativa de agua superficial como es el caso de un lago, un embalse, una corriente, río o parte de una corriente del mismo, unas aguas de transición o un tramo de aguas costeras.

Las masas de agua superficiales pueden clasificarse como artificiales o muy modificadas cuando se cumplen algunos de los criterios tales como cambios significativos en las características hidromorfológicas, o cuando los beneficios derivados de las características artificiales o modificadas de la masa de agua no puedan alcanzarse razonablemente.

La clasificación de masas de agua es:

- ríos: son aquellas masas de agua continental que en su mayor parte fluyen sobre la superficie del suelo, aunque también pueden fluir bajo tierra en alguna parte de su curso.
- lagos: masas de agua superficiales quietas.
- aguas de transición: son las masas de agua superficial localizadas en las proximidades de la desembocadura de los ríos, con características parcialmente salinas.
- aguas costeras: son aguas superficiales con características salinas.
- masas de agua artificial: masa de agua superficial creada por la actividad humana como puede ser el caso de los embalses.

- Masas de agua muy modificadas: son aquellas masas de agua que con alteraciones en sus parámetros físicos debido a las consecuencias la actividad humana, experimentando cambios sustanciales en su naturaleza.

La existencia de la posible clasificación de las masas de agua superficiales en distintos tipos, permite una correcta identificación de las condiciones biológicas de referencia para el sistema de clasificación del estado ecológico [9].

Por otro lado, están también las aguas subterráneas. Son aguas dulces situadas a nivel superficial en la corteza terrestre. Este tipo de agua tiene un papel fundamental en la actividad humana y en el mantenimiento de los ecosistemas. Se localizan en los acuíferos, unos emplazamientos en donde el agua se mantiene a temperatura constante [10].

3.3.2 Aguas eutróficas y aguas oligotróficas

Una de las principales causas de la contaminación del agua es el factor humano y las actividades generadas, entre la que se encuentra la actividad agrícola. En la agricultura es imprescindible aportar nutrientes al terreno para fomentar y facilitar el crecimiento de las plantas, lo cual requiere del uso de fertilizantes o abonos.

La contaminación más común es la generada por el nitrato que llega a las aguas por filtración o escorrentía. El nitrato en una sal presente en los fertilizantes, y su uso sin control o en exceso conlleva un peligro para el medio ambiente ya que el nutriente sobrante puede contaminar las aguas, sean superficiales o subterráneas. De modo que, para evitar la contaminación de las aguas por nitratos, se precisa emplear buenas prácticas agrarias.

La presencia de nitratos puede llegar a producir contaminación, que va en detrimento del medio acuático y de la salud humana, siendo el efecto más importante el proceso de eutrofización

Eutrofización de las aguas superficiales: las aguas eutróficas son aquellas que contienen un exceso de nutrientes con elementos como el nitrógeno y el fósforo. La presencia de ambos en grandes concentraciones provoca un crecimiento acelerado de fitoplancton, así como otras especies de flora acuática causando trastornos en el equilibrio del ecosistema acuático. En ocasiones este crecimiento tiene lugar bruscamente, lo que puede ser invasivo y manifestarse en forma de floraciones, proliferaciones o *bloom*. Además de la alteración del ecosistema, las proliferaciones originan efectos negativos a la calidad del agua. Esto hace que puedan aparecer y dominar especies como las cianobacterias que libera toxinas al agua disminuyendo su calidad y contaminándola [11].

También cabe la posibilidad de encontrarse con aguas oligotróficas. Se trata de masas de agua relativamente someras, o bien de la zona litoral con muy baja concentración de sales al agua.

3.4 Concepto de calidad del agua

La definición de calidad del agua sirve para informar sobre el carácter cualitativo del recurso hídrico, pudiendo llegar a ser un concepto complejo, con diversos matices e interpretaciones según se haga desde un punto de vista funcional o ambiental.

- Punto de vista funcional: la calidad del agua se define como la capacidad intrínseca que tiene el agua para responder a los usos que se podrían obtener de ella.
- Punto de vista ambiental (Directiva Marco de las Aguas): se define la calidad del agua como aquellas condiciones que deben darse en el sistema hídrico para que éste conserve un ecosistema equilibrado y cumpla unos determinados objetivos de calidad, también llamada calidad ecológica. Igualmente, y bajo este punto de vista, se puede definir como el conjunto de características físicas, químicas y microbiológicas que la definen.

La calidad de las aguas no siempre permanece igual, ya que pueden verse alteradas bien por factores propios al ciclo hidrológico o ciclo del agua, o bien por factores externos. En este último caso se habla de contaminación. Ante esta situación, la gestión de todo recurso hídrico, debe estar enfocada a la prevención, el control y la resolución de las consecuencias tan negativas que se derivan de esta acción [12].

En España, la calidad de las aguas continentales y en términos generales, no es satisfactoria en su totalidad, y aunque parezcan factores independientes, la irregularidad climatológica afecta a que los vertidos, tanto urbanos como industriales, tengan una influencia más negativa sobre la calidad final del agua. Aunque a pesar de todo, se van mejorando las condiciones en las que los vertidos urbanos son desechados, gracias a la puesta en marcha y el desarrollo del Plan Nacional de Saneamiento y Depuración (PNSD) que consigue que cada vez un mayor número de habitantes esté conectado a sistemas de depuración. En cuanto a los vertidos industriales, la situación es más preocupante, ya que aun un elevado porcentaje de los vertidos directos no cuentan con autorización y otros están en fase de regulación.

Otro tipo de contaminación existente es la llamada contaminación difusa, que es la procedente de las acciones agrícolas, que vienen dadas por el uso de fertilizantes y plaguicidas. Estos pueden causar graves daños en la eutrofización de los embalses así como contaminar las aguas subterráneas [12].

A continuación, se hace una introducción a cuáles son los indicadores más comunes a la hora de tomar medidas, y los criterios de clasificación de la calidad, entre otros factores.

- Índice de Calidad General (ICG): es el índice que desde 1980 mide en España la calidad o el grado de contaminación de las aguas superficiales. Matemáticamente se expresa de la siguiente forma:

$$ICG = \sum_{i=1}^n q_i * p_i$$

donde, n es el número de parámetros que intervienen; q_i es la función que transforma el valor observado en la muestra del parámetro i en un nivel de calidad que varía entre 0 (nivel pésimo) y 100 (nivel óptimo); p_i es la ponderación correspondiente al parámetro i -ésimo, de forma que la suma de todas las ponderaciones sea la unidad con la finalidad de que el índice de calidad oscile entre 0 y 100.

El número y tipo de parámetros varía en los diferentes índices existentes. En España se utiliza el ICG que considera 23 parámetros catalogados como básicos (9 que siempre se consideran en el cálculo del índice) y complementarios (un total de 14 que sólo intervienen en su cálculo cuando el valor de $q_i < 60$).

En función del valor obtenido, las aguas se pueden agrupar en cinco categorías como se recoge en la tabla 1.

Intervalos ICG	Calidad
100-85	Excelente
85-75	Buena
75 - 65	Regular
65 – 50	Deficiente
<50	Mala

Tabla 1. Clasificación de la calidad del agua según los valores de ICG

Como se cita en [12], la Directivas 75/440, 79/869 y 98/83, se establecen unos criterios de aptitud para considerar que el agua es apta para el consumo humano sin dar lugar a riesgos en la salud. Dentro de ese criterio se establecen los límites cuantitativos (Figura 5) para los parámetros físicos, químicos y biológicos, los cuales serán definidos en los apartados 3.4.1, 3.4.2 3.4.3 respectivamente.

Parámetro	Unidad	Tipo A1	Tipo A2	Tipo A3
pH	-----	(6,5-8,5)	(5,5-9)	5,5-9)
Color	mg/Escala Pt	20 (10) (o)	100 (50) (o)	200 (50) (o)
Sólidos en suspensión	mg/l	(25)	---	---
Temperatura	°C	25 (22) (o)	25 (22) (o)	25 (22) (o)
Conductividad a 20° C	MS/cm	(1.000)	(1.000)	(1.000)
Olor	factor de dilución	(3)	(10)	(20)
Nitratos	mg/l NO ₃	50 (25) (o)	50 (o)	50 (o)
Fluoruros	mg/l F	1,5 (0,7/1)	(0,7/1,7)	(0,7/1,7)
Hierro disuelto	mg/l Fe	0,3 (0,1)	2 (1)	(1)
Manganeso	mg/l Mn	(0,05)	(0,1)	(1)
Cobre	mg/l Cu	0,05 (0,02) (o)	(0,05)	(1)
Zinc	mg/l Zn	3 (0,5)	5 (1)	5 (1)
Boro	mg/l B	(1)	(1)	(1)
Arsénico	mg/l As	0,05 (0,01)	0,05	0,1 (0,05)
Cadmio	mg/l Cd	0,005 (0,001)	0,005 (0,001)	0,005 (0,001)
Cromo total	mg/l Cr	0,05	0,05	0,05
Plomo	mg/l Pb	0,05	0,05	0,05
Selenio	mg/l Se	0,01	0,01	0,01
Mercurio	mg/l Hg	0,001 (0,0005)	0,001 (0,0005)	0,001 (0,0005)
Bario	mg/l Ba	0,01	1	1
Cianuro	mg/l CN	0,05	0,05	0,05
Sulfatos	mg/l SO ₄	250 (150)	250 (150) (o)	250 (150) (o)
Cloruros	mg/l Cl	(200)	(200)	(200)
Detergentes	mg/l (laurilsulfato)	(0,2)	(0,2)	(0,5)
Fosfatos	mg/l P ₂ O ₅	(0,4)	(0,7)	(0,7)
Fenoles	C ₆ H ₅ OH	0,001	0,005 (0,001)	0,1 (0,01)
Hidrocarburos disueltos o emulsionados (tras extracción en éter de petróleo)	mg/l	0,05	0,2	1
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	mg/l	0,0002	0,0002	0,001
Plaquicidas totales	mg/l	0,001	0,0025	0,005
DQO	mg/l O ₂	---	---	(30)
Oxígeno disuelto	% satur.	(70)	(50)	(30)
DBO ₅	mg/l O ₂	(3)	(5)	(7)
Nitrógeno Kjeldahl	mg/l N	(1)	(2)	(3)
Amoniaco	mg/l NH ₄	(0,5)	1,5 (1)	4 (2) (o)
Sustancias extraíbles con cloroformo	mg/l SEC	(0,1)	(0,2)	(0,5)
Coliformes totales 37°C	/100 ml	(50)	(5.000)	(50.000)
Coliformes fecales	/100 ml	(20)	(2.000)	(20.000)
Estreptococos fecales	/100 ml	(20)	(1.000)	(10.000)
Salmonellas	----	Ausente en 5.000 ml	Ausente en 1.000 ml	----

Figura 5. Características de calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable (Directiva 75/440)

3.4.1 Parámetros físicos

Los parámetros físicos son aquellos que pueden medirse cualitativamente, definiendo aquellas características del agua que tienen relación con los sentidos de la vista, del tacto, gusto y olfato. Algunos de los parámetros físicos más destacados se listan a continuación.

- Conductividad: es una medida que estudia la capacidad de una solución para transportar la corriente eléctrica. Además permite conocer la concentración de especies iónicas presentes en el agua. Se mide en Siemens por metro [S/m]. Para que haya conductividad eléctrica (EC) en el agua, esta debe estar ionizada, y permitir así el movimiento de redes de iones cargados. ya que si lo que se analiza es agua pura, el valor de la conductividad será nula al no haber presencia de iones [13].
- En el agua pura, nunca se da este fenómeno debido a la ausencia de iones, por lo que aquella que tiene presencia de sales u otras sustancias que permitan el movimiento de redes de iones cargados.
- Temperatura: este parámetro es muy importante tanto en aguas residuales y en masas de agua receptora, a causa de los efectos sobre la solubilidad del oxígeno y, consecuentemente, se ven afectadas las velocidades en el metabolismo, difusión y reacciones químicas y bioquímicas.
- Turbidez: es una medida de la dispersión de la luz por el agua resultado de la presencia de microorganismos en el agua. La materia en suspensión puede indicar una variabilidad en la calidad del agua y sugerir la presencia de sustancias orgánicas o inorgánicas como arena o fango. Es considerado un factor ambiental negativo para las aguas que presenten plantas acuáticas, ya que puede afectar a la fotosíntesis y la producción de fitoplancton.
- Sólidos en suspensión: presencia de sustancias que no decantan de forma natural y quedan en suspensión en el agua

3.4.2 Parámetros químicos

Los parámetros químicos son aquellas sustancias químicas orgánicas o inorgánicas que pueden estar presentes en el agua. Estos compuestos químicos pueden darse de forma natural por el intercambio de materia con el medio, o pueden ser causa de la contaminación. Algunos de los principales parámetros químicos son los que se listan a continuación.

- Cloro residual y cloruros: el cloro residual es el que queda presente tras la desinfección del agua. Existen dos tipos de cloro residual, el libre y el combinado. Solamente el primero garantiza una desinfección satisfactoria. Según el Real Decreto 140/2003 establece como límite aceptable para aguas de consumo humano una concentración de 1,0 mg/L.

La concentración de cloruro suele ser muy baja, en cambio, en las aguas residuales pueden llegar a valores más elevados por la presencia de agentes contaminantes. Según el Real Decreto 140/2003, el límite máximo permitido de iones de cloruro en el agua potable es de 250 mg/L [14].

- Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO): parámetro de medición de la cantidad de materia que es susceptible a ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra de líquido, y se utiliza para determinar su grado de contaminación. Esta medida es aplicable al estudio de aguas superficiales continentales (ríos, lagos, acuíferos, etc.), aguas residuales o cualquier agua con posibilidad de contener una cantidad considerable de materia orgánica, pero no aplicable a las aguas potables, debido al pequeño valor que se llegaría a obtener [15].

- Demanda Química de Oxígeno (DQO): se define como la demanda o cantidad de oxígeno consumida por una sustancia orgánica o inorgánica presente en el agua. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno. Las unidades de este parámetro se expresan en mg/l O₂. Este parámetro es útil para medir los contaminantes en las aguas naturales y residuales, y puesta en práctica en la industria química, centrales eléctricas y plantas potabilizadoras entre otras.
- Nitritos y nitratos: el nitrito es un intermedio inestable formado durante la conversión de algunos derivados del amoníaco en nitrato. En agua potable, su presencia en concentraciones elevadas conlleva consecuencias negativas para la salud humana, teniendo especial efecto en los bebés. Según el Real Decreto 140/2003 la del nitrato no debe exceder los 0,5 mg/L en la red de distribución.

El nitrato es la forma oxidada más estable de nitrógeno. Su presencia en el agua es consecuencia de la descomposición de la materia orgánica y de la fijación del nitrógeno de la atmósfera. Como en el caso anterior, la presencia de nitratos en el agua potable puede ser muy perjudicial para la salud, ya que se puede reducir a nitrito. Sin embargo para las aguas de lagos y estanques, la presencia de concentración de nitritos es un indicativo sobre el grado de eutrofización del agua, ya que facilita la reproducción de plantas acuáticas debido a un exceso de nutrientes. Según el Real Decreto 140/2003 la el nitrato no debe exceder los 50 mg/L en agua potable [14]

- Oxígeno Disuelto (DO): la presencia de oxígeno es un medidor fundamental para determinar el grado de contaminación del agua. Cuanto mayor sea la concentración de oxígeno, mejor es la calidad del agua. Aunque su concentración es dependiente de la temperatura del agua y su salinidad. Según el Real Decreto 140/2003 la oxidabilidad del agua no debe superar los 5,0 mg de O₂/L [14].
- pH: considerado como el parámetro químico más importante y expresado como un logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno. Esta medida establece cuán ácida o alcalina es el agua. El agua pura tiene un pH neutro (pH7) a 25°C. Sin embargo, el agua apta para el consumo no llega a tener esa neutralidad, teniéndola que ajustar con procesos químicos. En cuanto al agua superficial, para que sea posible la presencia de vida acuática, el pH debe estar comprendida entre 5 y 9, ya que fuera de este rango las proteínas se desnaturalizan y no hace posible que la vida en el agua.
- Potencial Reducción Oxidación (ORP): es una medida de la actividad de los electrones, relacionado con el pH y el contenido de oxígeno. En los medios acuáticos puede distinguirse la acción reductora y oxidativa observando el sedimento del agua, donde la zona oxidativa puede presentar color amarillo y un potencial mayor a 200mV, color gris en la zona de discontinuidad redox con potencial entre 0 y 200mV y la zona presenta potencial negativo.

3.4.3 Parámetros biológicos

Cuando se habla de mediciones de parámetros biológicos, se hace referencia a la posible presencia de microorganismos patógenos (bacterias, virus, etc) que pueden poner en riesgo la salud pública. Estos microorganismos suelen llegar a las aguas a través de los residuos urbanos y otros desechos orgánicos, y algunos ejemplos son: la salmonella, los enterovirus o la bacteria E.coli.

3.4.4 Tecnologías en sensores de agua

Como se ha visto en los apartados anteriores, determinar la calidad del agua es un proceso complejo que depende de muchos parámetros diferentes entre sí, lo que hace necesario la utilización de equipos específicos, bien definidos y fiables que puedan diferenciar y hacer frente a las múltiples variantes de las que depende el buen estado de las aguas.

Para ello, ha sido indispensable la unión tanto de los conocimientos en el campo químico, como los del campo tecnológico, de manera que se han podido desarrollar múltiples sensores cada vez más avanzados y asequibles en el mercado. Buena cuenta de ello es la gran variedad de empresas que ofrecen estos productos. Un factor también muy importante es que cada vez más son los sensores o estaciones de mediciones que no son exclusivos para puntos estáticos, como pueden ser plantas potabilizadoras, si no que existe la posibilidad de adquirir sensores móviles aptos para realizar un estudio dinámico, en varios puntos de la superficie del agua.

4 DISPOSITIVO DE MONITORIZACIÓN Y SISTEMAS DE SENSORES

Este apartado está dedicado a la descripción en detalle del dispositivo seleccionado para este proyecto, que es el Smart Water Plug&Sense! de Libelium, así como también la descripción de los sensores compatibles con el mismo.

Libelium es una empresa tecnológica española fundada en 2006 en Zaragoza, con fuerte presencia internacional y con una larga trayectoria. Dedicada al diseño y fabricación de productos tecnológicos orientados y basados en la tecnología denominada IoT (por sus siglas en inglés *Internet of Things*) da la posibilidad de crear soluciones novedosas y sostenibles a través de sus redes de sensores en diversos campos, construyendo entornos inteligentes en ciudades, industrias y e incluso en el sector agrícola [16] [17].

4.1 Smart Water Plug&Sense!

Antes de la comercialización de la gama Plug&Sense! en el año 2012, la empresa lanzó el *Waspnote*. Un producto considerado como una plataforma versátil, con capacidad de crear redes de sensores y cuyas características técnicas más destacadas era la posibilidad de albergar 120 sensores integrados en ocho placas diferentes, tener un consumo ultra bajo ($7\mu\text{A}$), y contar con un variado protocolo de comunicación para largo alcance (4G, LoRa, Sigfox, etc.), medio alcance (ZigBee3, WiFi, etc) y corto alcance (Bluetooth 2.1). Además, de incluir un microcontrolador ATmega1281 [18].

Plug&Sense! es la versión encapsulada del *Waspnote*. Es fácilmente configurable y su instalación es sencilla. Físicamente se presenta con una carcasa impermeable y robusta, con varios terminales en donde se pueden conectar desde un simple conector USB, hasta un panel solar de pequeñas dimensiones. Aunque es una gama que abarca varios modelos con diversos usos, la finalidad de este proyecto hace que la elección adecuada sea el modelo Smart Water PRO.

El Smart Water (Figura 6) es un dispositivo diseñado para facilitar la monitorización de los parámetros más relevantes para el estudio de la calidad del agua [19]. Como se mencionó anteriormente, es un equipo cuya electrónica va en el interior de una carcasa cuadrada de policarbonato robusta e impermeable (IP65), con un índice de protección de impacto IK08, cumpliendo así con la normativa DIN EN 62262. En cuanto a las condiciones de temperatura ambiente en las cuales puede funcionar, aunque el diseño refiera una temperatura mínima de -30°C y una máxima de $+70^{\circ}\text{C}$, la temperatura real recomendada es que no superen los extremos de -20°C y 60°C respectivamente.



Figura 6. Dispositivo Smart Water Plu&Sense!

Atendiendo a las dimensiones del Smart Water (Figura 7), Libelium aprovecha cada lado del mismo para que la carcasa sea medio de conexión para los distintos accesorios con los que se puede implementar (sensores, conector USB, et.)

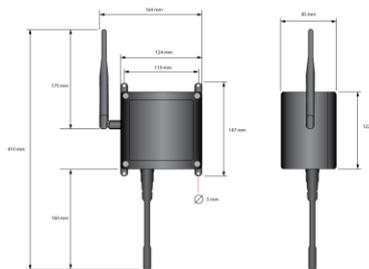


Figura 7. Dimensiones del dispositivo Smart Water

En la parte frontal (Figura 8) se encuentra el logotipo de la empresa, la identificación del modelo mediante el color azul, y el modelo de carcasa. Esto hace que sea fácil identificar con qué modelo se está trabajando, e incluso a la hora de hacer una búsqueda de dispositivos, se facilita su identificación.

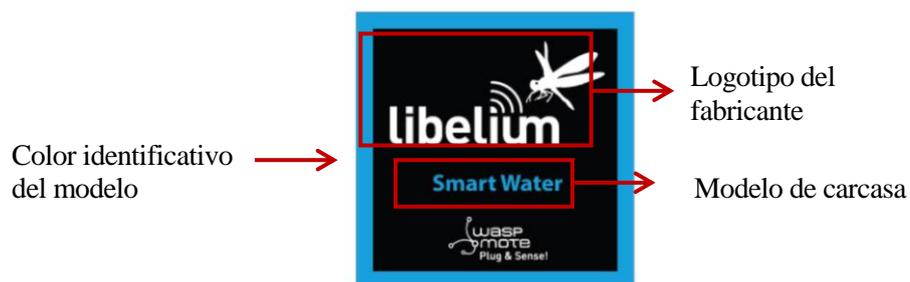


Figura 8. Frontal del dispositivo Smart Water

La parte posterior (Figura 9) está reservada para mostrar alguna de las características técnicas más relevantes del equipo, así como su número de serie, modelo y la información acerca de las certificaciones que posee el Smart Water.



Figura 9. Vista posterior del dispositivo Smart Water

A continuación, con la ayuda de la Figura 10, puede visualizarse ambos laterales. El lateral izquierdo está reservado para las conexiones de comunicación, que en el caso del proyecto de monitorización descrito se utiliza la antena de comunicación LoRa. En el lateral derecho, se observa el pulsador selector on/off, un terminal de conexión de tipo USB y en caso de ser necesario también hay un terminal para el módulo del panel solar de pequeñas dimensiones que aporta el fabricante.

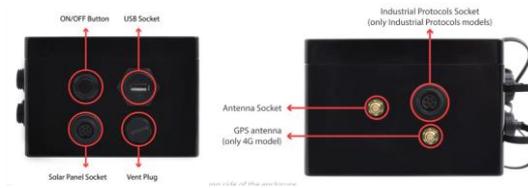


Figura 10. Vista laterales del equipo Smart Water

La parte inferior del dispositivo está reservada para los terminales de conexión de los sensores. El Smart Water dispone de un total de seis terminales, aunque en el presente proyecto sólo se hace uso de cinco de ellos. A cada punto de conexión se le asigna un identificativo de la A a la F, cuyo orden de asignación es de izquierda a derecha, y que a su vez corresponde a un parámetro determinado, tal y como se detalla en la Tabla 2.



Figura 11. Terminales de conexión del Smart Water

Terminal de conexión	Parámetros
A	pH
B	Oxígeno disuelto
C	Conductividad
E	Reducción-Oxidación (ORP)
F	Temperatura

Tabla 2. Asignación de los terminales de cada tipo de sensor

Los sensores compatibles con el modelo de Smart Water descrito y pedidos bajo demanda para este proyecto son cinco: conductividad, oxígeno disuelto, oxidación-reducción (ORP), pH y temperatura. Todos ellos van a analizarse en detalle en el apartado 4.2.

Antes cabe mencionar, que cada sensor tiene en el extremo de la conexión un identificativo con el parámetro que mide y la referencia del fabricante del sensor. De modo que este método de identificación ayuda a diferenciarlos cuando tienen el mismo aspecto exterior.



Figura 12. Ejemplo identificativo de un sensor

El concepto de Smart Water no sólo es el conocer los aspectos meramente físicos y visibles del mismo, si no tener un conocimiento más amplio de lo que realmente alberga el interior de esa carcasa rígida. Es por ello que se diferencian dos entornos: el de tipo hardware y el de tipo software.

4.1.1 Smart Water. Especificaciones Hardware

El Smart Water como dispositivo electrónico, tiene unas características eléctricas que son las siguientes:

- Tensiones de alimentación de la placa: desde los 3,3V a los 5V
- Tensiones de alimentación de los sensores: desde los 3,3V a los 5V
- Corriente máxima admitida en continua: 200mA
- Corriente máxima admitida (valor de pico): 400mA

El interior de la carcasa rígida alberga una placa electrónica como la que se puede visualizar en la Figura 13, y donde se pueden diferenciar los distintos elementos electrónicos que forma parte de su diseño (ADC, amplificadores operacionales, etc), así como los terminales de conexión correspondiente a cada sensor.

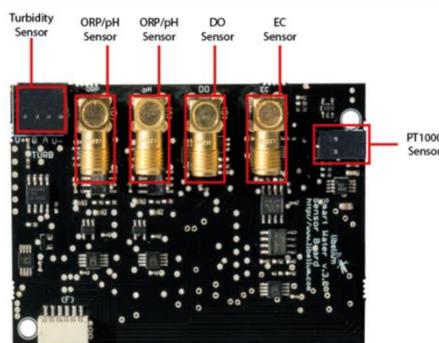


Figura 13. Placa electrónica del dispositivo Smart Water

Mencionar que el proceso de estudio del Smart Water como dispositivo electrónico, se ha visto limitado por las dificultades encontradas para acceder a una información completa y detallada por parte del fabricante.

4.1.2 Smart Water: Especificaciones Software

A nivel software, se puede decir que el Smart Water es un dispositivo con un entorno de desarrollo integrado (IDE) propio creado también por Libelium. Dicho entorno software es el *Waspnote*, el cual abarca tanto el dispositivo con el mismo nombre como sus módulos y placas de sensores.

Se trata de un entorno de programación en lenguaje C, simple y con semejanzas tanto en el entorno gráfico como en el modo de funcionamiento al IDE desarrollado por Arduino.

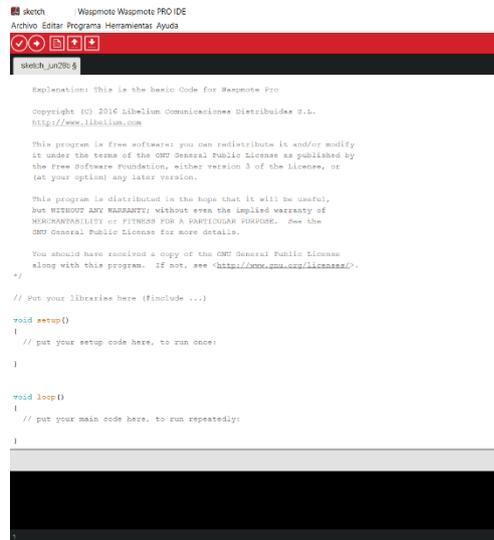


Figura 14. IDE Waspnote

Contiene tanto códigos de programación completos para cada sensor con el motivo de simplificar el proceso y hacerlo asequible a todos los usuarios sin importar sus conocimientos en programación, como la opción de escribir un código propio en el cual sea el usuario el que defina las condiciones que desea.

4.1.3 Smart Water: Especificaciones de comunicación

Smart Water cuenta con dos alternativas para su comunicación.

- Comunicación por ZigBee: cuenta con el módulo Gateway USB ZigBee incluyendo el XBee 3. La primera vez que se instala, debe ser configurado por medio del software XCTU. De esta manera se establece la comunicación necesaria entre ambos dispositivos a través de sus números de serie.
- Comunicación USB: este procedimiento es muy simple ya que no hace falta configuraciones extras, sólo unir mediante cable USB el Smart Water y el ordenador o puesto de trabajo.



Figura 15. Opciones de comunicación

4.1.4 Posición del Smart Water en el vehículo ASV

El Smart Water es pieza clave y fundamental en este proyecto, ya que sin su presencia no sería posible hacer una monitorización del agua ni realizar un estudio posterior de los parámetros medidos por los sensores. De modo, que buscar y encontrar su posición óptima en el vehículo es una acción determinante.

Para ello, lo primero es conocer bien la estructura del vehículo, que como ya se hizo mención en el apartado 3.1, y se pudo observar en la Figura 4 se trata de un catamarán de pequeñas dimensiones. Inicialmente, el vehículo sólo disponía en la parte superior de una caja estanca metálica, en cuyo interior se encuentra toda la electrónica encargada del guiado, la navegación y el control (GNC) del vehículo, las conexiones necesarias para la comunicación inalámbrica entre los distintos equipos y la batería. Sin embargo, el avance del proyecto ha dado lugar a nuevas necesidades, y con ello la obligación de buscar soluciones viables, entre las que se encuentra posicionar el Smart Water en un lugar seguro y de fácil acceso. De esta manera, surgió la idea de instalarlo en la parte trasera de la embarcación, usando una estructura metálica en forma de hache en la cual atornillar el dispositivo garantizando estabilidad (Figura 16), y que además es de utilidad en futuras implementaciones del proyecto.



Figura 16. Posición estimada y final del Smart Water en el ASV

Observando la figura anterior, solamente es apreciable la posición de la carcasa, ya que tras considerar cómo y dónde debieran ir posicionados los sensores implicados, se determina que la ubicación óptima es en la proa de la embarcación, a la altura que garantice en el momento de la toma de muestras, que la parte sumergible de cada uno de los sensores tenga suficiente superficie de contacto con el agua a analizar, que en este caso, es coincidente con la longitud vertical del casco. Un ejemplo de ello se puede ver a continuación en la Figura 17.



Figura 17. Vista frontal del ASV y posición de los sensores

4.2 Sensores

A continuación, se van a describir con detalle todos los sensores utilizados en el proceso del análisis de la calidad del agua, describiendo tanto los conceptos químicos y físicos en los que se fundamenta su comportamiento, como su funcionalidad. En total son cinco sensores diferentes y cada uno con un propósito

4.2.1 Sensor de Conductividad

La conductividad trata de medir la concentración iónica total que tiene una disolución. Por lo tanto la conductividad se puede definir como la capacidad de una disolución de conducir la corriente eléctrica, que normalmente se determina midiendo la resistencia de una disolución entre dos electrodos. La unidad de medida es el Siemens por metro ($S \cdot m^{-1} = S/m$). La medida experimental de la resistencia se basa en disponer dos electrodos en serie con otra resistencia conocida y aplicar una diferencia de potencial también conocida, midiendo la caída de potencial entre los mismos. Es importante tener en cuenta que la conductividad es directamente proporcional a la temperatura, esto quiere decir que cuando la temperatura aumenta, la concentración también lo hace. Por otro lado, si la temperatura disminuye la concentración hace lo propio, de modo que en cada medición hay que tener en cuenta ambos valores.

Si la medida de conductividad se puede hacer de manera continua, es posible el estudio de variación en el tiempo de la concentración de iones en una disolución, válido para estudios cinéticos o de estado no estacionario. En algunos casos sí se conoce la naturaleza de los iones, y el proceso de la medición de la conductividad se utiliza para determinar la concentración de los mismos. Pero en general, esta medición determina la fuerza iónica de una disolución.

Como se ha dicho anteriormente, la conductividad depende de la temperatura por lo que muchos de los sensores comerciales presentan compensación de temperatura, que consiste en calcular el valor de conductividad a una temperatura de referencia normalmente $25^{\circ}C$. De esa forma se elimina el efecto de la temperatura en dicho valor de conductividad. Esto se consigue empleando un coeficiente de temperatura CT (por lo que el resultado de dos equipos o un patrón y el sensor a comprobar únicamente pueden ser comparados si la temperatura de las muestras es idéntica o está referenciada a una temperatura determinada de referencia

Esta compensación aproxima el valor de conductividad en función de la temperatura, existiendo un error sobre el valor de lectura, pues el CT no es constante y depende de la concentración molar en la disolución y la temperatura.

Existen varios procesos de cálculo de compensación de temperatura, de los cuales los más habituales son los siguientes:

- Compensación lineal: es la más habitual siempre que la temperatura de su proceso sea siempre $0^{\circ}C$, y consiste en usar un coeficiente lineal calculado a partir de dos valores conocidos. Dichos valores están comprendidos entre 1 y 3, y en agua ultra pura hasta 7,5.
- Compensación no lineal según normativa EN 27888: este cálculo sigue la siguiente expresión matemática: $K_{25^{\circ}C} = f_{25}(T) \times K_T$, donde la conductividad medida se corrige a una temperatura de referencia de $25^{\circ}C$, $f_{25}(T)$ es el factor de corrección de temperatura usado para ajustar los valores de conductividad del fluido (agua en este caso) a temperatura de la muestra (T) hasta la temperatura de referencia. Los valores a los que se hace mención están tabulados, por lo que no están cogidos al azar.

4.2.1.1 Mediciones

a) Mediciones de conductividad con sensores conductivos

Las sondas conductivas disponen de dos electrodos con orientación enfrentada. A dichos electrodos se les aplica una tensión alterna para que se pueda generar una corriente en el producto y dependiendo del número de aniones (carga negativa) y cationes (carga positiva) libres que se muevan entre los dos electrodos, así será la intensidad de la corriente. De manera que, cuánto más aniones y cationes libres contenga el líquido, mayor será la conductividad eléctrica, así como también la corriente eléctrica.

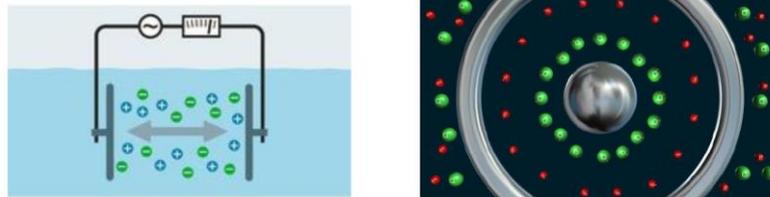


Figura 18. Separación de cargas entre electrodos del sensor

b) Mediciones de conductividad con cuatro electrodos conductivos

Hay casos en los que la concentración de iones es lo suficientemente alta para que se produzca una repulsión mutua de los mismos, ligada a una notable reducción de corriente y dando lugar al efecto de polarización, interviniendo en la precisión de medición de las sondas conductivas.

Para solucionar este efecto, la conductividad puede medirse con sensores de cuatro electrodos, donde dos de ellos no tienen corriente y no se ven influenciados por el efecto de polarización. Estos miden la diferencia de potencial en el producto. Un transmisor conectado utiliza dicha diferencia potencial además de la corriente medida para calcular el valor de la conductividad.

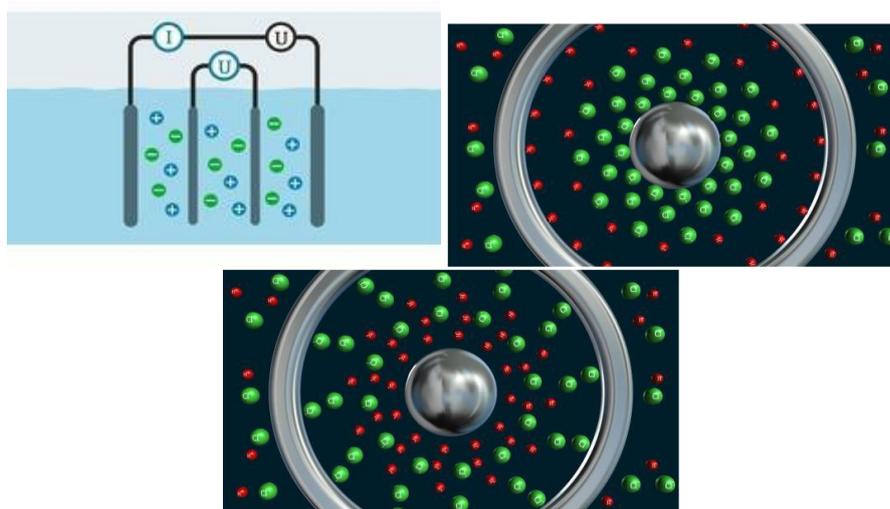


Figura 19. Separación con alta concentración de carga entre electrodos del sensor

4.2.1.2 Sensor conductividad del dispositivo Smart Water de Libelium

El sensor que proporciona Libelium es de tipo conductivo y consta de celdas de dos polos cuya resistencia varía en función de la conductividad que presente el líquido en el que se encuentre sumergido. La conductividad es proporcional a la conductancia del sensor, multiplicado por la constante de celda que es de 1cm^{-1} . La unidad de medida es el Siemens por centímetro (S/cm). La lectura del sensor es procesada y transformada por las funciones `readConductivity()` la cual proporciona el valor de la resistencia del sensor en Ohmios (Ω), y `conductivityConversion()`, la cual lleva a cabo la conversión de la unidad anterior a un valor de conductividad en ($\mu\text{S/cm}$).



Figura 20. Sensor EC de Libelium

Las principales características del sensor diseñado por Libelium se enumeran a continuación:

- Tipo de sensor: sensor de dos electrodos
- Material del electrodo: Platino (Pt)
- Constante *conductivity cell*: $1 + 0.2\text{cm}^{-1}$
- Longitud del cable: 500cm

Con el fin de evitar la polarización de los electrodos de platino, se instala en el sensor un circuito de corriente alterna para alimentar el sensor. Previo al uso del sensor en la medición de la calidad del agua, hay que hacer un proceso de calibración inicial, tal y como se describe en el apartado 4.2.1.3.

Para facilitar el proceso y sobre todo para proporciona datos referenciales, el fabricante aporta una tabla donde se recogen los datos más característicos de la conductividad de las aguas más comunes según el tratamiento previo a las que han sido sometidas.

Clasificación del agua	$\mu\text{S/cm}$	mS/cm	ppm
Agua totalmente pura	0,055	-	-
Agua desmineralizada	0,1	-	-
Agua destilada	0,5	-	-
Agua doméstica de grifo	500-800	0,5-0,8	240-400
Agua potable (máx)	1055	1,055	528
Agua marina	50000-60000	56	28000

Tabla 3. Valores típicos de conductividad según la clasificación de las aguas más comunes

Se observa cómo la relación entre la concentración de sólidos disueltos es de manera aproximada de $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ equivalente a 1ppm y a $1 \text{mg}/\text{L}$ ($(\mu\text{S}/\text{cm})/\text{ppm}$). Un factor muy importante es evitar que el campo magnético entre la conductividad y los dos electrodos se vean afectados por la presencia de un objeto cercano cualquiera a la sonda. De modo que es necesario mantener el sensor al menos a 5cm de distancia de cualquier otro sensor utilizado u objeto.

4.2.1.3 Proceso de calibración

Siempre que los sensores quieran utilizarse, hay que realizar el procedimiento de calibración, pues cada vez que se ponen en uso pueden sufrir pequeños desgastes o deterioro en sus prestaciones, con posibilidad de alterar los resultados de las pruebas. Es por ello que se establece un plan de calibración, y que en este caso viene especificado por el fabricante. Antes de comenzar y llevar a cabo esta acción, hay que tener en cuenta que se debe trabajar en un entorno ordenado y que el instrumental químico como son los vasos de precipitado, estén limpios, ya que la presencia de cualquier resto de otra disolución puede interferir de manera negativa en la calibración del sensor en cuestión.

A continuación, se describe cuáles son los pasos a seguir.

1. Conectar el sensor al terminal C del dispositivo Smart Water.
2. Conectar el dispositivo a un ordenador y seleccionar el código correspondiente al sensor de conductividad, denominado “*Conductivity sensor reading*”.
3. Preparar en diferentes vasos de precipitado, las soluciones con diferentes valores de concentración que sirven de patrón para realizar los ensayos, y de los cuales se tomarán los datos obtenidos para calibrar el sensor. Los valores recomendados para este proceso son un patrón de concentración menor a $200 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, ($84 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ o $147 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$), y otro cuya concentración esté comprendida entre $3000 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ y $5000 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, ya que son los valores en los que se encuentran la mayoría de las aguas dulces.
4. Compilar el código en el dispositivo Smart Water, abrir la opción del propio IDE “monitor serie” y sumergir el sensor en el patrón de menor concentración, esperar a que el valor de lectura se estabilice y anotar el resultado del valor de la resistencia del fluido.
5. Retirar el sensor de la solución y limpiar detenidamente con agua destilada, posteriormente secar el sensor con cuidado de no tocar el vidrio ni los electrodos (solo la parte de plástico). Esto se realiza con el objetivo de no contaminar las soluciones de calibración y no dañar el dispositivo.
6. Introducir de nuevo el sensor en el patrón, en esta ocasión en el de mayor concentración y esperar a que el valor de la resistencia eléctrica del fluido se estabilice y anotar dicho valor.
7. Retirar el sensor, limpiar y secar adecuadamente el sensor.
8. Escribir en el código los puntos de conductividad en los que se ha trabajado (“*point cond*”, valores de las soluciones de calibración) y los respectivos valores de las resistencias (“*point cal*”).

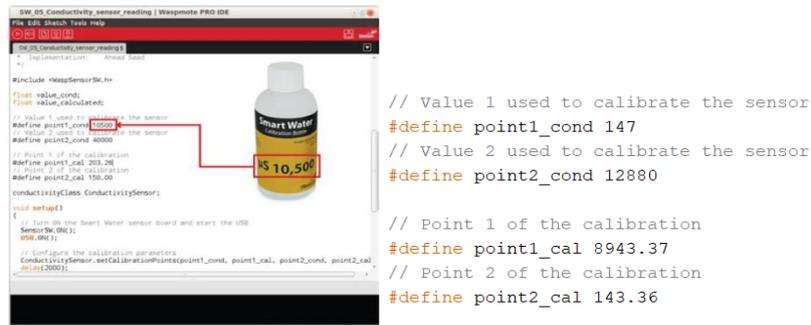


Figura 21. Código de calibración

9. Validación de la calibración, una vez se ha concluido el proceso.

4.2.1.4 Proceso de validación

Para el proceso de validación se utilizan las mismas soluciones de calibración, o algún líquido donde el valor de la conductividad sea conocido.

1. Cumplir con el ítem 8 del apartado anterior.
2. Eliminar las líneas que se muestran en la Figura 22. Esto se realiza para tener únicamente los valores estimados y que el post procesado de los datos sea más sencillo.
3. Compilar el código en el dispositivo, abrir la opción monitor serie e introducir el sensor en la solución de menor concentración. Se establecen 20 tomas de muestras, copiar los datos en un documento .txt.
4. Retirar el sensor de la solución de calibración, limpiar y secar adecuadamente el sensor.
5. Realizar el mismo procedimiento con la solución de mayor concentración.

Se halla la media y la desviación estándar de los datos obtenidos para realizar la comparación. Si el error es bastante elevado, se realiza nuevamente el proceso de calibración.

```

// Print of the results
//USB.print(F("Conductivity Output Resistance: "));
//USB.print(ECRes);

// Print of the results
//USB.print(F(" Conductivity of the solution (uS/cm): "));
USB.println(ECValue);
    
```

Figura 22. Código del sensor de conductividad con eliminación de líneas

4.2.1.5 Código interno del Smart Water para el sensor de conductividad

En el transcurso del trabajo con este sensor, se han hallado algunas dificultades, y que, tras plantearlas, se decide establecer un plan de acción, el cual consiste en que antes de empezar con el desarrollo de calibración (apartado 4.2.1.3), se investigue y se reúna toda la información necesaria sobre cómo lograr unas medidas certeras y el tratamiento de las mismas en los procesos posteriores. De esta manera y junto con los conocimientos teóricos descritos anteriormente, se puede llegar a una mejor interpretación del proceso interno.

Esto se consigue accediendo al código de programación alojado en el Smart Water, donde se detallan los procesos de cálculos y conversiones tanto de los valores de entradas como de las salidas, que son los que proporciona el sensor. El acceso al código no está limitado a disponer de forma física el Smart Water, ya que se puede acceder a través del IDE *Waspmote* previa instalación del software en el equipo

de trabajo. Una vez se accede al archivo en cuestión (*WaspSensorSW.cpp*).

Con este método de trabajo, se puede alcanzar una mayor comprensión de todos los procesos internos que tienen lugar tanto en el presente sensor, como en los demás sensores que forman parte del proyecto y que serán introducidos y estudiados en apartados posteriores, resultando muy útil para conocer, por ejemplo, si el comportamiento de un sensor es lineal o no.

A continuación, en la figura 23 se muestra el fragmento del código pertinente al sensor EC. La presencia de la constante K hace referencia a la constante de celda o célula con valores diferentes según el valor del de la solución de calibración, como pueden ser K=0.1 que comprende desde 0,001 a 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; K=1: que comprende desde 100 a 100.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y K=10 que comprende desde 10.000 a 200.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

```
void loop()
{
    ///////////////////////////////////////////////////////////////////
    // 2. read the sensors
    ///////////////////////////////////////////////////////////////////

    // Reading of the Conductivity sensor
    ECRes = ConductivitySensor.readConductivity();
    // Conversion from resistance into us/cm
    ECValue = ConductivitySensor.conductivityConversion(ECRes);

    //!*****
    //! Name: readConductivity()
    //! Description: reads the conductivity output returning the resistance of the sensor
    //! Param: void
    //! Returns: float: resistance of the conductivity sensor
    //!*****
    float conductivityClass::readConductivity(void)
    {
        // Converts the voltage value into a resistance value
        return resistanceConversion(Water.getMeasure(COND_CHANNEL, DIGITAL7));
    }

    //!*****
    //! Name: conductivityConversion()
    //! Description: Converts the voltage value into a resistance value
    //! Param: float: input: the voltage measured
    //! Returns: float: resistance of the conductivity sensor
    //!*****
    float conductivityClass::conductivityConversion(float input)
    {
        float value;
        float SW_condK;
        float SW_condOffset;

        // Calculates the cell factor of the conductivity sensor and the offset from the calibration values
        SW_condK = point_1_cond * point_2_cond * ((point_1_cal-point_2_cal)/(point_2_cond-point_1_cond));
        SW_condOffset = (point_1_cond * point_1_cal-point_2_cond*point_2_cal)/(point_2_cond-point_1_cond);

        // Converts the resistance of the sensor into a conductivity value
        value = SW_condK * 1 / (input+SW_condOffset);

        return value;
    }
}
```

Figura 23. Líneas de código para el sensor EC

4.2.1.6 Mantenimiento

Para el mantenimiento de un sensor que se maneja asiduamente, solo es necesario hacer una limpieza de este haciendo uso sólo del agua destilada después de cada uso. De este modo, se asegura eliminar cualquier resto orgánico o inorgánico que pueda encontrarse en el detector.

Si de lo contrario, el sensor permanece inactivo durante un largo periodo de tiempo, es recomendable sumergirlo en una solución de ácido nítrico (HNO_3) en un 10% por 2 horas.

4.2.2 Sensor de Oxígeno Disuelto (DO)

Un indicador importante en el estudio de la calidad del agua es la medición de la concentración de oxígeno disuelto (DO) por su nombre en inglés *Dissolved Oxygen*, que se define como la cantidad de oxígeno que se encuentra disuelto en el agua. De este parámetro depende la calidad del agua potable, el equilibrio de nutrientes, las emisiones de gases de efecto invernadero o el estado de la biodiversidad.

Las unidades que normalmente se utilizan en las mediciones son tanto el mg/L que comparte equivalencia con la unidad ppm donde $1\text{mg/L} = 1\text{ppm}$, como el porcentaje de saturación (%), que se define como el porcentaje de DO en un litro de agua respecto a la cantidad máxima de oxígeno disuelto que puede contener un litro de agua. Bajas concentraciones de este parámetro indica que hay contaminación. Según se puede ver en la Tabla 4, los niveles de DO pueden ser clasificados según sea el porcentaje captado por los sensores o medidores.

La diferencia que hay entre ambas nomenclaturas viene dada según el objetivo del estudio. Normalmente la unidad expresada en mg/L es utilizada cuando el estudio está enfocado al conocimiento de la adecuación de los niveles de DO para los diferentes organismos acuáticos. Por otro lado, si el estudio está centrado en el análisis de la calidad del agua, el término a emplear es el porcentaje de saturación, cuyo cálculo es el oxígeno disuelto en mg/L dividido por el cien por ciento del valor de oxígeno disuelto para el agua (a la misma temperatura y presión del aire).

La concentración o porcentaje de saturación del oxígeno disuelto en un ambiente acuático se ve afectada por factores como el flujo de la corriente (masas de agua, entrada o salida de agua, etc.), la presión del aire, la vegetación presente (proceso de fotosíntesis), la materia orgánica en descomposición y la actividad humana.

Sin embargo, el factor influyente más importante en la capacidad del oxígeno para disolverse es la temperatura, pues al ser el oxígeno un gas, comparte la característica de todos los gases, y es que adquiere diferentes solubilidades a distintas temperaturas. Esta propiedad, hace que las aguas más frías tengan una mayor capacidad de oxígeno disuelto que las aguas más cálidas. En consecuencia, se tiene una relación inversamente proporcional entre temperatura y cantidad de oxígeno disuelto, de modo que al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, y viceversa, cuando la temperatura disminuye, la cantidad de oxígeno disuelto aumenta. Cuando el agua contiene todo el oxígeno disuelto a una temperatura dada, se dice que está cien por cien saturada de oxígeno. En cuanto a los valores indicativos, la concentración de oxígeno disuelto puede variar en un rango comprendido desde los 0 mg/L hasta los 15 mg/L. Siendo el intervalo en ríos una concentración de DO entre 2 mg/L y 11 mg/L.

Ocasionalmente, también puede darse en cortos periodos de tiempo una supersaturación, es decir, el agua puede exceder el cien por ciento. Los valores de concentración de oxígeno disuelto se encuentran tabulados (Tabla 5) según la temperatura a la se encuentra la muestra y con una saturación del cien por cien.

Nivel de DO	Porcentaje de Saturación
Sobre saturación	>100%
Excelente	90% – 100%
Adecuado	80% – 89%
Aceptable	60% – 79%
Pobre	< 60%

Tabla 4. Niveles de oxígeno según el porcentaje de saturación

temperatura (°C)	OD (mg/l)	temperatura (°C)	OD (mg/l)
0	14.6	16	9.9
1	14.2	17	9.7
2	13.8	18	9.6
3	13.5	19	9.3
4	13.1	20	9.1
5	12.8	21	8.9
6	12.5	22	8.7
7	12.1	23	8.6
8	11.8	24	8.4
9	11.6	25	8.3
10	11.3	26	8.1
11	11.0	27	8.0
12	10.8	28	7.8
13	10.5	29	7.7
14	10.3	30	7.6
15	10.1	31	7.5

Tabla 5. Relación de la concentración de DO según la temperatura

Para que la obtención de valores de oxígeno disuelto sea lo más exacto posible, es conveniente tomar varias muestras a lo largo de un tiempo determinado, ya que a lo largo del día es común y condición normal que la saturación fluctúe debido a la acción de los factores anteriormente nombrados, por eso es recomendable que las muestras sean tomadas a la misma hora en distintos días.

4.2.2.1 Descripción de los sensores de Oxígeno Disuelto

Los sensores medidores de DO están en su mayoría formados por un electrodo polarográfico de tipo Clark (usados para la medición del oxígeno en sangre pero también permite medir la concentración de DO en agua), compuesto por un ánodo de referencia de plata (Ag)/ cloruro de plata (AgCl) y un cátodo de oro (Au) o platino (Pt). Ambos se encuentran en una cámara o cubierta protectora ocupada por una solución electrolítica como es el cloruro (KCl). El extremo de dicha cubierta posee una membrana plástica normalmente de teflón que permite el paso del oxígeno presente en la solución, pero a la misma vez impide el paso de la solución en sí.

En el interior del dispositivo se lleva a cabo una reacción química de tipo REDOX, la cual se va a explicar en el apartado 4.2.3. En el electrodo de oro o platino se aplica una tensión fija y es donde ocurre la reducción del oxígeno presente (captación de electrones) mientras se difunde a través de la membrana hacia el cátodo. Consecuentemente, en el electrodo de referencia (ánodo) tiene lugar la reacción de oxidación.

De acuerdo a esta reacción, se origina un flujo de corriente que es proporcional a la tasa de difusión del oxígeno y por lo tanto, a la concentración del oxígeno disuelto en la muestra, convirtiendo dicho flujo a un voltaje proporcional. Los sensores de este tipo deben seguir unas pautas de mantenimiento específicas para garantizar mediciones precisas. La solución electrolítica debe mantenerse al nivel fijado y debe ser reemplazada cada cierto tiempo, lo cual depende del fabricante.

4.2.2.2 Sensor DO del dispositivo Smart Water de Libelium

El sensor de Libelium está compuesto por celdas galvánicas que originan como salida una tensión proporcional a la concentración de oxígeno disuelta en la solución bajo medición. No es necesaria una alimentación externa. El valor obtenido mediante la muestra se amplifica para mejorar la resolución y se mide con el convertidor A/D que se encuentra en la placa del propio dispositivo Smart Water.



Figura 24. Sensor DO de Libelium

Este dispositivo que Libelium ofrece el resultado de la medición en tantos por ciento. Las características destacadas y facilitadas por el fabricante son las siguientes:

- Tipo de sensor: celda galvánica.
- Rango de medición: 0-20mg/L.
- Precisión: $\pm 2\%$.
- Temperatura máxima de operación: 50°C.
- Salida de saturación: 33 \pm 9mV.
- Presión: 0-100psig (7,5 bar).
- Calibración: punto en el aire y en fluido testigo.
- Tiempo de respuesta: 2 min/mV (tras alcanzar un valor estable).
- Longitud de cable: 500cm.

4.2.2.3 Proceso de calibración

Los sensores de DO tienen un proceso de calibración que consta de dos pasos: la calibración según la presión atmosférica o de aire (*air calibration*) que se corresponde con el punto de referencia del 100% de oxígeno y la calibración en agua normalmente destilada (*zero calibration*) correspondiente al punto de referencia del 0% de oxígeno.

- *Air calibration*: esta primera fase de calibración debe hacerse de manera que ninguna partícula de agua esté en contacto con la membrana del sensor, ya que si esto ocurre, puede interferir negativamente en la calibración. Por ello, es muy importante que en el proceso de limpieza previo, el sensor sea secado en su totalidad con cuidado y sin hacer contacto con la membrana retirando los posibles restos de agua. Una vez que el sensor está completamente seco, y está todo el material del preparado, se comienza el proceso de calibración, esperando un tiempo a que los valores tengan repetitividad y pueda darse un valor estable. Este procedimiento equivale a la saturación en agua del 100%.
- *Zero calibration*: la segunda fase de la calibración se hace a través de una solución preparada con ausencia de oxígeno (solución con saturación de O₂ del cero por ciento) o incluso en una atmósfera de nitrógeno puro. Dicha solución puede ser preparada disolviendo un gramo de sulfito de sodio o sulfito sódico (Na₂SO₃). La ventaja de usar esta solución es que tiene la capacidad de disolverse en el agua con una reacción ligeramente básica y es un compuesto ligeramente higroscópico, es decir, un compuesto capaz de atrapar la humedad del medio y adsorber (retener) el agua en forma de vapor o de líquido. De forma que, si el agua es atrapada, no se libera oxígeno (O₂). Tras sumergir el sensor en este preparado donde el

oxígeno está ausente, la lectura del sensor una vez estabilizado da como resultado cero por ciento.

Una vez se ha concluido el proceso de calibración, el sensor está listo para ser utilizado, recordando que necesita un mantenimiento (apartado 4.2.2.5) periódico para evitar así su deterioro y garantizar una medida correcta.

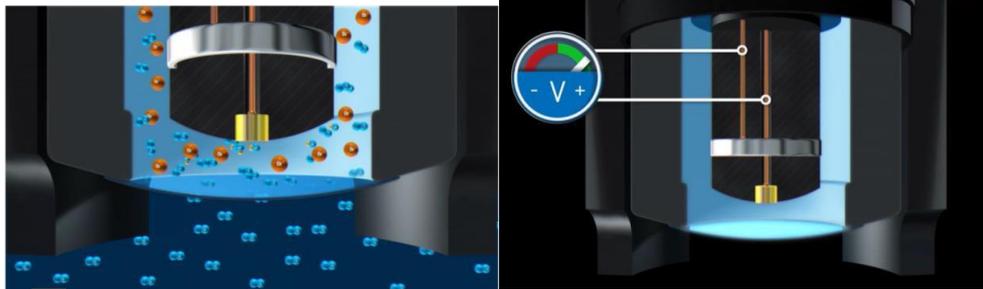


Figura 25. Vista de la reacción en el interior del sensor. Estructura interna del sensor (ánodo, cátodo y membrana)

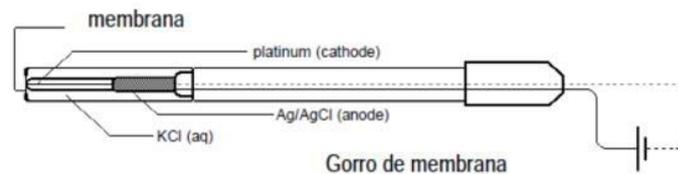


Figura 26. Esquema del sensor

Todos los sensores de estas características deben seguir este proceso de calibración. En el caso del sensor manejado en este proyecto, no sólo sigue los mismos pasos, sino que también hay que tener en cuenta la parte del código de programación. Es por ello que a continuación se detalla todo lo que concierne a la calibración del sensor DO de Libelium.

En este caso, el proceso de calibración comparte muchos de los puntos ya explicados en el apartado 4.2.1.3. Aquí el sensor lee y realiza mediciones de tensión eléctrica en voltios (V) y retorna el valor equivalente al porcentaje de saturación de oxígeno disuelto (DO). La operación que sigue este proceso se refleja en la expresión que se muestra a continuación:

$$\frac{\text{entrada} - \text{zero calibration}}{\text{air calibration} - \text{zero calibration}} \times 100$$

Donde *zero calibration* hace referencia al valor que la sonda capta cuando está sumergido en la solución preparada con ausencia de oxígeno, y cuya característica es que el resultado da un valor muy bajo. Por otro lado, y tal como se mencionó anteriormente, *air calibration* hace referencia al valor que se obtiene dejando el sensor al aire captando el cien por ciento de oxígeno.

El orden de pasos a seguir en el transcurso para el presente sensor de Libelium son los siguientes:

1. Conectar el sensor al terminal B del dispositivo Smart Water, asegurando que el electrolito no está deteriorado ni gastado. En caso de cumplirse este efecto no deseado y debe procederse según se indica en el apartado 4.2.2.6 de mantenimiento. El efecto de un electrolito gastado es la obtención de un valor anormalmente bajo.
2. Conectar el dispositivo al puesto de trabajo y acceder al código *Dissolved Oxygen sensor reading*.
3. Preparar en un vaso de precipitado la solución a utilizar en el proceso.

4. Limpiar adecuadamente el sensor con agua destilada, secar cuidadosamente para eliminar cualquier gota que pueda tener sin rozar la membrana, ya que puede comprometerla y dañarla.
5. Compilar el código de programación y esperar a que los datos visualizados en el monitor serie se estabilicen obteniendo la saturación de oxígeno anotando el valor de la tensión resultante.
6. Limpiar de nuevo el sensor, ya que al estar al aire puede tener micro partículas de polvo u otro elemento, luego, introducir en la solución patrón y esperar a que la medición se estabilice. Ahora se obtendrá el valor en tensión correspondiente a la ausencia de oxígeno.
7. Limpiar de nuevo el sensor con agua destilada para eliminar cualquier resto de la solución y secar cuidadosamente por completo.
8. Anotar los valores de tensión obtenidos en las líneas de código pertinentes.

Este tipo de sensor es sensible a la formación de burbujas en el medio en el que se está midiendo, de modo que antes de hacer cualquier prueba tanto en campo como en instalaciones fijas, hay que tener en cuenta la adecuación del sitio para su posición definitiva o no, eligiendo un emplazamiento donde no interfieran las posibles formaciones de burbujas consecuencias de acciones como el funcionamiento de un motor cerca de una superficie donde pueda afectar la entrada o salida de agua, o la presencia de una bomba de agua. En este último caso, hay que asegurar en la medida de lo posible que el medio esté poco o nada agitado, minimizando la inestabilidad del sensor así como el riesgo de formación de burbujas.

Otro aspecto a mencionar es que el uso de sensores con celda galvánica tiene el inconveniente de consumir una cantidad muy pequeña del oxígeno que lee. Por lo tanto, es casi necesario mover una pequeña cantidad de agua para tomar lecturas precisas. Además, cuando se hace la calibración con el sensor sumergido en la solución, es recomendable hacerlo en un vaso de precipitado u otro útil de laboratorio que se encuentre cerrado casi en su totalidad para que no se produzca intercambio de oxígeno entre la solución y el medio. Creando así unas condiciones más favorables a la pronta estabilización del proceso.

4.2.2.4 Proceso de validación

El proceso de validación es el mismo proceso seguido que el descrito en el apartado 4.4.1.4. Con la diferencia de que en este caso se obtienen los datos en saturación de oxígeno (aire) y en ausencia del mismo (solución cero).

4.2.2.5 Mantenimiento

Después de usar el sensor, este debe ser enjuagado en agua destilada y secado eliminando posible resto orgánicos e inorgánicos. Cada cierto tiempo el electrolito del sensor se gasta dando medidas incorrectas (el fabricante recomienda rellenarlo cada varios meses). Para reponerlo, se tendrá que usar el kit de mantenimiento del sensor formado por el fluido electrolito “*Dissolved Oxygen Electrolyte Solution*” y una jeringa.

A continuación, se muestra los pasos necesarios para reponer el electrolito.

1. Retirar la membrana del sensor como se indica en la siguiente imagen.

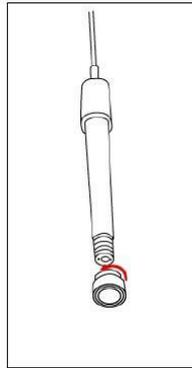


Figura 27. Retirada de la membrana del sensor

2. Extraer 2 ml del electrolito usando la jeringuilla, asegurarse de que no hay presencia de burbujas de aire en el proceso.

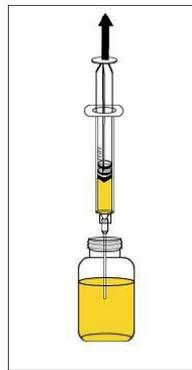


Figura 28. Extracción del electrolito usando la jeringuilla

3. Insertar el electrolito con cuidado en el sensor hasta llenarlo, si hay la presencia de una sustancia sólida blanquecina, es conveniente introducir más cantidad de electrolito para reducir la cantidad de esta sustancia.

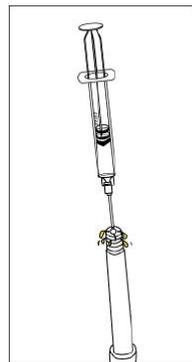


Figura 29. Inyección del electrolito

4. Volver a colocar la membrana, dando por finalizado el proceso de mantenimiento.

Cuando el sensor es nuevo o no ha sido utilizado por un periodo largo tiempo, se recomienda sumergirlo unas dos horas aproximadamente en una solución de 3.3 mol/L de cloruro potásico (KCl).

4.2.2.6 Código interno del Smart Water para el sensor DO

Gracias a poder tener visible el código, se puede interpretar de manera fácil el procesado de los datos capturados por el sensor. A continuación, mediante la Figura 30 se expone el fragmento correspondiente al código de programación del sensor de oxígeno disuelto que se encuentra programado en el dispositivo Smart Water.

```

//*****
// Dissolved Oxygen Sensor Class
//*****
//!*****
//! Name:readDO()
//! Description: read the value of the DO sensor
//! Param: void
//! Returns: float: DO value of the sensor
//!*****
float DOClass::readDO()
{
    return Water.getMeasure(DO_CHANNEL, ANA2);
}

//!*****
//! Name: readDO()
//! Description: Configure the calibration parameters of the DO sensor
//! Param: float air_value : sensor voltage in air
//! float zero_value : sensor voltage in zero oxygen solution
//! Returns: void
//!*****
void DOClass::setCalibrationPoints(float _air_calibration, float _zero_calibration)
{
    air_calibration = _air_calibration;
    zero_calibration = _zero_calibration;
}

//!*****
//! Name: DOConversion()
//! Description: Converts the DO voltage into a percentage of concentration
//! Param: float input : voltage measured
//! Returns: float value : the dissolved oxygen concentration of the solution
//!*****
float DOClass::DOConversion(float input)
{
    // Calculates the concentration of dissolved oxygen
    return (input - zero_calibration)/(air_calibration - zero_calibration) * 100;
}

```

Figura 30. Código interno del Smart Water del sensor DO

4.2.3 Sensor de ORP

El proceso de Oxidación – Reducción, también llamado REDOX u ORP (Potencial Oxidación Reducción) por sus siglas en inglés, hace referencia a la reacción química en donde se produce una transferencia de electrones (e^-) entre los elementos químicos que intervienen, ocasionando un cambio en sus estados de oxidación.

- Oxidación es el proceso en el que un átomo o grupo de átomos pierde electrones aumentando sus cargas positivas, o lo que es lo mismo, disminuyendo las cargas negativas.
- Reducción es el proceso en el que un átomo o grupo de átomos gana electrones, aumentando sus cargas negativas o lo que es lo mismo, disminuyendo las cargas positivas.

Tipos de agentes implicados en la reacción química.

- Agente reductor (suele ser ácido) es cuando se cede electrones (e^-) de su estructura química al medio, esto hace que aumente su estado de oxidación, por lo tanto se oxida.
- Agente oxidante (por lo general cáustico) es cuando capta electrones (e^-). El estado de oxidación es inferior al que tenía, se dice entonces que se reduce.

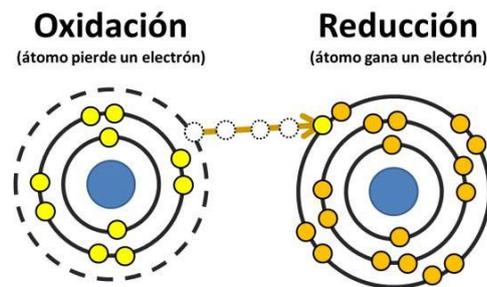


Figura 31. Representación del proceso REDOX

Normalmente, las reacciones REDOX vienen acompañadas de cambios de pH en el medio. Los valores de ORP aumentan cuando la solución es más alcalina y su voltaje es más alto cuando hay más oxidación.

4.2.3.1 Potencial REDOX

El potencial REDOX (ORP) es una medida efectiva para medir la energía química de oxidación-reducción mediante un electrodo convirtiéndola en energía eléctrica, por lo que la unidad de medida se expresa en milivoltios (mV).

En 1972, la OMS adoptó esta medida como la más fiable para evaluar la calidad sanitaria del agua potable, quedando establecido que su valor adecuado es de 650 mV.



Figura 32. Relación conductividad y tiempo de eliminación de bacterias

Este tipo de sensores están diseñados para medir la actividad de los electrones en una disolución. Es considerado como un proceso análogo a la medición del pH, ya que este último mide la actividad de los protones y el ORP mide la actividad de los electrones. Además, también es una reacción que se da en la medición del oxígeno disuelto.

Las reacciones REDOX en la naturaleza están limitadas por la disponibilidad de electrones en el medio (controlada por la reacción intermedia predominante). Si la medición con sensores ORP da como resultado que ORP mayor o igual 600mV, se está ante un ambiente oxigenado.

A continuación, en la Figura 33, se expone un gráfico ilustrativo de los valores de tensión en función del pH que sirve para saber las condiciones que normalmente se toman como oxidantes y reductoras.

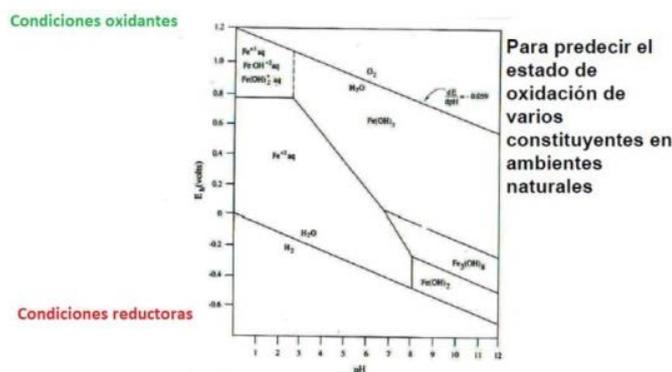


Figura 33. Relación voltaje frente a pH

La aplicación del sensor de ORP es muy amplia, y tiene un uso muy extendido e importante en el proceso de potabilización del agua, un proceso de tratamiento del agua para su consumo sin que se presenten riesgos para la salud, eliminando aquellas sustancias que resultan tóxicas para las personas, como el cromo, el plomo o el zinc, así como algas, arenas o las bacterias y virus que puedan estar presentes en el agua. En definitiva, se trata de eliminar cualquier potencial de riesgo para la salud.

La importancia de este sensor en el proceso de potabilización se debe a su precisión y exactitud en la medición de las reacciones electroquímicas que se dan en el agua (fermentación, la digestión anaeróbica, la eliminación de fósforo, el lavado, el cromado, la destrucción de cianuro y la corrosión). De manera que la presencia de sensores de ORP puede ayudar a controlar dichos procesos.

El valor de ORP medido en una disolución, suministra una medida inequívoca de la eficacia de la desinfección, es decir, no hay productos químicos en concentración apreciable que se oxiden o reduzcan sin generar un proceso de desinfección.

En función de las condiciones naturales del territorio de donde proceda el agua, el proceso de potabilización varía. En aguas superficiales de lagos o ríos, el tratamiento de potabilización suele consistir en un proceso de separación de ciertos componentes concretos del agua natural de esas características, seguido de la precipitación de impurezas, filtración y desinfección con cloro u ozono, siendo necesaria una medición de estos dos últimos elementos con el sensor de ORP.

4.2.3.2 Descripción de los sensores de ORP

Los sensores de potencial de reducción – oxidación miden la habilidad de una solución de actuar como agente oxidante o reductor. Para conseguir buenos resultados es importante contar con una correcta combinación de sistema de referencia, unión y forma. Además, permite monitorizar electrónicamente lo que está sucediendo en el agua.

En general, un sensor de tipo ORP mide el potencial del agua para que los oxidantes capten electrones de otra sustancia. Si bien en situaciones donde el agua se trata con cloro en el proceso de potabilización o desinfección del agua (en caso de agua potable, piscinas, balnearios o acuarios) el sensor no mide la cantidad de cloro, pero sí es una lectura en tiempo real del rendimiento del cloro.

El electrodo del dispositivo REDOX es igual a uno de pH (apartado 4.2.4), aunque con la excepción de que en el sensor ORP se usa un metal noble (platino, plata u oro) ya que no interfiere en la reacción química que se está procesando, es decir, los metales de este tipo no se oxidan ni se deterioran. Cuando el electrodo se expone a agentes oxidantes o reductores, los electrones se transfieren constantemente en su superficie de medición, y es esta circulación la que genera un pequeño voltaje. El electrodo de referencia es de cloruro de plata (AgCl) como también ocurre con el sensor de pH, el cual se conecta a una solución de agua salada. Los electrodos de ORP miden el voltaje a través de un circuito formado por los dos electrodos y la medición se puede realizar utilizando el modo de milivoltios de un medidor de pH.

El voltaje único se llama potencial de oxidación-reducción, donde un voltaje positivo muestra una solución que atrae electrones (agente oxidante). Los instrumentos de ORP pueden medir el potencial de reducción - oxidación en el rango de valores comprendidos entre -450 a +1100 mV. Las lecturas hacia la región positiva de este rango por estos instrumentos indican un agente oxidante fuerte, mientras que las lecturas hacia la región negativa indican un agente reductor fuerte.

La velocidad de un instrumento de ORP está directamente relacionada con la densidad de corriente de intercambio derivada de la concentración, el sistema de reducción y oxidación, y el electrodo. La velocidad disminuye cuando el ORP de la muestra es similar al ORP del electrodo.

4.2.3.3 Sensor ORP del dispositivo Smart Water de Libelium

La sonda comercializada Libelium está constituida por una combinación de electrodos cuya salida de tensión (V) es equivalente al potencial eléctrico de la solución medida. El valor de salida que ofrece el circuito al que está conectado, es leído directamente por el convertidor A/D que se encuentra en la placa del propio Smart Water, siendo el valor de 2,048 V el valor de referencia para obtener el potencial real de la reacción REDOX en voltios.

Dicho valor de referencia es seleccionado y calculado previamente en la parte de diseño y es utilizada por el conversor analógico digital del Smart Water para garantizar la conversión precisa de la señal y los datos.



Figura 34. Sensor ORP de Libelium

Se resume brevemente las características del sensor:

- Tipo de sensor: combinación de electrodos.
- Potencial eléctrico: 245-270 mV.
- Rango de medida: de 0mV a ± 1999 mV.
- Impedancia de referencia: 10 k Ω .
- Estabilidad: ± 8 mV/24h.
- Longitud de cable: 500cm.

4.2.3.4 Proceso de calibración

El proceso de calibración es semejante en todos los sensores descritos anteriormente, incluyendo el momento en el que se debe realizar esta práctica. A continuación, se detalla el proceso específico para este tipo de sensor.

1. Conectar el sensor en el terminal E del dispositivo Smart Water.
2. Conectar el Smart Water al puesto de trabajo y seleccionar el código con nombre “*ORP sensor reading*”.
3. Preparar la solución con el líquido de ORP 225mV para realizar los ensayos.
4. Compilar el código en el dispositivo, limpiar adecuadamente el sensor con agua destilada y secarlo cuidadosamente para evitar contaminar la solución de calibración.
5. Introducir el sensor en la solución y remover bien para que no se produzcan burbujas. Una vez se ha comprobado la ausencia de las mismas, se procura que el sensor quede inmóvil. Se espera hasta que el valor que aparece en el monitor serie se estabilice y posteriormente anotarlo.
6. Retirar el sensor y limpiar con agua destilada, procediendo al secado posterior.
7. Calcular el valor del offset del sensor. El valor del potencial de la solución es de 0.225 V, por lo tanto, el offset se obtiene con la diferencia del valor obtenido y el valor de la solución. Posteriormente dicho valor se introduce en el código del dispositivo Smart Water.

$$\text{Offset} = \text{Valor medido} - \text{Valor real}$$

4.2.3.5 Proceso de validación

El proceso de validación es el mismo proceso seguido que en el caso del sensor de conductividad.

4.2.3.6 Mantenimiento

Si el sensor no ha sido utilizado durante un periodo grande de tiempo es recomendable darle un baño en una solución de 3.3 mol/L de cloruro potásico (KCl) durante aproximada dos horas.

4.2.4 Sensor de pH

El pH es una medida logarítmica que mide el potencial de hidrógeno ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$), es decir, mide la concentración de iones hidrógeno $[\text{H}^+]$ o hidroxilo $[\text{OH}^-]$ que hay en una solución. Siguiendo la escala de la Figura 35, un pH comprendido entre los valores [0,6] la solución es de carácter ácido, y si el rango es entre [8-14] la solución es de carácter básico, Siendo un pH 7 igual a una solución neutra. Un ejemplo es que una solución con 10^{-12} moles de ion H^+ , su pH es de 12 (solución básica).

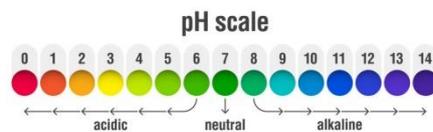


Figura 35. Escala de pH

4.2.4.1 Descripción de los sensores de pH

Se trata de un electrodo especialmente preparado para permitir la migración de iones de hidrógeno $[\text{H}^+]$ a través de una “barrera” selectiva, de esta forma y proporcional al pH se genera una diferencia de potencial medible en voltios.

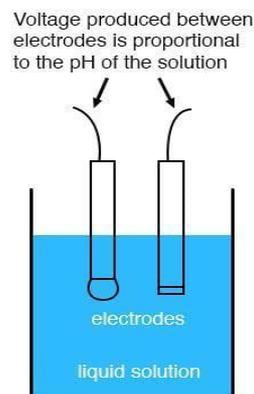


Figura 36. Esquema simple de los electrodos

A cada valor de pH le corresponde un valor eléctrico medido en milivoltios (mV). Esto quiere decir que si el valor de pH medido por el sensor tiene un valor de 7 el valor reflejado es de 0mV (pH=7 es en valor eléctrico 0 mV). Los otros valores de referencia son: pH=0 con un valor eléctrico de 400mV y pH=14 con un valor eléctrico de -400mV. De manera que los valores de pH comprendidos entre 0 y 6 equivalen a valores de tensión positiva y los valores de pH comprendidos entre 8 y 14 equivalen a valores de tensión de signo negativo.

El electrodo que forma el sensor normalmente suele ser de cristal y en su extremo contiene una terminación en forma esférica. El electrolito de referencia que se encuentra en el interior del

electrodo de cristal es la solución estándar de cloruro de potasio (KCl 3M). Además, el interior del tubo de cristal (electrodo) contiene un tubo muy fino de plata (Ag) /cloruro de plata (AgCl) para la conexión eléctrica.



Figura 37. Muestras de los electrodo

El tubo del extremo derecho es el que recubre al electrodo más delgado a modo de protección. También contiene el elemento de plata y el líquido de referencia para que sea posible la conexión eléctrica.

A nivel químico, sucede una disociación de cargas tanto en el líquido del cual se quiere averiguar el pH como en el líquido de referencia del electrodo. Por lo que el pH bajo criterio químico es la diferencia de $[H^+]$ entre el electrodo y el líquido a medir, tal y como se detalla a continuación.

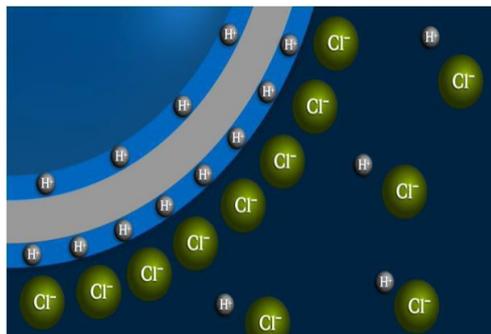


Figura 38. Disociación de cargas

A continuación, se van a exponer los tres casos diferentes que se pueden diferenciar según sea la concentración de iones hidrógeno tanto en el electrodo como en el líquido de medida, dando lugar a medios ácidos, básicos o neutros.

1. Medio ácido: es cuando la concentración de iones hidrógeno $[H^+]$ en el electrodo es menor que en el líquido de medida, dando lugar a una diferencia de potencial positiva ($\Delta V > 0$), esto hace que el valor de pH sea menor de siete ($pH < 7$) y por tanto se habla de un medio ácido.

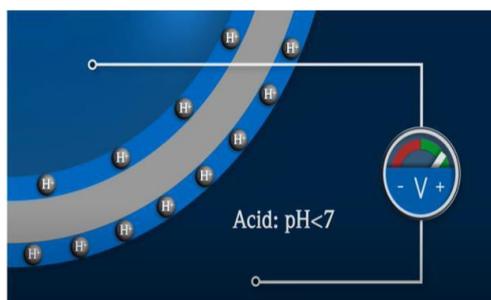


Figura 39. Relación entre la $[H^+]$ y la tensión eléctrica para $pH < 7$

2. Medio neutro: es cuando la concentración de iones hidrógeno $[H^+]$ en el electrodo es igual que en el líquido de medida, dando lugar a una diferencia de potencial igual a cero ($\Delta V = 0$), esto hace que el valor de pH sea igual a siete ($pH = 7$) y por tanto se habla de medio neutro.

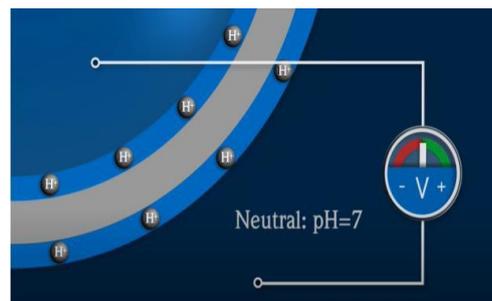


Figura 40. Relación entre $[H^+]$ y la tensión para $pH=7$

3. Medio básico: es cuando la concentración de iones hidrógeno $[H^+]$ en el electrodo es mayor que en el líquido de medida, dando lugar a una diferencia de potencial negativa ($\Delta V < 0$), esto hace que el valor de pH sea mayor a siete ($pH > 7$) y por tanto se habla de medio básico.

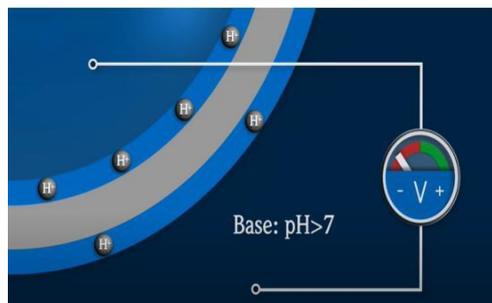


Figura 41. Relación entre $[H^+]$ y la tensión para $pH>7$

4.2.4.2 Sensor pH del dispositivo Smart Water de Libelium

El sensor de pH, al igual que ocurre con el de tipo ORP, es un dispositivo formado por una combinación de electrodos que proporciona una tensión proporcional al pH de la solución, donde el valor de referencia del circuito 2,048 V corresponde a un pH igual a 7. Como se puede observar la tensión de referencia es el mismo que en el caso del sensor de ORP, esto quiere decir que comparten el convertidor analógico – digital, por lo que comparte el mismo diseño electrónico. Para conseguir que las medidas sean lo más precisas posibles, es necesario hacer una calibración y compensar la salida del sensor debido a la variación de temperatura de la calibración en el momento.



Figura 42. Sensor pH de Libelium

Las principales características del sensor son las siguientes.

- Tipo de sensor: combinación de electrodos.
- Rango de medida: pH de 0 a 14.
- Temperatura de operación: de 0°C a 80°C.
- Impedancia interna: $\leq 250 \text{ M}\Omega$.
- Repetibilidad: 0.017.
- Tiempo de respuesta: $<1 \text{ min.}$
- Potenciañ eléctrico 0: $7\pm 0,25\text{p.}$
- Porcentaje de pendiente (PTS): $>98,5.$
- Ruido: $< 0,5\text{mV.}$
- Error alcalino: 15mV.
- Precisión de lectura: dependiente de la calibración.
- Longitud de cable: 500cm.

4.2.4.3 Proceso de calibración

1. Conectar el sensor al terminal A del dispositivo Smart Water.
2. Conectar el Smart Water al puesto de trabajo y seleccionar el código “*pH sensor reading*”.
3. Preparar en diferentes vasos de precipitado las soluciones de calibración con distintos niveles de pH (4, 7 y 10).
4. Compilar el código en el dispositivo e introducir tanto el sensor de pH como el de temperatura en la solución de pH 7. Una vez estabilizado el valor en Voltios del sensor de pH y el valor en grados centígrados (°C) del sensor de temperatura, estos deben ser anotados.
5. Retirar los sensores, limpiar adecuadamente con agua destilada y después secarlos.
6. Introducir los sensores en el vaso que contiene la solución con “pH 4”. Esperar a que los valores de los sensores se estabilicen con el tiempo y anotar los valores correspondientes.
7. Retirar de nuevo los sensores, limpiarlos con agua destilada y secar.
8. Introducir una última vez los sensores en el recipiente de pH 10 y esperar a que los valores sean estables para anotarlos.
9. Retirar de nuevo los sensores, enjuagarlos con agua destilada y secarlos.
10. Con los valores anotados, se debe realizar una media entre los valores de temperatura de las soluciones (aunque el proceso se realice en la misma sala, a igual temperatura ambiente, y con pocos minutos de diferencia, los valores de este parámetro en las tres medidas pueden variar mínimamente debido a diversos factores externos).
11. Anotar los resultados en las líneas de código correspondientes, que es “*cal point pH*” donde se escriben los resultados de las tensiones obtenidas para los distintos valores de pH y en “*cal temp*” se anota la temperatura media obtenida.

4.2.4.4 Proceso de validación

El proceso de validación es el mismo proceso seguido en la validación de la calibración del sensor de conductividad.

4.2.4.5 Mantenimiento

Después de usar el sensor, este deberá de ser limpiado con agua destilada y después secarlo. El sensor debe ser guardado en una solución de mantenimiento como es la solución de 3.3 mol/L KCl (cloruro potásico) según indica el fabricante. Esta recomendación fue confirmada por los equipos de la Universidad Loyola y la Universidad de Comillas (colaboradores del proyecto).

En caso de que el sensor haya sido calibrado y vaya a ser utilizado en un periodo corto de tiempo, no guardar el sensor en el líquido de mantenimiento, ya que cabe el riesgo de perder el proceso de calibración del sensor.

Si al realizar el proceso de calibración previa extracción del sensor de la solución KCl, limpieza y secado, los valores son irregulares y no siguen una lógica (como puede ser obtener un pH negativo), se debe dejar reposar en agua destilada en torno a cinco minutos. Si vuelve a repetirse el inconveniente, el tiempo de reposo debe aumentarse de 10 a 20 minutos. Esto sucede por saturación de los sensores al estar un tiempo prolongado sumergido en cloruro potásico (KCl).

4.2.5 Sensor de Temperatura

El sensor de temperatura del módulo Smart Water de Libellium ya ha sido calibrado por el fabricante [19]. El sensor de temperatura con el que se trabaja es una Pt-1000. Es un sensor RTD (Resistance Temperature Detector) de platino capaz de modificar su resistencia eléctrica al cambio de la temperatura y cuya resistencia da un valor de 1000Ω a 0°C . Aunque este sensor no se haya tenido que calibrar antes de su uso, debe pasar por dicho proceso antes de ser distribuido. De modo que debe pasar por dos calibraciones comunes a todos los sensores de este tipo.

1. Caracterización: se determina el valor de la resistencia a varios puntos de temperatura y los datos se ajustan a una expresión matemática. A continuación, se describe brevemente para que se lleve a cabo esta metodología.
 - a. Poner en la fuente de temperatura y próximas entre sí la sonda de referencia y la unidad principal.
 - b. Se conectan los cables de conexión a los lectores.
 - c. Medición y determinación de la temperatura de la sonda de referencia
 - d. Medición y determinación de la temperatura de la resistencia de la unidad principal.
 - e. Ajustar los datos.
2. Tolerancia: Proceso de calibración que se realiza para aplicaciones que no necesitan ser muy precisos y en la que se compara la resistencia de la unidad principal o unidad bajo test respecto a valores definidos a temperaturas específicas.

A continuación, se especifican las características más destacadas del sensor Pt-1000 de Libellium.

- Rango de temperatura: desde los 0°C hasta los 100°C aproximadamente.
- Precisión: cumplimiento bajo norma DIN EN 60751.
- Resistencia a los 0°C : 1000Ω .
- Diámetro: 6mm.
- Longitud del sensor: 400mm.
- Longitud del cable de conexión: 500cm.



Figura 43. Sensor de temperatura y características pt1000

La conexión del sensor corresponde al terminal F del dispositivo Smart Water. La velocidad de transferencia de datos debe estar en 115.200 baudios y el cual es un requisito que se extiende a todos los sensores, ya que es la velocidad predeterminada de comunicación del dispositivo.

4.3 Conexión entre Smart Water y el ASV

El dispositivo Smart Water se encuentra sujeto a la estructura metálica de la parte posterior de la embarcación (Figura 44), a una distancia de pocos centímetros de la caja hermética principal que contiene toda la electrónica y la batería.

Inicialmente, en la fase menos desarrollada del proyecto, el Smart Water contaba con conexión inalámbrica con el ASV mediante el módulo Zigbee, sin embargo, tras varias pruebas se llegó a observar que el sistema perdía su configuración en periodos de tiempo muy cortos interrumpiendo el proceso de prueba. Esto evento ocurría debido a que Zigbee tiene unos emisores de radiofrecuencias muy potentes diseñada para una distancia máxima de unos 10-100 metros, en comparación con la distancia real existente entre el Smart Water (dispositivo emisor) y el módulo Jetson Xavier NX de NVIDIA (dispositivo receptor), alrededor de unos 40-50cm.

De esta manera, las pruebas en campo demostraron que la conexión inalámbrica era ineficiente y que la opción más favorable para la transmisión y el funcionamiento ininterrumpido de la monitorización es la conexión directa a través de un USB desde el emisor (Smart Water) hasta el receptor (módulo Jetson Xavier).



Figura 44. Detalle de la conexión del Smart Water con el ASV

5 REALIZACIÓN DE PRUEBAS

Completado el estudio sobre el comportamiento de los sensores físico-químicos que conforman este proyecto, y teniendo conocimiento de cada proceso de calibración, cada embarcación junto a su dispositivo Smart Water y sensores correspondientes están preparados para llevar a cabo mediciones reales de los distintos parámetros del agua.

En este apartado, se van a exponer los estudios reales realizados dentro del marco de este proyecto de investigación con dos tipos de agua, agua potable de la red de distribución y agua superficial de lago urbano. Además, se mostrarán los resultados obtenidos para cada uno de ellos y serán comparados con los valores de referencia que se toman de fuentes oficiales, particularmente de la empresa sevillana EMASESA.

5.1 EMASESA. Valores referenciales

EMASESA es la Empresa de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla S.A, encargada de gestionar el ciclo integral del agua en Sevilla y su área metropolitana bajo un enfoque sostenible. Aunque comenzó siendo una empresa municipal, en el año 2007 evolucionó a ser una empresa metropolitana por dar cobertura en servicios de abastecimiento, vertido y depuración a los ayuntamientos de las principales poblaciones abastecidas (Dos Hermanas, Alcalá de Guadaíra, La Rinconada, entre otros).

Entre sus acciones, está controlar la calidad del agua, y por ello mensualmente efectúan análisis del agua de todas las redes de distribución que son de su competencia. Posteriormente resultados obtenidos son publicados en el apartado de calidad del agua en su web oficial [20].

En su historial, se puede consultar los resultados no solo del año en curso, si no de años anteriores, lo cual facilita detectar cualquier anomalía o alteración a través del tiempo y poder actuar en consecuencia.

5.2 Pruebas y estudio de resultados

A continuación, en los apartados posteriores, se describen los estudios realizados con los diferentes tipos de agua mencionados con anterioridad, y posteriormente hacer una comparativa entre ambos tomando como referencia los valores de EMASESA.

Además de aspirar a conseguir buenos resultados con los sensores del proyecto, este estudio también tiene como objetivo y prioridad comparar y confirmar que los sensores de las mismas características de las tres embarcaciones de la que consta el proyecto no presentan grandes desviaciones en las medidas y que el proceso de calibrado es efectivo en la misma medida para cada uno de ellos.

5.2.1 Análisis de agua superficial de un lago artificial

El primer análisis que se lleva a cabo con el ASV totalmente equipado es en el Lago de la Vida, un lago urbano que se encuentra en un parque público en el término municipal de Dos Hermanas, Sevilla.

A simple vista el aspecto del agua invita a tener una idea inicial y preconcebida sobre cómo es su calidad. Esto viene dado principalmente por la ubicación del lago y su carácter urbano, donde cabe esperar que el agua se vea afectada de forma negativa por el factor humano (como por ejemplo presencia de restos de plástico), y ambiental, estando frente a un agua contaminada en un porcentaje sin por determinar. Aun teniendo presente estas características, es llamativo que contenga en condiciones medianamente aceptables el crecimiento de plantas acuáticas que asoman a la superficie. Otras de las peculiaridades de este lago que se experimentó en la toma de muestras es la inviabilidad de hacer cualquier análisis en la época estival que involucre la participación de la embarcación, ya que el nivel de agua disminuye de manera considerable dejando casi al descubierto ciertos obstáculos que suponen un riesgo real para la estructura del vehículo.

Antes del proceso de botadura de la embarcación y de poner en marcha la cadena logística, se realiza una puesta a punto de todos los dispositivos involucrados, poniendo especial atención al Smart Water y a los sensores (calibración, posición, etc.), ya que sin ellos el proceso no se puede realizar y el objetivo del proyecto carece de sentido.

Comprobado que todo está en condiciones favorables, se procede al desplazamiento del vehículo hasta la ubicación detallada anteriormente. Una vez allí, aunque la prueba se planifica con anterioridad, se comprueba que no hay obstáculos que puedan dificultar el transcurso de la prueba en aquellos puntos en los que se ha programado la parada del ASV para la toma de muestras (Figura 45). Una vez se dispone el vehículo en el agua, se procede a la toma de datos.



Figura 45. Lago de la Vida y los puntos iniciales de análisis

Ante la dificultad del lugar a tener los tres vehículos a la vez funcionando en el agua, se hace un primer estudio con los vehículos ASV_1 y ASV_2, y luego se realiza el mismo recorrido con el vehículo ASV_3 bajo las mismas condiciones. Posteriormente se hace un post procesado de los datos registrados y se comparan los resultados de cada uno de los sensores.

Ante las limitaciones del lugar de albergar la flota completa con los tres vehículos en marcha al mismo tiempo, se plantea hacer dos veces el mismo recorrido. En primer lugar, se comprobarán los sensores ubicados en los ASV_1 y ASV_2. Luego se realiza el mismo recorrido con el vehículo ASV_3. El momento del día en el que da comienzo la prueba es durante las primeras horas de la mañana, ya que son pruebas que se pueden dilatar en el tiempo. Es por ello que la segunda parte en la que se ve involucrado el ASV_3, al no poder disfrutar de las mismas condiciones tanto temporales como climáticas, se realiza al día siguiente.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para ASV_1 y ASV_2 para cada punto establecido. El patrón en la organización de los datos reflejados se repite para cada sensor, de manera que en primer lugar se representan los datos de la media y la incertidumbre obtenida con el proceso Gaussiano, cuya imagen de la izquierda corresponde al ASV_2, y la imagen de la izquierda al ASV_1. Luego se representan los datos obtenidos según la base de datos, donde las muestras azules corresponden a los datos del ASV_2 y las muestras en verde al ASV_1.

- Sensor de conductividad eléctrica (EC)

Los valores aproximados según la escala y el procesado de la información es que para el ASV_2 se tiene una conductividad cercana a los 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y para el ASV_1 se encuentra dentro del rango de los 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

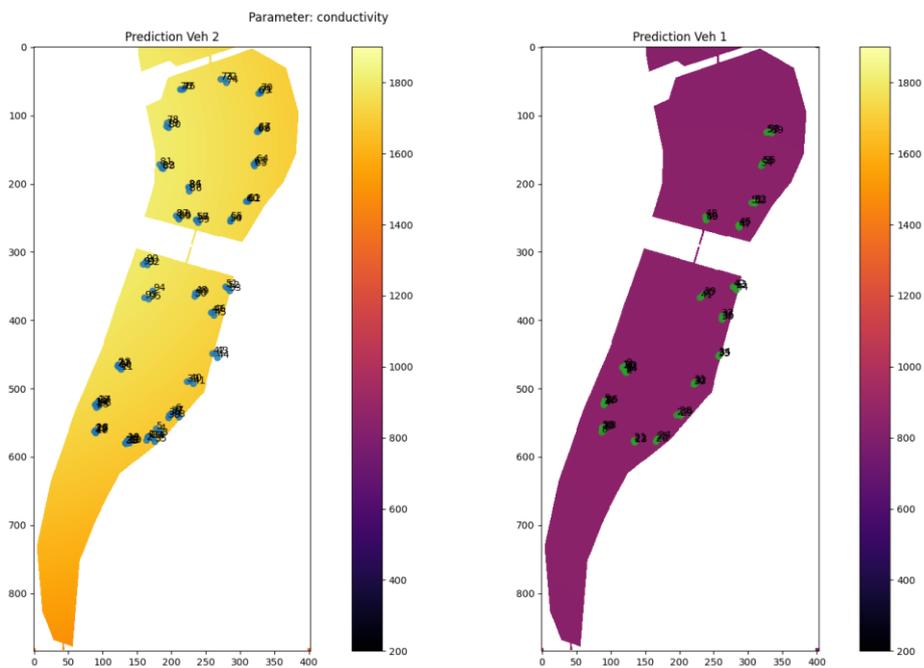


Figura 46. Modelo estimado del parámetro EC en el ASV_2 y el ASV_1

Como se puede observar en la Figura 46, los valores obtenidos distan entre los sensores de ambas embarcaciones. Además, según se puede ver en la Figura 47 los resultados del ASV_2 presentan mayor dispersión debido al rango entre los que se mueve la conductividad eléctrica en comparación con el vehículo primero.

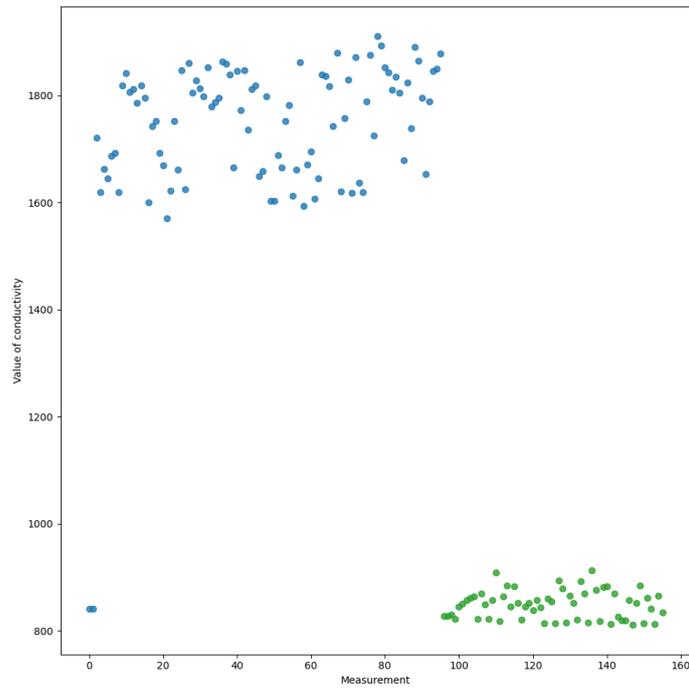


Figura 47. Muestras obtenidas con ambos vehículos

- Sensor de pH

Los valores aproximados según la escala y el procesado de la información son: para el ASV_2 se alcanza un pH con valor aproximado entre 8.5 y 9, y para el ASV_1 se obtiene un valor de pH que oscila entre 9 y 9.5.

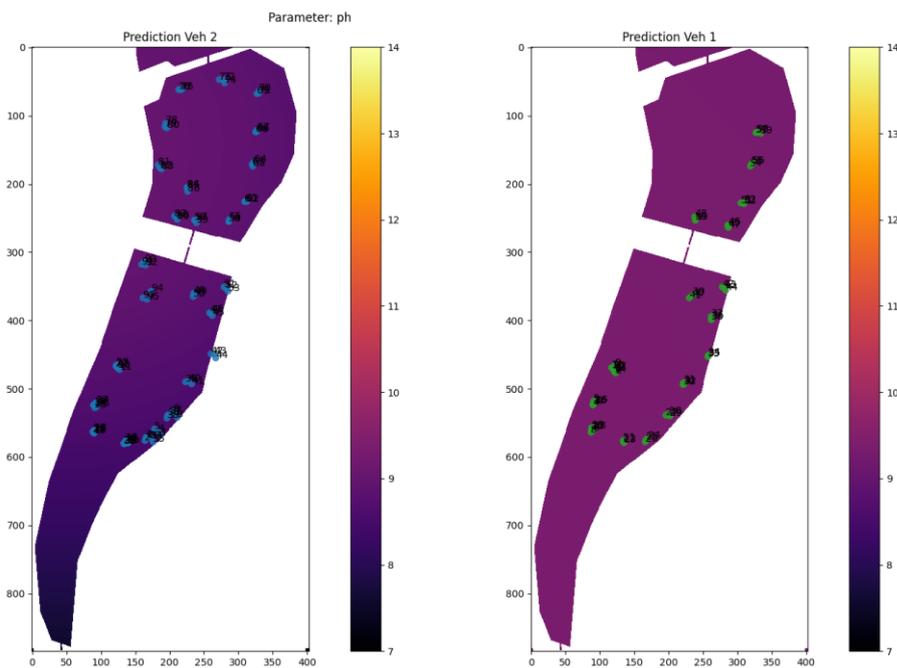


Figura 48. Modelo estimado del parámetro pH en el ASV_2 y el ASV_1

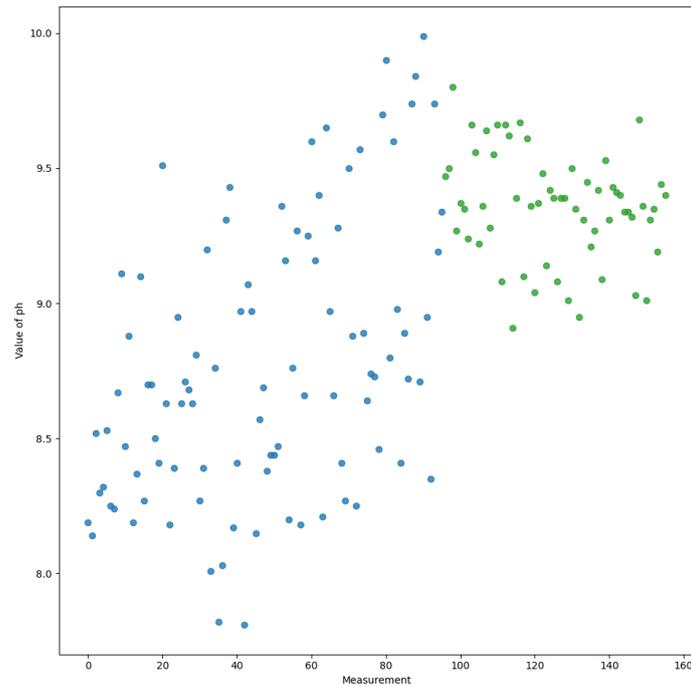


Figura 49. Muestras obtenidas con ambos vehículos

A pesar de que el análisis de la Figura 48 hace pensar que los datos de pH son uniformes en el ASV_2, el análisis de la dispersión de los datos, arroja que dicho sensor presenta mayor dispersión respecto al sensor ubicado en el ASV_1. Aunque esto no implica error en su funcionamiento.

- **Sensor Reducción - Oxidación (ORP)**

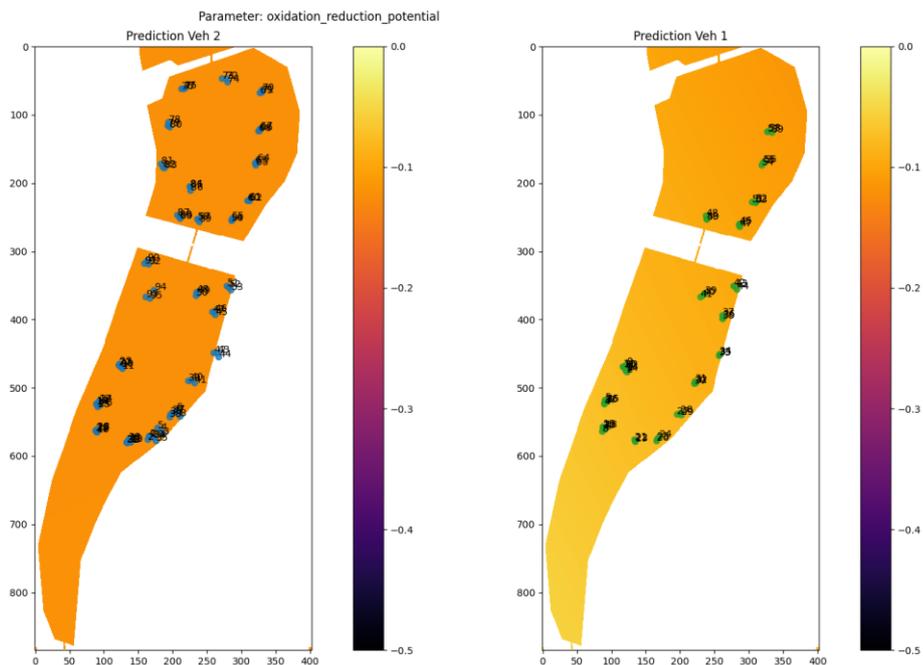


Figura 50. Modelo estimado del parámetro ORP en el ASV_2 y el ASV_1

Los valores reflejados en la figura anterior, muestra cómo en ambos casos los sensores dan valores similares y de valor negativo. La dispersión de los datos reflejados en la Figura 51 también tiene cierta similitud, aunque sigue la tendencia de los casos anteriores, donde el ASV_2 presenta mayor dispersión en los datos.

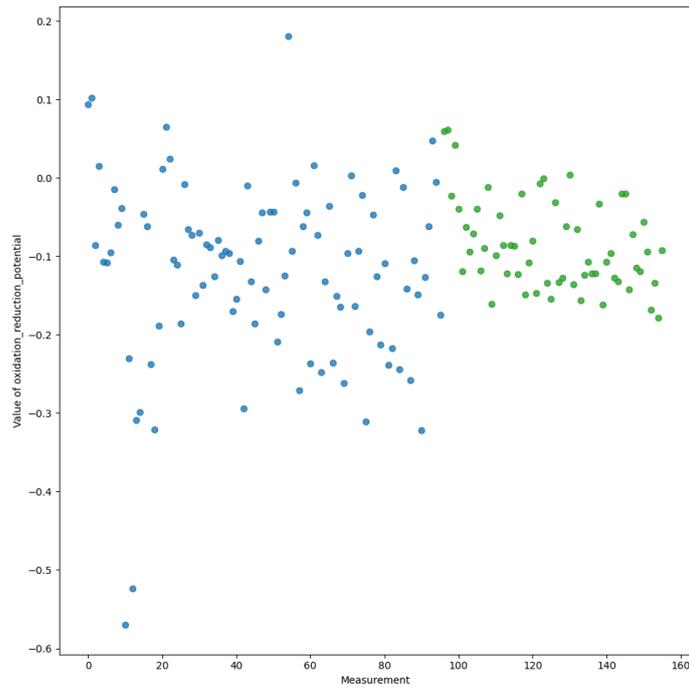


Figura 51. Muestras obtenidas con ambos vehículos

- Sensor de Oxígeno Disuelto (OD)

La medición de Oxígeno Disuelto es un proceso inestable, a la vez que delicado. Como se demuestra en la Figura 52 en el agua es inviable e imposible que el nivel de oxígeno sea del cero por ciento, por lo que se evidencia un error en la calibración o bien un defecto en el sensor, el cual debe pasar por una revisión posterior a la prueba en campo.

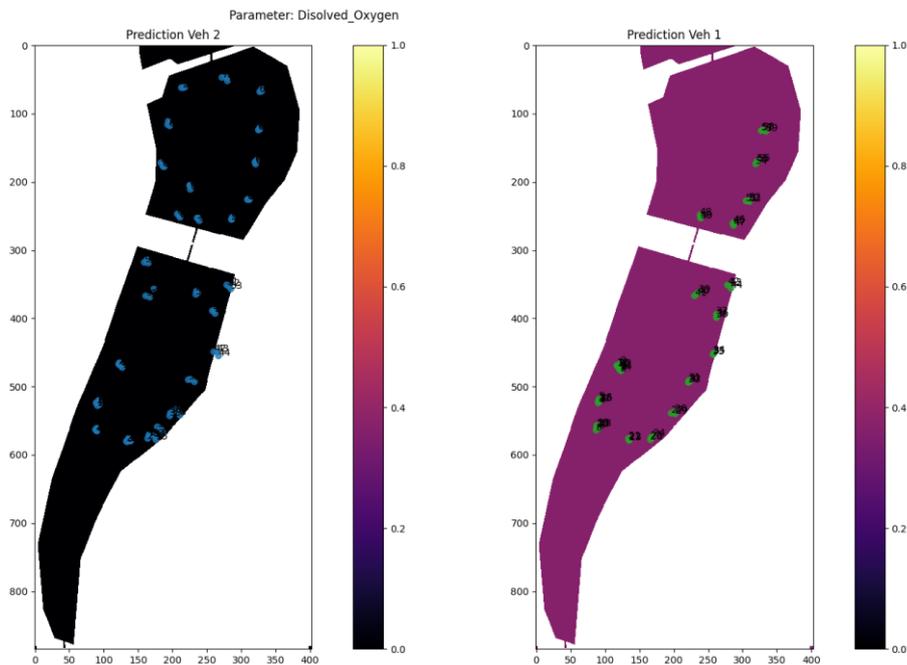


Figura 52. Modelo estimado del parámetro DO en el ASV_2 y el ASV_1

A la hora de hacer el análisis de la dispersión de datos, se puede ver cómo las muestras en verde están todas a nivel cero y todos los puntos cercanos formando una recta.

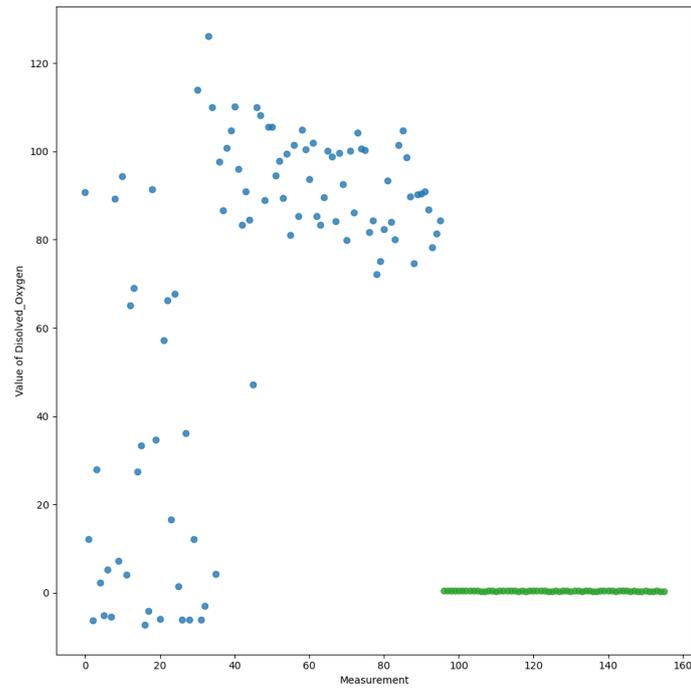


Figura 53. Muestras obtenidas con ambos vehículos

- Sensor de temperatura

A pesar de ser sondas ya calibradas en fábrica, se ve que pueden tener pequeñas diferencias de valor entre una sonda y otra obteniendo valores entre los 16 °C y los 18 °C. En este caso puede ser por el desgaste que el sensor que forma parte del ASV_1 ha tenido, por ser el primero en adquirirse.

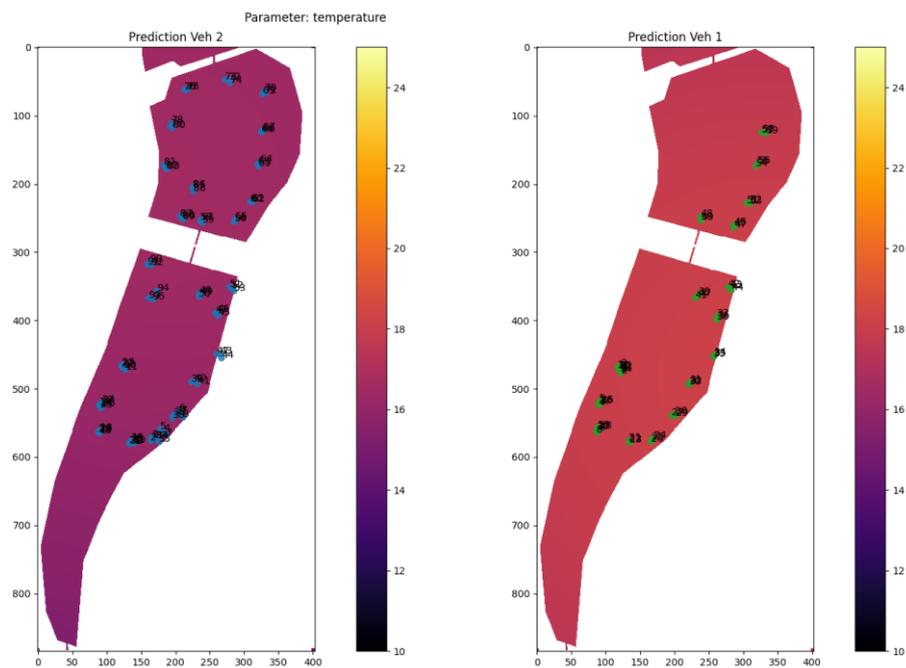


Figura 54. Modelo estimado del parámetro de temperatura en el ASV_2 y el ASV_1

Por último, en la Figura 55 se presentan los datos recogidos por la base de datos en ambos vehículos.

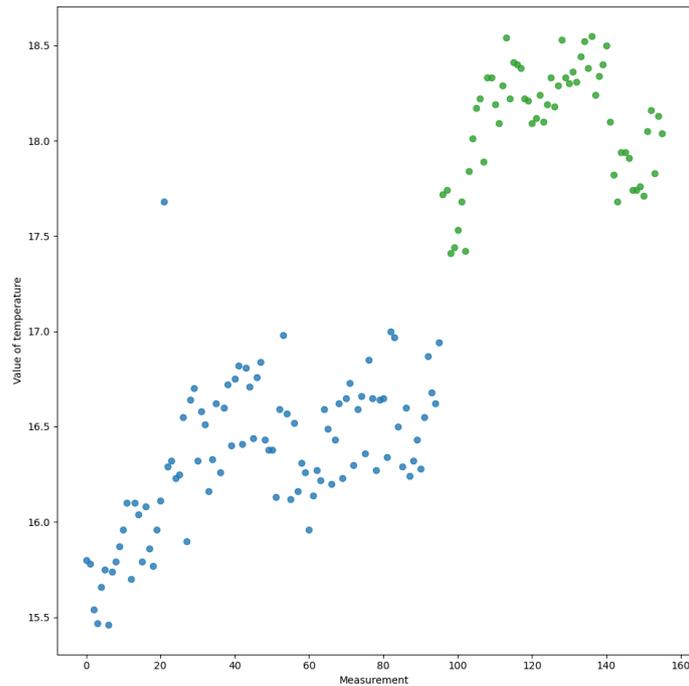


Figura 55. Muestras obtenidas con ambos vehículos

Tras concluir las pruebas con los dos primeros vehículos, se procede a detallar los resultados de la prueba con la tercera y última embarcación disponible. En esta ocasión, se decidió post procesar los datos de manera que se pudiera obtener los datos medidos en cada punto de medición, para poder tener así más detalle del proceso. Por ello, se tiene en la Tabla 6 los resultados obtenidos en los puntos determinados para tomar las muestras de agua y hacer el análisis.

Puntos	Temp. (°C)	Cond. (μS/cm)	pH	DO (%)	ORP (V)
0	22.03	0.6	7.2	90.0	0.246
1	14.91	1739.6	8.29	66.5	-0.082
2	14.81	1645.3	7.7	74.3	0.039
3	15.32	2022.1	8.78	73.1	-0.055
4	14.91	1518.6	8.4	65.8	-0.108
5	14.88	1605.2	7.88	67.6	-0.16
6	14.88	1521.9	8.6	71.1	-0.148
7	14.93	1634.7	7.91	69.5	-0.141
8	14.89	1632.6	7.89	71.9	0.017
9	14.9	1526.0	9.14	68.2	-0.226
10	14.85	1685.3	8.14	63.5	0.01
11	15.01	1671.3	7.95	70.4	-0.126
12	14.92	1782.1	9.01	52.0	0.015
13	14.91	2053.1	8.57	57.9	-0.133

Tabla 6. Datos de los puntos obtenidos según los puntos de análisis

Como ocurriera en la prueba anterior, el patrón en la organización de los datos reflejados, se repite para cada sensor, de manera que en la figura de la izquierda se muestra la media de los datos del (modelo estimado) y las posiciones donde han sido tomados las muestras y a la derecha se muestra la incertidumbre.

- **Sensor de conductividad eléctrica (EC)**

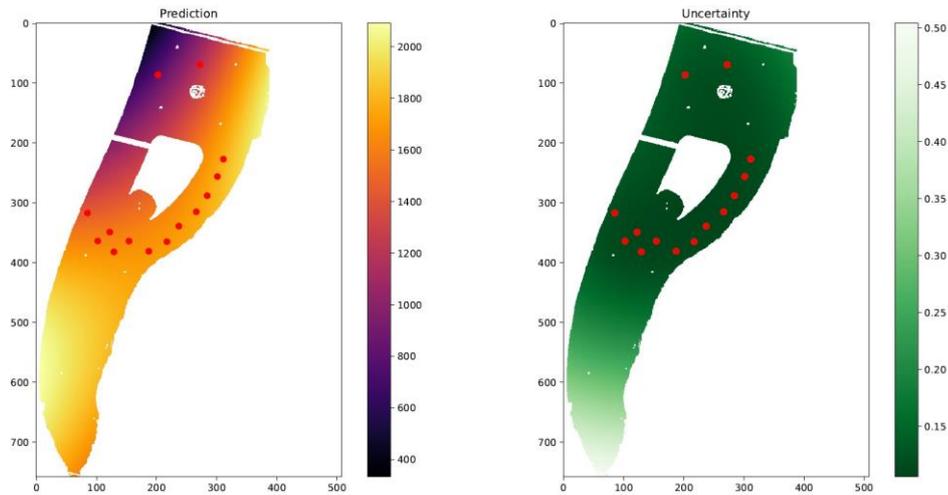


Figura 56. Representación del modelo estimado del parámetro EC y la incertidumbre

En la Tabla 7, se muestra la comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores mínimo y máximo medidos por el sensor de conductividad.

Valor paramétrico	Valor mínimo	Valor máximo
< 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1518.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$	2053.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tabla 7. Comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores medidos

- **Sensor de pH**

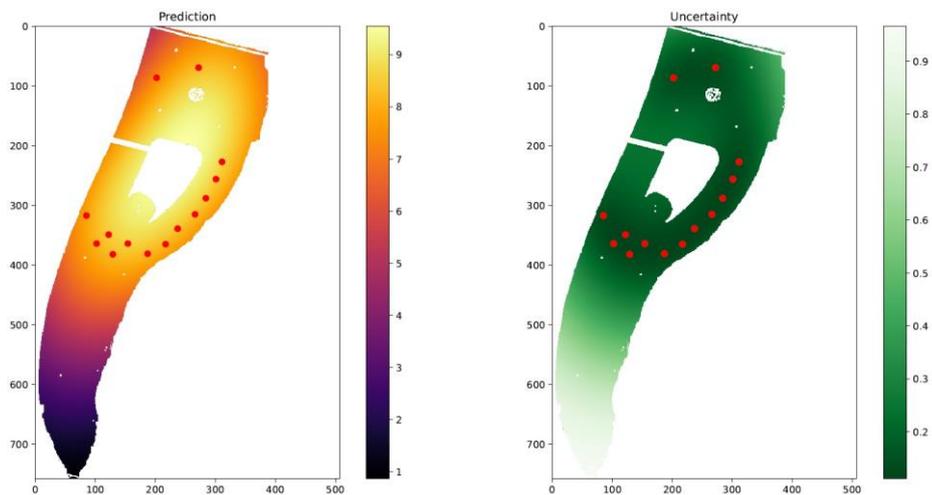


Figura 57. Representación del modelo estimado del parámetro de pH y su incertidumbre

La tabla compara el valor estandarizado para el agua potable y los valores mínimo y máximo medidos por el sensor de pH. Las especies acuáticas suelen vivir en aguas con pH entre valores 6.0 y 8.2.

Valor paramétrico	Valor mínimo	Valor máximo
6.5 - 9.5	7.7	9.14

Tabla 8. Comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores medidos

La obtención del valor máximo de pH contrasta con el valor máximo que puede presentar el agua en su pH para que sea posible la vida acuática, por lo que hace pensar que existe un pequeño desajuste bien en la calibración, o bien es un error dependiente de otro factor y el cual no se tiene controlado.

- Sensor Reducción - Oxidación (ORP)

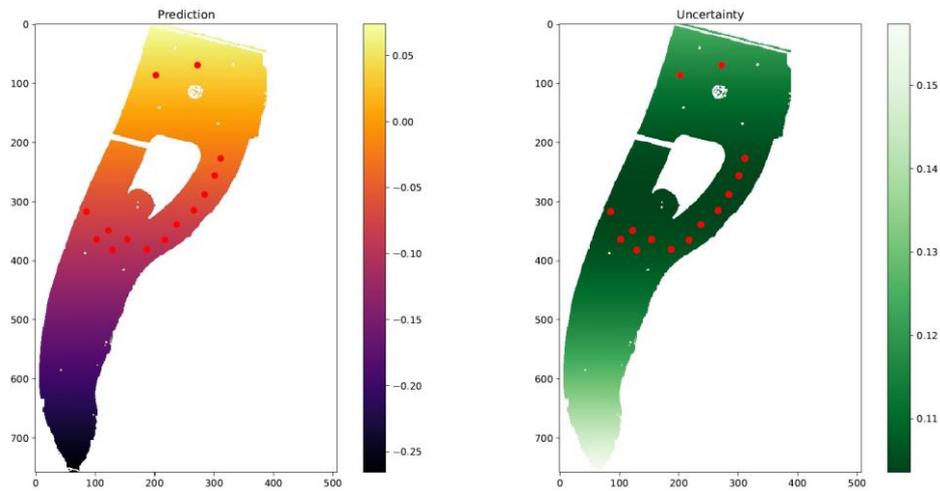


Figura 58. Representación del modelo estimado ORP y la incertidumbre medida

En la Tabla 9 se muestra la comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores mínimo y máximo medidos por el sensor de ORP.

Valor paramétrico	Valor mínimo	Valor máximo
0.25 - 0.9 V	-0.226 V	0.039 V

Tabla 9. Comparación entre el valor estandarizado para el agua potable y los valores medidos

- Sensor de Oxígeno Disuelto (OD)

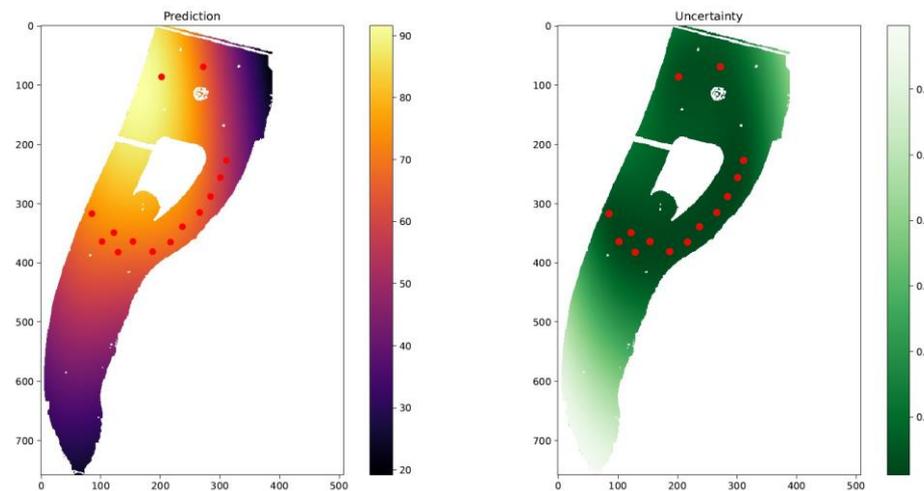


Figura 59. Representación del modelo estimado del parámetro DO y su incertidumbre

En esta ocasión, el resultado arrojado por la Figura 59, refleja un aparente buen funcionamiento de este sensor. En la Tabla 10, se detalla el valor estandarizado para el agua potable (desde 0 hasta 15mg/l o 75% considerando el rango de medida del sensor), y los valores mínimo y máximo medidos por el sensor.

Valor paramétrico	Valor mínimo	Valor máximo
0 - 75 %	52.0 %	74.3 %

Tabla 10. Comparación de valores

- Sensor de temperatura

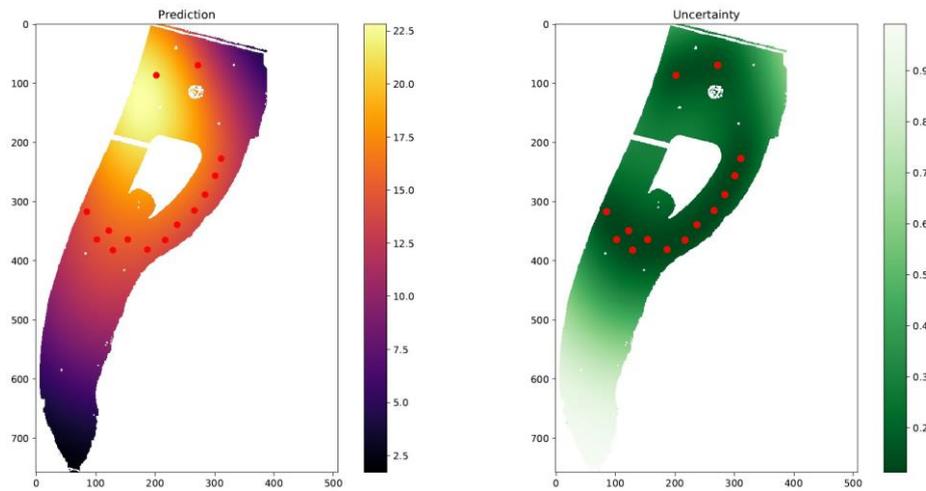


Figura 60. Representación del modelo estimado de la temperatura y la incertidumbre

En la Tabla 11, se recogen los valores máximos y mínimos registrados en el transcurso del análisis.

Valor mínimo	Valor máximo
14,81°C	15,32°C

Tabla 11. Valores de temperatura

Con esta última medida se da por finalizada el estudio de los parámetros del agua. Es importante tener en cuenta que la primera muestra fue tomada casi de forma inmediata tras situar el ASV_3 en el agua, por lo que los valores tomados para el primer punto de muestreo pueden ser valores inexactos.

La finalización de esta prueba lleva a obtener resultados satisfactorios, donde se ha demostrado que el ASV_3 es capaz de obtener y almacenar datos en diferentes puntos, así como la producción de mapas usando procesos gaussianos. Aun así, es conveniente revisar las calibraciones.

Debido a la imposibilidad de conocer en detalle la procedencia del agua del Lago de la Vida, los valores obtenidos por los sensores de las tres embarcaciones se comparan según los únicos valores de referencia que se tienen, que son los del agua de la red de distribución emitido por EMASESA.

Esta incertidumbre sobre los valores umbrales para el agua del lago urbano, y llegar a una conclusión específica sobre su calidad, hace que no se tenga seguridad completa de que los sensores estén analizando correctamente. Surge entonces la motivación de analizar el agua de la red de distribución para validar tanto la calibración como verificar su correcto funcionamiento. Este análisis es el que se detalla en el apartado 5.2.2 que se presenta posteriormente.

5.2.2 Análisis de agua de la red de abastecimiento

El análisis de la calidad del agua de la red de abastecimiento tiene en su modo ejecución una gran diferencia respecto al caso anterior, y es que para este proceso no se necesita trasladar las embarcaciones, ya que se realiza en el laboratorio de trabajo y donde las muestras de agua se toman directamente del grifo. Para ello los sensores y los dispositivos Smart Water son desmontados de los vehículos y situados en una superficie estable. El objetivo de esta prueba es validar el proceso de calibración y ver cómo afecta el paso del tiempo en los sensores comparando aquellos que han sido expuestos numerosas veces al agua (sensores del ASV_1) y los incorporados de manera reciente (ASV_2 y ASV_3).

La puesta a punto de los dispositivos y la preparación de las muestras siguen un determinado plan de acción. En primer lugar, se desmontan los dispositivos Smart Water con sus respectivos sensores de las embarcaciones, y todos sin excepción deben estar debidamente enumerados y diferenciados para que sean fácilmente distinguibles y poder hacer una futura comparación entre ellos. Luego, todo el conjunto es trasladado a una mesa de trabajo, la cual debe estar despejada, limpia y que cumpla las mismas condiciones ambientales en todos sus puntos, es decir, que no quede expuesta a corrientes de aire o fuentes de calor en lados selectivos, ya que puede afectar en las medidas y no cumplirse el objetivo con el que se idea esta prueba.

A continuación, se preparan los recipientes en los que se van a tomar las muestras de agua. Como ya ocurriera en el proceso de calibración, se utilizan vasos de precipitados. Previamente se debe garantizar que estos utensilios de química estén limpios para eliminar así cualquier tipo de impureza que pueda interferir en la acción de los sensores. También es importante atender a ciertos detalles como que todos los vasos tengan la misma medida de agua, que sean tomadas en el mismo momento del día y con pocos minutos de diferencia.

Por último, cuanto se encuentra todo preparado, se hace la inmersión de los sensores en los recipientes. Es importante que se haga cuidadosamente evitando la formación de burbujas, ya que hay sensores que son susceptibles a las mismas. Por otro lado, aquellas muestras en las que están sumergidos los sensores de oxígeno disuelto se cubren en su totalidad en la medida de lo posible, de esta manera se intenta minimizar el intercambio de oxígeno con el medio, favoreciendo que el sensor alcance una estabilidad en la lectura lo más pronta posible.

El proceso de análisis tiene una duración de 24 horas. Pasado este tiempo se procede a desactivar los tres Smart Water y a extraer los sensores de las muestras. Posteriormente se lleva a cabo la extracción de datos y por último el post procesado y análisis de los mismos.

A continuación, se pueden visualizar los resultados de los valores medios obtenidos de un total de 6028 muestras para las tres embarcaciones disponibles.

5.2.2.1 Resultados

- ASV_1

```
average dron1 ORP = 0.18680348164154842
average dron1 COND = 510.8189666362796
average dron1 DO = -507.99984741210886
average dron1 PH = 7.710957856194868
average dron1 WT = 24.951201660373982
average dron1 Raw_PH = 2.032701661146869
average dron1 Raw_DO = 0.5120000361999858
average dron1 Raw_COND = 4830.151817738963
```

- ASV_2

```
average dron2 ORP = 0.22874657269781018
average dron2 COND = 273.9410834764607
average dron2 DO = 31.38406244914074
average dron2 PH = 8.029196712093595
average dron2 WT = 24.862483565617822
average dron2 Raw_PH = 2.0408848889049347
average dron2 Raw_DO = 2.132086290389981
average dron2 Raw_COND = 8180.270530250109
```

- ASV_3

```
average dron3 ORP = 0.21525110428374247
average dron3 COND = 454.12091627659265
average dron3 DO = 63.054992170828974
average dron3 PH = 7.885994226350027
average dron3 WT = 24.042902506636032
average dron3 Raw_PH = 2.0524930083660897
average dron3 Raw_DO = 1.4372464096479822
average dron3 Raw_COND = 3230.6120331178554
```

Mencionar que los cinco primeros datos corresponden a las medidas de los sensores ya procesados y en sus respectivas unidades, mientras que los datos con la etiqueta “raw” hace referencia a los datos en valores de tensión, aunque para la medida de ORP se obtiene directamente en dicha unidad [V].

Seguidamente, se comprueban estos valores con los valores estipulados según el informe de EMASESA para el año 2022, observándose cómo se ha conseguido obtener resultados casi idénticos. La falta de coincidencia en su totalidad entre los datos obtenidos con los sensores de Libelium y los datos ofrecidos por EMASESA, puede deberse a diferentes factores, como por ejemplo pequeños desajustes en la calibración bien en el registro de datos en el entorno de programación, o bien si hay dos parámetros que son dependientes, es suficiente que uno de ellos sufra una leve variación para que se haga notar en el otro parámetro a medir. Luego aquellos resultados que distan más de los expuestos en la Figura 61 y entre sí como puede ser la conductividad eléctrica pueden deberse también a un mantenimiento poco adecuado o al no conocimiento completo de su linealidad, lo que puede llevar a desajustes. Este proceso de validación sirve para comprobar que los sensores tienen buena calidad de medición y una calibración adecuada.

**VALORES MEDIOS EN LA RED DE DISTRIBUCION
(SEVILLA Y ÁREA METROPOLITANA)⁽¹⁾**
AÑO 2022

PARAMETROS BASICOS Y SALINOS	UNIDADES	LC	Nº Analisis	Valor medio	Desv. Std.	VP
Cloro libre	mg/L	0,1	723	0,6	0,2	1
Temperatura	°C	-	723	19,7	4,9	-
pH	und. pH	3,0	723	7,9	0,2	6,5 - 9,5
Conductividad a 20°C	µS/cm	20	723	313	8	2500
Color	mg/L	5	723	<LC	-	15
Turbidez	NTU	0,4	723	<LC	-	5
Oxidabilidad	mg/L	1	24	1,2	0,3	5
Amonio	mg/L	0,2	697	<LC	-	0,5
Nitritos	mg/L	0,02	162	<LC	-	0,5
Nitratos	mg/L	2	162	<LC	-	50
Cianuros Totales	µg/L	12	24	<LC	-	50
Cloruros	mg/L	10,0	162	18,8	1,6	250
Fluoruros	mg/l	0,2	162	<LC	-	1,5
Sulfatos	mg/L	2,0	162	50,0	3,2	250
Calcio	mg/L	1	237	39,7	2,9	-
Magnesio	mg/L	1	237	11,3	1,2	-
Sodio	mg/L	1	230	14,0	0,9	200
Potasio	mg/L	1	230	3,1	0,2	-
Dureza Total	°F	-	-	14,5	0,9	-
Alcalinidad Total	°F	3	183	9,4	0,8	-
Olor	I. Dilución	-	723	1	0	3 a 25 °C
Sabor	I. Dilución	-	723	1	0	3 a 25 °C
COT	mg/l	-	24	3,3	0,7	Sin cambios anómalos

Figura 61. Informe de EMASESA

El estudio comparativo que se muestra a continuación, agrupa a cada tipo de sensor disponible en los tres vehículos.

- Sensor de conductividad eléctrica (EC)

ASV_1. Valor medio de las mediciones: COND = 510.81

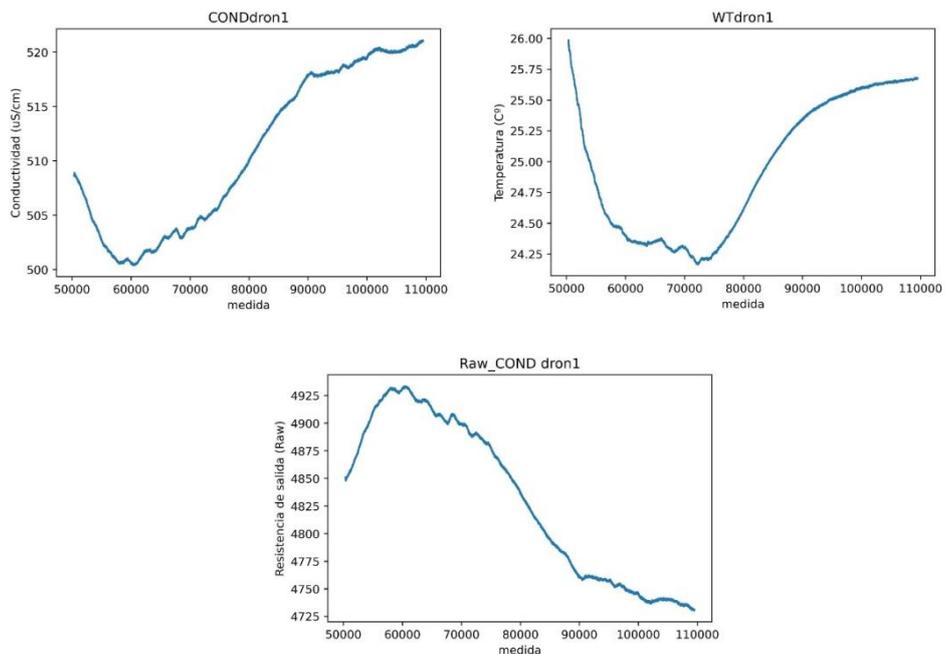
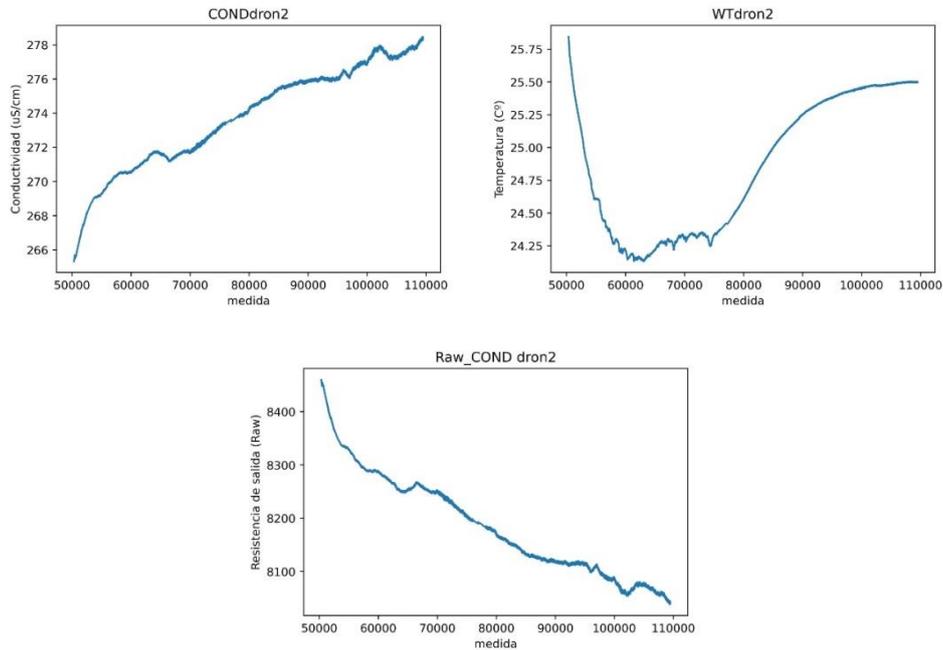
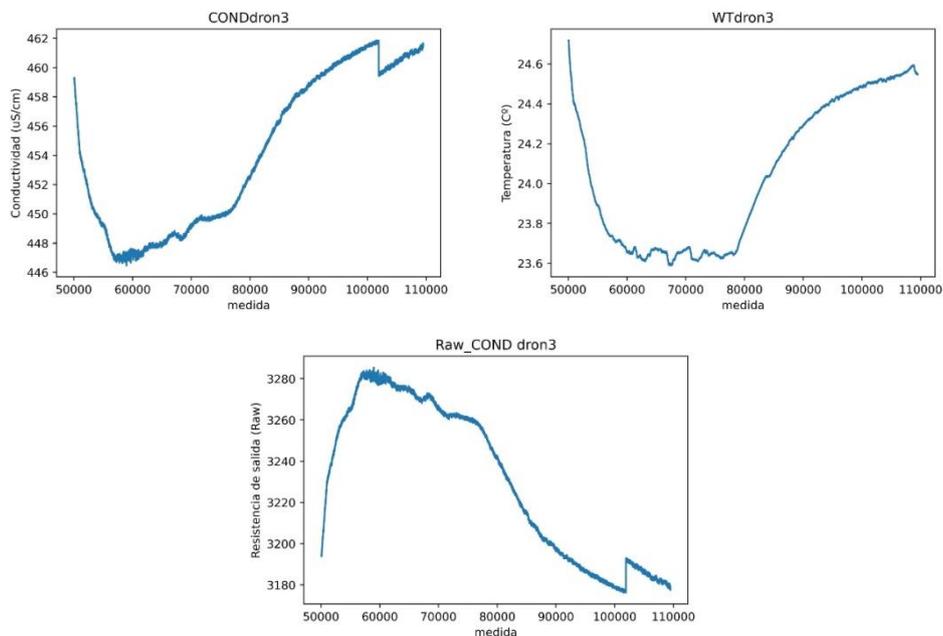


Figura 62. Mediciones de EC y temperatura del ASV_1

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida correspondiente a cada dato de EC y cuyo valor medio de resistencia de salida es 4830,151 Ω.

ASV_2. Valor medio de las mediciones: COND = 273.94**Figura 63.** Mediciones de EC y temperatura del ASV_2

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida correspondiente a cada dato de EC y cuyo valor medio de resistencia de salida es 8180,270 Ω .

ASV_3. Valor medio de las mediciones: COND = 454.12**Figura 64.** Mediciones de EC y temperatura del ASV_3

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida correspondiente a cada dato de EC y cuyo valor medio de resistencia de salida es 3230,612 Ω .

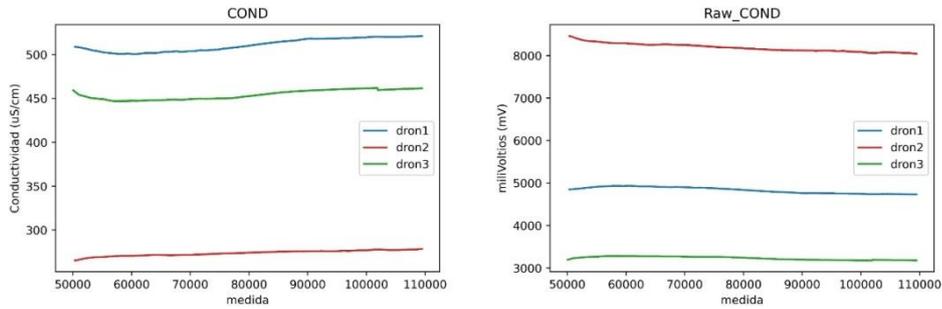


Figura 65. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo

Se puede concluir que el sensor del ASV_2 es el que presenta una medida menor de los tres vehículos. Esto puede deberse a factores tales como que dicho sensor presente mayor deterioro o pequeñas diferencias en el proceso de calibración.

Además, tanto en el caso del ASV_1 y el ASV_3 puede comprobarse que la curva de la conductividad sigue la misma tendencia que la curva de la temperatura, por lo que se verifica la relación directamente proporcional que existe entre ambos parámetros, tal y como se menciona en el apartado 4.2.1. El caso del sensor del ASV_2, la discordancia entre ambos parámetros puede deberse a factores diversos, como que un punto de la calibración haya podido fallar o que en el momento del análisis ocurriera algún evento que afectara a la lectura de la conductividad

Por otro lado, y característica común para los tres ASV, es que también se puede observar que las gráficas *Raw_COND* donde se recogen los valores resistivos de los sensores son curvas especulares a las que se presentan en las gráficas de valores en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Sensor de pH

ASV_1. Valor medio de las mediciones: pH = 7.71

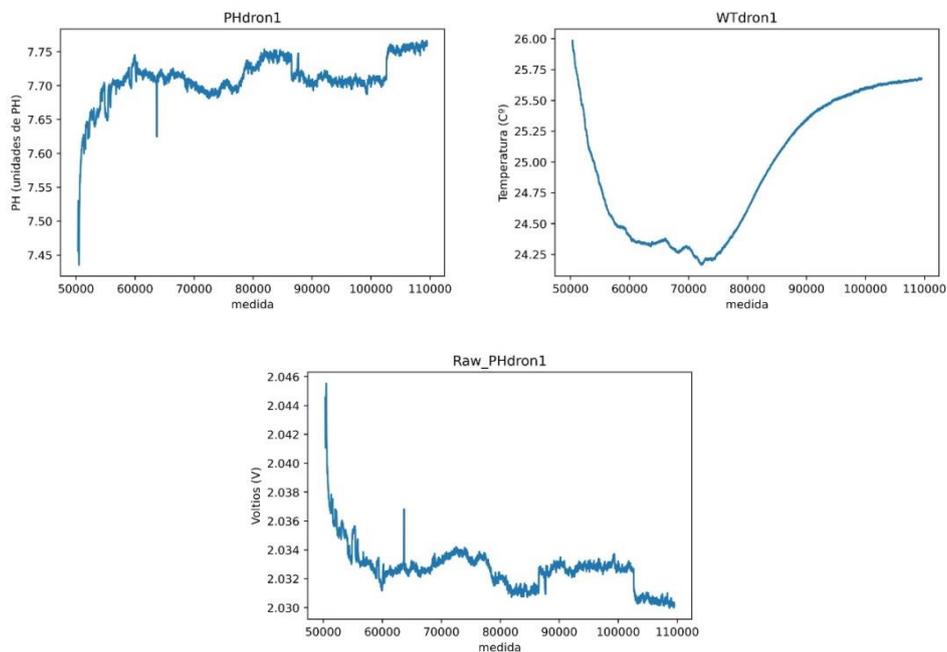
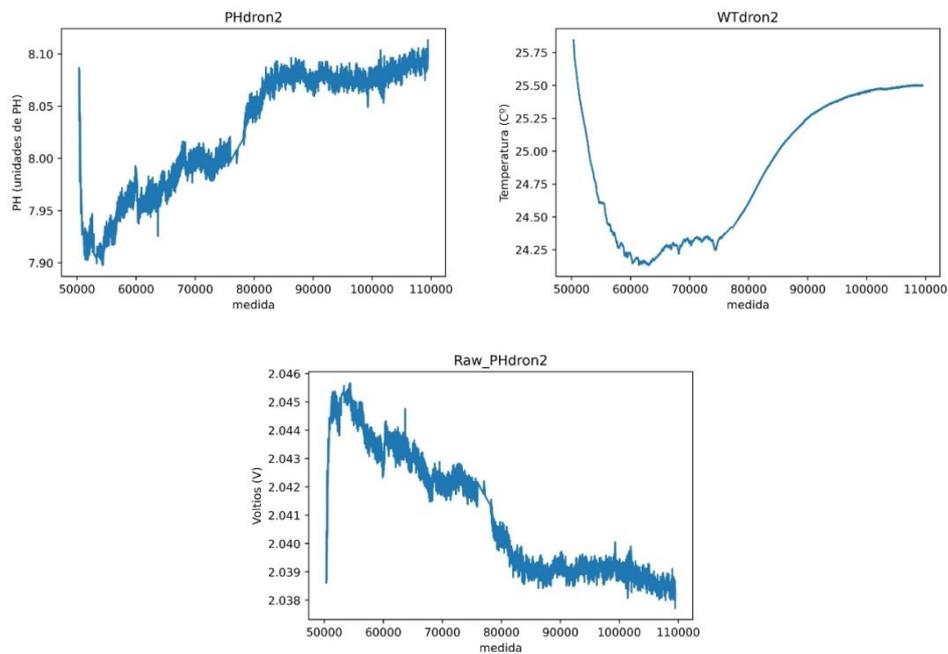
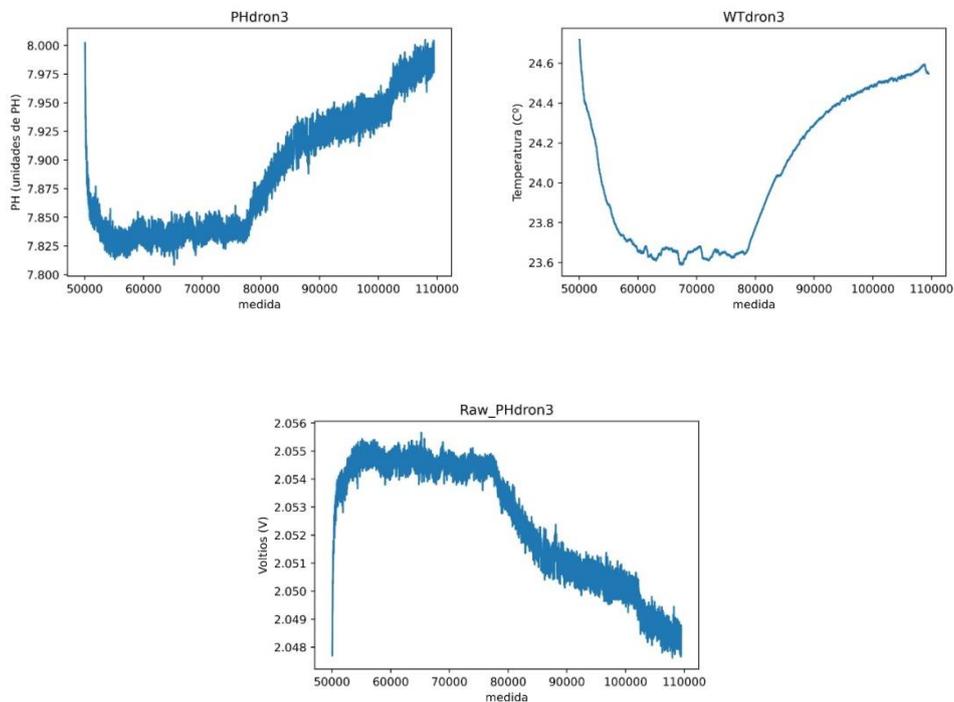


Figura 66. Mediciones de pH y temperatura del ASV_1

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida que da el sensor correspondiente a cada dato de pH y cuyo resultado medio es 2.032 V.

ASV_2. Valor medio de las mediciones: pH = 8.02**Figura 67.** Mediciones de pH y temperatura del ASV_2

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida que da el sensor correspondiente a cada dato de pH y cuyo resultado medio es 2.040 V.

ASV_3. Valor medio de las mediciones: pH = 7.88**Figura 68.** Mediciones de pH y temperatura del ASV_3

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida que da el sensor correspondiente a cada dato de pH y cuyo resultado medio es 2.052 V.

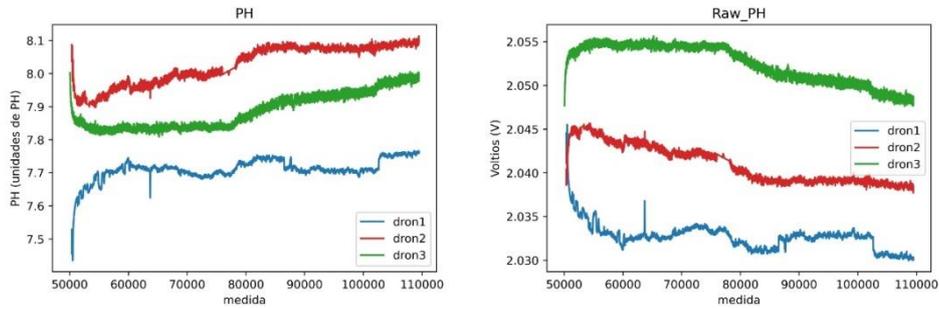


Figura 69. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo

En este último caso, donde se expone la comparación entre los sensores de pH de los tres ASV, se confirma de manera gráfica que el sensor perteneciente al ASV_2 es el que refleja un valor de pH mayor. Sin embargo contrasta con la gráfica comparativa *Raw_pH*, donde es el sensor del ASV_3 el que da valores de tensión en voltios más elevados. El punto en común entre ambas comparaciones (pH y tensión en voltios) es la coincidencia en que el sensor ubicado en el ASV_1 es el de menor valor de pH, aunque la diferencia es relativamente pequeña respecto a los otros dos sensores, entre 0,31 y 0,17 respectivamente. Coincide que los sensores del ASV_2 y ASV_3 tienen misma tendencia en sus valores de pico inicial, mientras la tendencia del ASV_1 va a la inversa, es decir, da un valor de pH menor.

Como pasara en el sensor EC, en la gráfica *Raw_pH*, se ve cómo cada curva que refleja los valores de tensión interna del sensor son imágenes especulares. Sin embargo, lo llamativo de este caso es que sólo en el sensor del ASV_1 se verifica la relación inversa entre los valores de pH y la temperatura tal y como se menciona en el apartado 4.2.4, No obstante, en los otros dos vehículos esta relación se da entre las curvas de tensión (V) obtenidas en *Raw_pH* y la curva de temperatura.

- Sensor Reducción - Oxidación (ORP)

ASV_1. Valor medio de las mediciones: ORP= 0.18680 V = 186,80mV

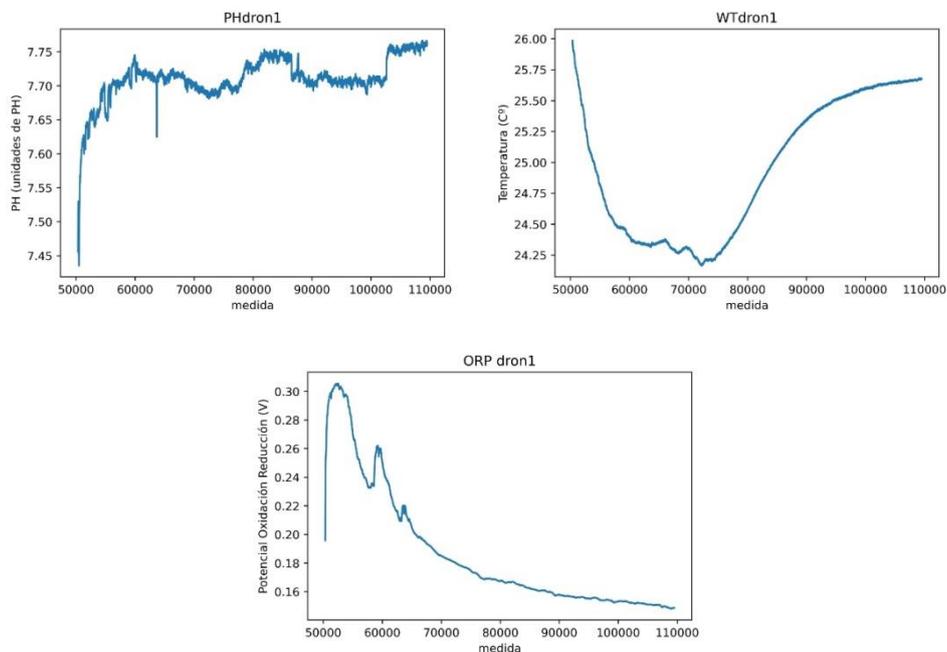


Figura 70. Resultado ORP según valores de pH y temperatura para el ASV_1

ASV_2. Valor medio de las mediciones: ORP=0.22874 V = 228.74mV

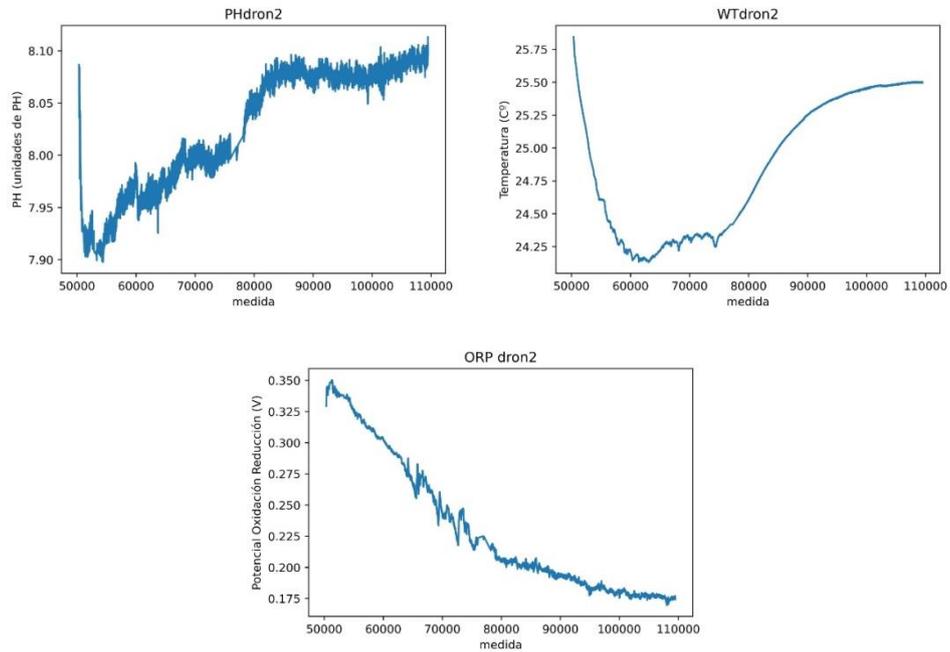


Figura 71. Resultado ORP según valores de pH y temperatura para el ASV_2

ASV_3. Valor medio de las mediciones: ORP= V=mV

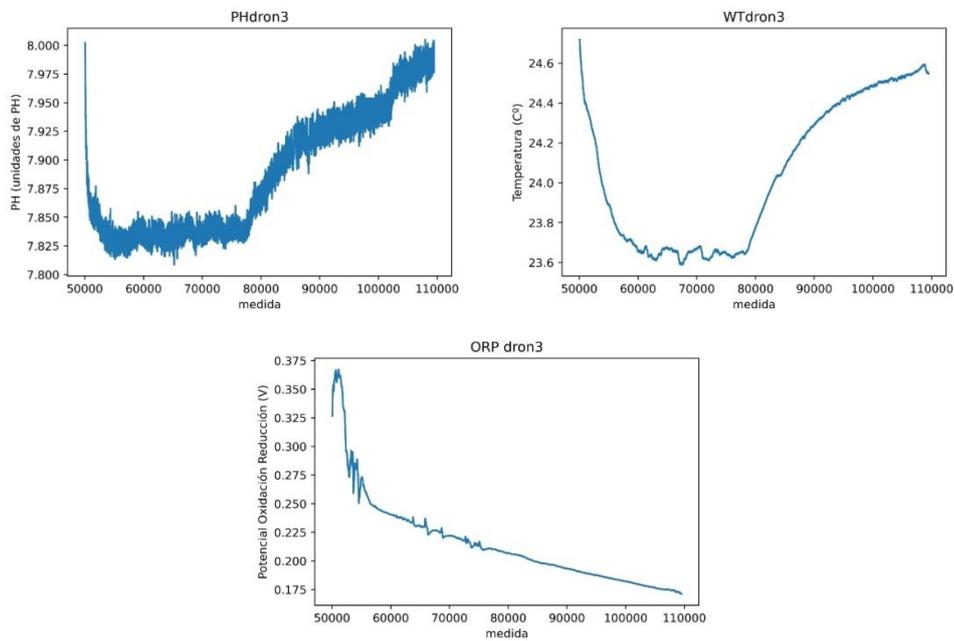


Figura 72. Resultado ORP según valores de pH y temperatura para el ASV_3

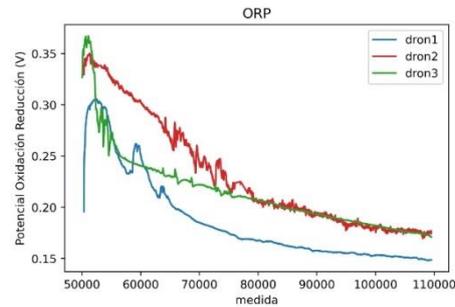


Figura 73. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo

Como se puede observar en la gráfica superior, la tendencia de los tres sensores es similar, aunque se percibe una ligera diferencia en el sensor del ASV_1, el cual tiene la medida más baja de los tres.

La diferencia principal que puede notificarse con respecto a los casos anteriores es que los valores de ORP son en mV y además depende del pH, es decir, según se describe en el apartado 4.2.3, los valores de ORP tienen una dependencia inversamente proporcional con el pH. De este modo, tal y como se puede observar en los resultados gráficos de los tres vehículos, la curva de ORP cumple la tendencia de ser creciente en el momento que el pH es decreciente y viceversa. A su vez, se visualiza que los resultados de pH son coincidentes con los obtenidos en el análisis de dichos sensores.

- Sensor de Oxígeno Disuelto (DO)

El caso de este sensor es particular, ya que sólo se hace el estudio de los sensores situados en los ASV_2 y ASV_3. Esta condición viene dada por el deterioro que presenta la membrana del sensor DO del ASV_1. Las malas condiciones de la membrana es consecuencia de haber expuesto al sensor a mayor número de pruebas con respecto a los otros dispositivos, además del desconocimiento inicial de las condiciones de mantenimiento y almacenamiento del mismo.

ASV_2. Valor medio de las mediciones: DO= 31.38%

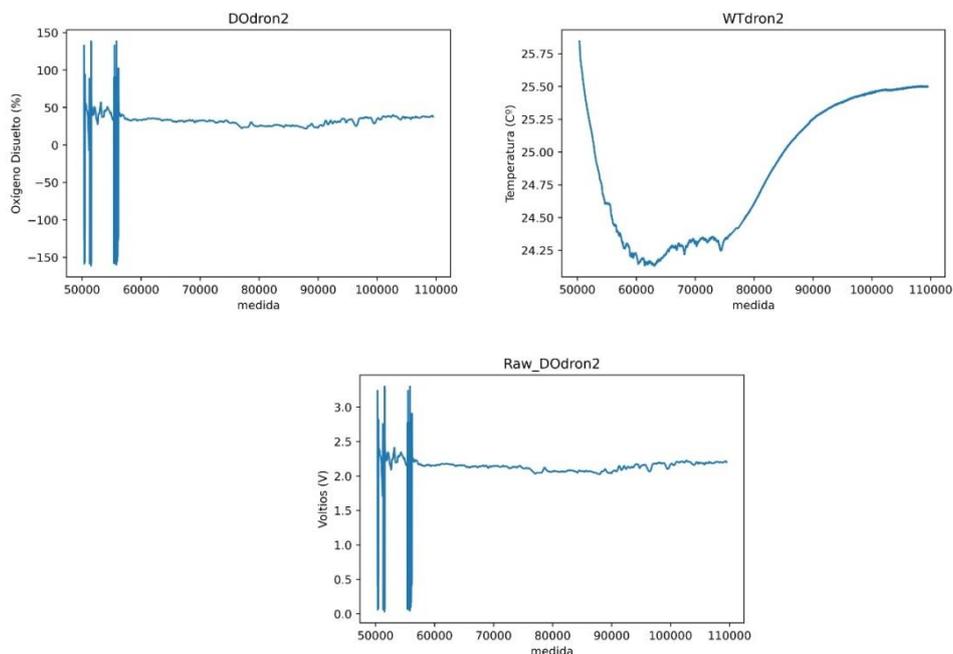


Figura 74. Resultado DO según valor temperatura para el ASV_2

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida que da el sensor correspondiente a cada dato

de DO y cuyo resultado medio es 2.132 V.

ASV_3. Valor medio de las mediciones: DO= 63,05%

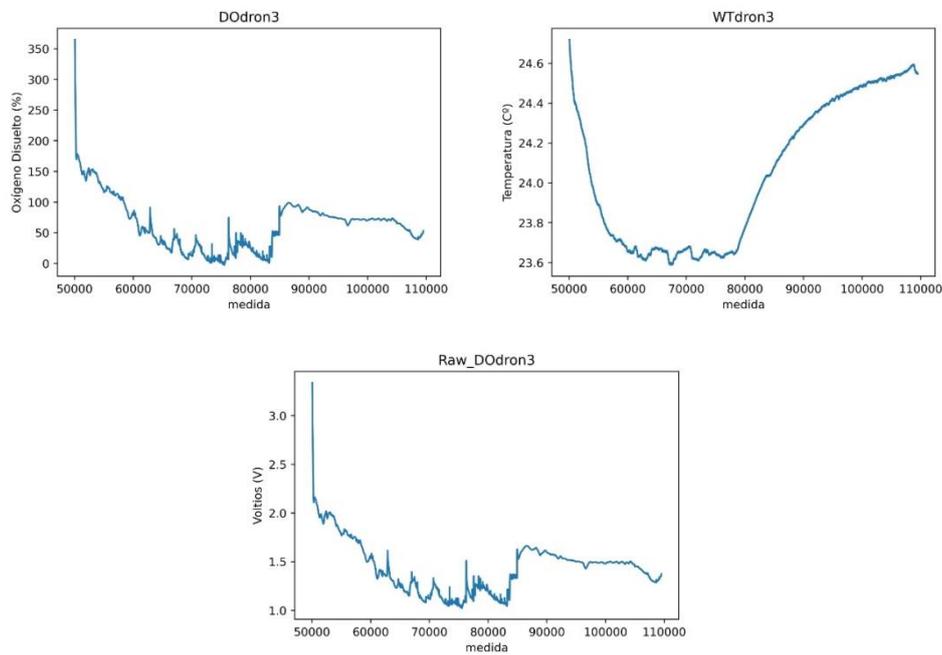


Figura 75. Resultado DO según valor temperatura para el ASV_3

Estos valores corresponden a valores en tensión de salida que da el sensor correspondiente a cada dato de DO y cuyo resultado medio es 1.437 V.

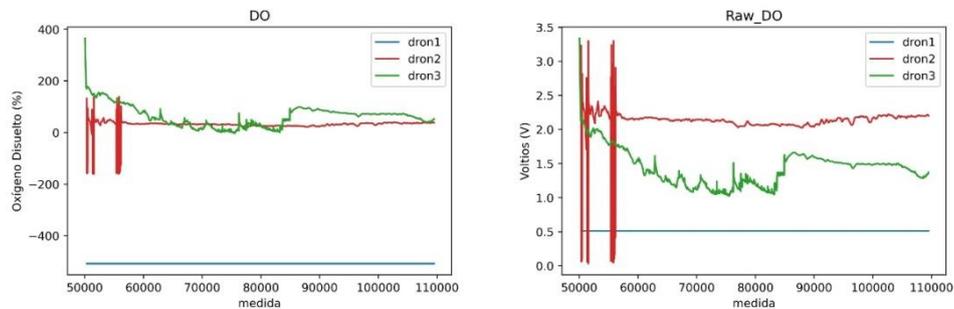


Figura 76. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo

Analizando los resultados de estas últimas gráficas, puede verse una cómo los sensores experimentan r inestabilidad.

En este último caso, es difícil llegar a una conclusión sobre el buen análisis de los niveles de oxígeno, y como se puede comprobar, las medidas con ambos sensores son dispares, pues el sensor perteneciente al ASV_3 casi dobla en porcentaje al sensor del ASV_2. Sin embargo, la diferencia en la medida se puede tomar como un claro ejemplo de cómo de importante es mantener en buenas condiciones de mantenimiento este tipo de sensor, y cómo puede variar un resultado según el uso que haya tenido el sensor en cuestión, ya que el ubicado en el ASV_3 es el de más reciente adquisición.

Se observa cómo los resultados tanto en porcentaje como en valores de tensión tienen tendencias coincidentes.

- Sensor de temperatura

Aunque este sensor ya viene calibrado desde el inicio por el fabricante, es clave ver su buen funcionamiento debido a que la mayoría de los parámetros medidos y analizados hasta ahora están influenciados por la temperatura del agua, pudiendo los valores en las concentraciones aumentar o disminuir. Con un control sobre las mediciones que realiza el sensor de la temperatura, se puede llegar a concluir si los parámetros físico – químicos medidos son coherentes.

ASV_1. Valor medio de las mediciones: WT= 24,95 °C

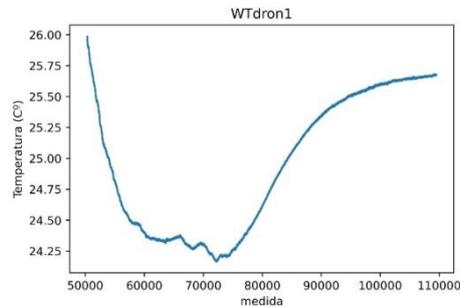


Figura 77. Medición de la temperatura en el ASV_1

ASV_2. Valor medio de las mediciones: WT= 24,86 °C

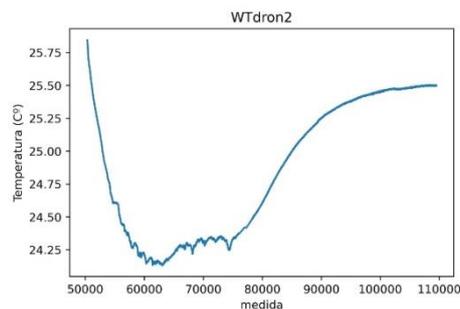


Figura 78. Medición de la temperatura en el ASV_2

ASV_3. Valor medio de las mediciones: WT= 24,04 °C

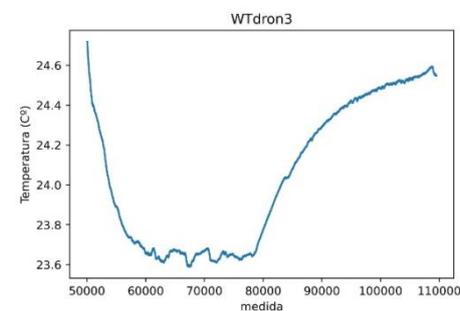


Figura 79. Medición de la temperatura en el ASV_3

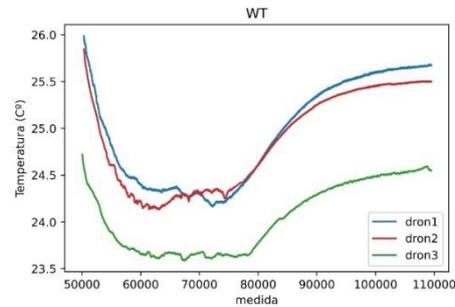


Figura 80. Comparación del comportamiento de los sensores correspondiente a cada vehículo

En referencia a la figura anterior, puede verse cómo los tres sensores de temperatura conservan la misma tendencia, con la diferencia que la medida relacionada con el ASV_3 presenta una desviación mayor. Esto puede deberse a factores diversos que pueden ir desde la presencia de alguna corriente de aire más persistente y notable en el punto donde se encuentra el equipo de dicho ASV en la mesa de pruebas, o incluso el poco desgaste de uso que presenta frente a los otros dos sensores.

Con este último caso, se da por finalizado el estudio, cuyas conclusiones quedan reflejadas en el apartado 6.

5.2.3 Comparativa de ambos resultados

Los resultados de los estudios anteriores no pueden ser comparados de manera directa debido a la distinta naturaleza de las aguas analizadas, así como el tratamiento a la que es sometida el agua de la red de distribución. Aun así, de la prueba detallada en el apartado 5.2.2 y de los resultados expuestos en el apartado consecutivo (apartado 5.2.2.1) sobre el agua corriente y potable, puede concluirse en términos generales que a pesar de los pequeños desajustes en la calibración de determinados dispositivos o deficiencia en su mantenimiento, los sensores de Libelium utilizados en este proyecto hacen un buen trabajo de medición y ayudan a esclarecer que los resultados obtenidos en el análisis del agua del lago urbano es fiable.

6 CONCLUSIONES

Este apartado recoge las conclusiones más relevantes a las que se han llegado tras dos años de realización del proyecto, en el que también se han encontrado dificultades que finalmente han sido salvadas y solucionadas gracias al trabajo en equipo, al apoyo obtenido por grupos profesionales ajenos a este trabajo, y a las investigaciones realizadas por cada uno de los integrantes del grupo de investigación para una mejor y mayor comprensión de lo que realmente es un vehículo autónomo de superficie diseñado para el fin de la monitorización y análisis del agua.

En primer lugar, trabajar con un vehículo de las características aportadas en el apartado 3.1 a veces no ha sido fácil en algunos aspectos, como es el caso de encontrar la posición adecuada para los sensores, ya que al comienzo del proyecto la idea que se tenía planteada era crear un sistema de bombeo de extracción del agua para la toma de muestras, de manera que el agua extraída se quedara en un depósito tubular, el cual presentara orificios donde se pudieran poner los sensores y hacer las medidas necesarias. Pero la viabilidad de este sistema no era óptima por la posibilidad de formar burbujas en el interior del tubo debido a que el agua no quedara totalmente en reposo, además de tener la posibilidad de que el agua no quedara eliminada por completo. Es por esta razón por la que se llegó a la decisión de disponer los sensores en una estructura metálica en la parte delantera de la embarcación tras hacer una prueba fue elegida.

Pero sin duda, uno de los contratiempos que ha requerido mayor esfuerzo en entender ha sido el proceso de calibración de los sensores, como el caso del sensor de conductividad eléctrica (EC) cuya comprensión se dio a medida que se hacían diversas pruebas y estudios sobre su linealidad y comportamiento interno. Pero especialmente ha sido el sensor de oxígeno disuelto (DO) el que ha requerido mayor atención y esfuerzo.

Al inicio del estudio de este sensor (que ha sido objeto de diversas pruebas) casi nunca fue capaz de dar un resultado claro o concluyente, pues cada vez que se realizaba el trabajo de calibración, los datos reflejados eran coherentes, además de sumar el hecho de que no llegaba a estabilizarse en un periodo razonable de tiempo, llegando a veces a superar los 60 minutos. Esta dificultad junto a algunas dudas que aún se tenían con respecto al sensor EC fue lo que hizo al equipo contactar con un grupo de profesores químicos y expertos en trabajar con sensores de este tipo. Gracias a esta ayuda, se pudo saber que las muestras dedicadas a medir el nivel de oxígeno en el agua deben ir cubiertas para que el intercambio de oxígeno con el medio se minimice lo máximo posible y se pueda llegar a medidas más o menos fijas. Además, es de especial interés tener un mantenimiento constante de la membrana de dicho sensor, que debe presentar un aspecto limpio y cristalino.

Esta condición no ocurre con el sensor del ASV_1, ya que la membrana presenta un aspecto opaco y sin brillo, un claro indicador de la falta de mantenimiento, así como la necesidad de su sustitución y la del electrolito que hay en su interior. Esta es la razón por la que no aparece en los resultados del estudio de la calidad del agua de la red de distribución.

Otros de los contratiempos surgidos durante la realización del proyecto es la falta de información técnica a nivel electrónico o funcional del dispositivo Smart Water y sus sensores, ya que Libelium no aporta documentación tampoco de la tecnología química del interior de los sensores. Un hecho que

también ha ralentizado el avance del proceso.

En cuanto a las realizaciones de las pruebas con más de un vehículo en funcionamiento, se ha seguido el patrón de realizarlas en las mismas condiciones climatológicas, temporal y ubicación para poder comparar los resultados de forma equitativa y eliminar factores de error en los resultados.

Gracias a esto, las diferencias en los resultados que se han expuesto en el apartado 5 son debidas principalmente al uso de los sensores, es decir, al inicio del proyecto, sólo se contaba con un dispositivo Smart Water con sus cinco sensores, los cuales fueron los primeros en probarse de una manera más intensiva. Esto hace que el desgaste sea mayor frente a los dispositivos de las mismas características obtenidas con posterioridad (los correspondientes a los ASV_2 y ASV_3), y que consecuentemente estos últimos den un resultado mucho más ajustado.

Este hecho también ha motivado la realización del estudio con los tres equipos disponibles de Smart Water. De este modo tal y como se ha comprobado en el apartado correspondiente, hay algunas diferencias que pueden ser más o menos significantes.

Para ultimar las conclusiones, uno de los puntos más importante de estas conclusiones es que, antes de realizar cualquier toma de muestras de un agua, es de vital importancia conocer el origen de la misma para tener mayor conocimiento de aquellos parámetros que necesitan ser controlados por su peligrosidad para la salud o para la proliferación de vida acuática, además de poder diseñar con más detalles el plan de actuación para evitar la contaminación de este bien tan preciado como escaso.

Por otro lado, todo proyecto necesita futuras mejoras. Algunas de esas mejoras consisten en implementar sensores capaces de detectar las concentraciones de iones, aumentando así las prestaciones del ASV en estudio y cuyas descripciones puede verse en el apéndice

Además, tras hacer balance del proceso de calibración en todos los sensores que forman parte de este proyecto, se puede llegar a la conclusión de que se trata de un procedimiento carente de agilidad, haciendo de ello una actividad repetitiva y deficiente, además, puede llevar a ser un factor de desconfianza ante la calidad ofrecida por el fabricante (Libelium).

Por ello, es importante a futuro, estudiar otras alternativas, ya sea en la forma de actuar ante este procedimiento, como en la adquisición de nuevos sensores o equipos de calibración que dinamicen el proceso. También puede ser de ayuda, siempre que sea posible, contactar con personas especializadas en el ámbito químico, y que sepan cómo hacer una calibración duradera y fiable, bien sea por el proceso en sí, o por la conservación y el mantenimiento del equipo de medición.

7 APÉNDICE

7.1 Sensores de iones

Los sensores de iones son más delicados que los presentados en el apartado 4, por lo que hay que tener mayores precauciones a la hora de su manipulación. Con este tipo de sensores es posible automatizar la medición del contenido iónico en cuestión de minutos por medio de un electrodo selectivo de iones (ISE) [21].

Los sensores que miden concentraciones de iones reciben el nombre de Electroodos Selectivos de Iones (ISE). Debido a que su interior normalmente está estructurado con un medidor de pH o un voltímetro, estos dispositivos actúan como transductores, siendo capaces de medir la actividad de un ion disuelto en una solución y convertirla en una señal eléctrica. Los sensores incluyen al menos dos electrodos, uno de referencia que al igual que los sensores físico-químico consta de un alambre de plata (Ag) / cloruro de plata (AgCl) inmerso en una solución, y otro electrodo que es el de medida que tiene una membrana especial, capaz de unirse a iones específicos de forma reversible.

Una vez que el sensor está en contacto con la solución requerida, un número determinado de iones se desplaza hacia el electrodo de medición uniéndose a él, generando una diferencia de potencial variable entre dicho electrodo y el de referencia que tiene un potencial constante [22].

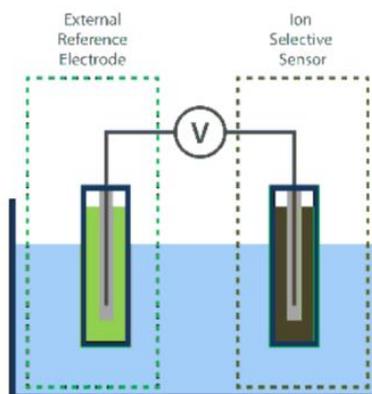


Figura 81. Ejemplo de sistema de medición de los sensores de iones (ISE)

Para el cálculo de la tensión, los ISE se diseñan basándose en la ecuación logarítmica de Nernst que relaciona voltaje con la actividad iónica, o lo que es lo mismo, calcula el potencial de reducción de un electrodo sin que se den las condiciones estándar en el medio (concentración =1 M, presión =1 atm, temperatura de 25 °C).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

De esta ecuación se tiene que E es el el potencial corregido del electrodo; E° es el potencial en condiciones estándar; R es la constante de los gases en Joules sobre Kelvin por mol; T es la temperatura

absoluta en escala Kelvin; n la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción; F es la constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol), y Q es el cociente de reacción correspondiente.

Algunas de las características generales de los ISE son:

- Capacidad de selección: es la característica más importante de los electrodos ya que determina si la medida en la muestra es posible o no.
- Pendiente o curva característica: se refiere a la curva de calibración de los electrodos. El valor teórico según la ecuación de Nernst es de 59.16 (mV/log(ax) a 25 °C o $59.16/2 = 29.58$ (mV por década).
- Tiempo de respuesta: se define como el tiempo que transcurre entre que el sensor se introduce en la solución y el instante en el que el potencial de la celda es igual a su valor de estado estacionario (1 mV) o cuando ha alcanzado el 90% del valor final, llegando ser en algunos casos el 63% o el 95%.

Es importante tener en cuenta que estos sensores muy sensibles, de manera que para prolongar su vida útil, se recomienda no tocar directamente con las manos cualquier la membrana o parte sensible de la que disponga del sensor.

Los sensores de iones que se han tenido en cuenta, no pueden conectarse al mismo dispositivo Smart Water del que ya dispone el vehículo (apartado 4.1), sino que hay que hacer acopio del dispositivo Smart Water Ions, cuyas características físicas y de programación son iguales que el anterior pero preparado para ser capaz de procesar los datos de las concentraciones iónicas del agua.

7.2 Smart Water Ions de Libelium

El Smart Water Ions ha sido diseñado por Libelium para que se puedan medir con total exactitud los parámetros químicos más importantes del agua para el control de su calidad, ya sea en aguas superficiales naturales como ríos o lagos, en aguas artificiales como piscinas, o en escenarios tales en piscifactorías o en entornos industriales.

La diferencia con la que cuenta este dispositivo respecto al Smart Water de los sensores físico-químicos, es que los sensores de iones pueden ir en cualquiera de los terminales del Smart Water Ions. Esto hace que cuando se quiera cargar el código software, se tendrá que poner especial atención en seleccionar el terminal correcto al que está conectado el sensor concreto.

Aunque no todos cuentan con esa intercambiabilidad, ya que la referencia y el sensor de temperatura tienen su conexión en un terminal específico.

7.2.1 Sensor de nitrato del dispositivo Smart Water Ions de Libelium

El nitrato (NO_3^-) es un ion de carga negativa compuesto por un átomo central de nitrógeno (N) rodeado de tres átomos de oxígeno (O) [23] que de manera natural y en concentraciones bajas está presente en aguas superficiales o subterráneas, así como en el suelo debido al ciclo natural del nitrógeno. Sin embargo, en determinadas zonas hay alteraciones de este ciclo, y como consecuencia se da un aumento del mismo.

El sensor de nitrato de Libelium, contiene una membrana en su zona más externa protegido por una cubierta, y un electrodo de referencia, el cual tiene un potencial de electrodo estable y conocido, un factor fundamental que hace que la adquisición de datos electroquímicos sea fiable.

La presencia de deriva en el potencial de este electrodo, puede causar errores tanto de tipo cuantitativo como cualitativo en la recopilación y posterior análisis de datos, considerados más importantes que las simples imprecisiones en el potencial medido. Por otro lado, se debe tener en cuenta la profundidad máxima a la que se puede sumergir el sensor, y para ello, el retenedor del mismo cuenta con una marca que indica hasta donde debe ser sumergido en el agua en el proceso de

las mediciones. En tareas de mantenimiento, si se cambia el retenedor, habrá pequeñas variaciones en la toma de datos por lo que el fabricante recomienda una nueva calibración.

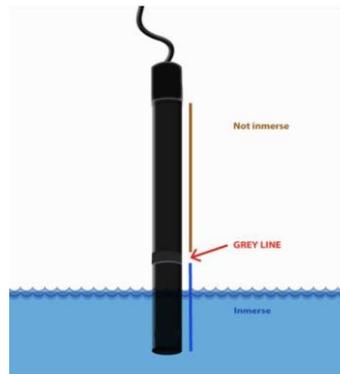


Figura 82. Sensor de nitrato

El sensor de nitrato cuenta con las siguientes características:

- Tipo de sensor: Ion nitrato (NO_3^-)
- Sensibilidad: -54 ± 5
- Temperatura: $5-50^\circ\text{C}$
- pH: valores comprendidos entre 2 y 11
- Rango diferencial: $0,6 - 31000 \text{ mg/L (ppm)}$
- Interferencias ante la presencia de otros iones o aniones: Br (-1,2); NO (-1/7); OH (-1,8); AcO(-2,2).

7.2.1.1 Proceso de calibración

1. Disponer del Smart Water Ions, y proceder a la inserción del sensor y la referencia en su retenedor correspondiente. Se recomienda manipular ambos dispositivos sobre un papel seco para evitar hacer contacto directo con las membranas.



Figura 83. Sensor y referencia junto a sus respectivos retenedores

2. Preparar los líquidos de distintas concentraciones de iones y el agua destilada en vasos de precipitados.
3. Conectar sensor al terminal B y referencia al terminal E del dispositivo Smart Water Ions.
4. Seleccionar y cargar en el dispositivo el código correspondiente, previamente configurado para el sensor de nitrato. Para visualizar los valores se debe abrir la opción monitor serie.
5. Enjuagar el sensor y la referencia en agua destilada sin sobrepasar la marca de profundidad máxima ni el tiempo de inmersión (un minuto), debido a que la membrana puede perder parte de los iones obtenidos durante el baño inicial. Terminado este proceso, secar el sensor con mucho cuidado de no tocarlo directamente

6. Introducir el sensor y la referencia en el vaso de precipitados con la solución de menor concentración (10 g/L o 10 ppm) y se espera a que el valor de la tensión se estabilice y anotarlo.
7. Retirar, enjuagar y secar los dos elementos cuidadosamente.
8. Repetir el paso 6 pero con la solución de concentración media (100 g/L o 100 ppm).
9. Repetir el paso 7.
10. Proceder como indica el paso 6 pero esta vez con la solución de concentración alta (1000 g/L o 1000 ppm).
11. Enjuagar y secar el sensor y la referencia cuidadosamente.
12. Finalizar el proceso con la anotación de los valores de tensión en el código de programación en las líneas “*pointn volt NO3*”.

Tras este proceso, corresponde realizar el proceso de validación, que se hace de la misma manera que en el caso de los sensores físico-químicos (consultar el apartado 4.2.1.4).

7.2.1.2 Mantenimiento

Antes de calibrar por primera vez un sensor de iones, este tiene que ser introducido dentro de la solución que contiene los iones que se quiere conocer durante un periodo de entre 2 y 24 horas (el tiempo será menor si la concentración de iones en ese fluido es mayor). Este proceso será también necesario hacerlo si el sensor lleva mucho tiempo sin usarse. Este proceso no es necesario para el sensor referencia.

Si el sensor se usa de manera constante, es suficiente introducirlo en el fluido de mayor concentración de iones un tiempo de 15 minutos. El sensor debe ser introducido lo justo para tener la membrana completamente bañada en la solución, pero sin que este llegue a los electrodos que se conectarán al retenedor para transmitir los datos.

Tras utilizar el sensor, hay que limpiarlo con agua destilada, procediendo al proceso de secado con extrema precaución en no hacer contacto directo con la membrana. Sendos elementos (sensor y referencia) junto con el retenedor, se cubren con su cubierta correspondiente y se guardan en un lugar seguro, garantizando así su conservación.

7.2.2 Sensor de Amonio del dispositivo Smart Water Ions de Libelium

El ion amonio (NH_4^+) también denominado amoniaco ionizado es una forma en la que el nitrógeno está presente en el agua y pueden ser absorbidas por las plantas acuáticas y convertirlas en proteínas, aminoácidos u otras moléculas. Este ion está relacionado con el amoniaco (NH_3).

La concentración del amonio depende tanto del pH como de la temperatura del agua, por lo que a mayor pH (tendencia a ser un medio básico) y temperatura, menor será la concentración de iones amonio, y viceversa. En el caso del amoniaco, la relación entre pH y temperatura es directamente proporcional.

Este sensor, al igual que el sensor de nitrato, contiene una membrana en su zona más externa protegido por una cubierta, y un electrodo de referencia, el cual tiene un potencial de electrodo estable y conocido, un factor fundamental que hace que la adquisición de datos electroquímicos sea fiable.

El sensor de amonio cuenta con las siguientes características:

- Tipo de sensor: Ion Amonio (NH_4^+)
- Sensibilidad: -54 ± 5
- Temperatura: 5-50 °C
- pH: 4-8,5

- Rango lineal: 0,09-9000 mg/L (ppm)
- Interferencias ante la presencia de otros iones o aniones: K(-0,8); Na(-2,7); Mg(-3,2); Ca(-4)

7.2.2.1 Proceso de calibración

1. Disponer del Smart Water Ions, y proceder a la inserción del sensor y la referencia en su retenedor correspondiente. Se recomienda manipular ambos dispositivos sobre un papel seco para evitar hacer contacto directo con las membranas.



Figura 84. Sensor amonio y referencia junto a sus retenedores

2. Preparar los líquidos de distintas concentraciones de iones y el agua destilada en vasos de precipitados.
3. Conectar sensor al terminal A y referencia al terminal E del dispositivo Smart Water Ions.
4. Seleccionar y cargar en el dispositivo el código correspondiente, previamente configurado para el sensor de amonio. Para visualizar los valores se debe abrir la opción monitor serie.
5. Limpiar y secar con cuidado el sensor y la referencia en agua destilada.
6. Introducir el sensor y la referencia en el vaso de precipitados con la solución de menor concentración (4 g/L o 4 ppm) y se espera a que el valor de la tensión se estabilice y anotarlo.
7. Retirar, enjuagar y secar los dos elementos cuidadosamente.
8. Repetir el paso 6 pero con la solución de concentración media (20 g/L o 20 ppm).
9. Repetir el paso 7.
10. Proceder como indica el paso 6 pero esta vez con la solución de concentración alta (40 g/L o 40 ppm).
11. Enjuagar y secar el sensor y la referencia cuidadosamente.
12. Finalizar el proceso con la anotación de los valores de tensión en el código de programación en las líneas “*pointn volt NH4*”.

Tras este proceso, corresponde realizar el proceso de validación, que se hace de la misma manera que en el caso de los sensores físico-químicos (consultar el apartado 4.2.1.4).

7.2.2.2 Mantenimiento

Antes de calibrar por primera vez un sensor de iones, este tiene que ser introducido dentro de la solución que contiene los iones que se quiere conocer durante un periodo de entre 2 y 24 horas (el tiempo será menor si la concentración de iones en ese fluido es mayor). Este proceso será también necesario hacerlo si el sensor lleva mucho tiempo sin usarse. Este proceso no es necesario para el sensor referencia. El sensor debe ser introducido lo justo para tener la membrana completamente bañada en la solución, pero sin que este llegue a los electrodos que se conectarán al retenedor para transmitir los datos.

Tras utilizar el sensor, hay que limpiarlo con agua destilada, procediendo al proceso de secado con extrema precaución en no hacer contacto directo con la membrana. Sendos elementos (sensor y referencia) junto con el retenedor, se cubren con su cubierta correspondiente y se guardan en un lugar seguro, garantizando así su conservación.

7.3 Sondas multiparamétricas

Como se ha visto hasta ahora en los apartados correspondientes, son cinco los sensores involucrados en este proyecto, que añadidos a los sensores de iones hacen un número considerable de dispositivos que han de ser distribuidos por la embarcación (prioritariamente en la parte delantera) buscando el lugar óptimo para cada uno de ellos. Esto hace que a medida que se vayan implementando más sensores en el ASV, mayor sea la inversión tanto en tiempo con los procesos de calibraciones y mantenimiento, como en recursos ya sean económicos, materiales, contrato de personal cualificado, etc.

Teniendo en cuenta todo ello, una de las mejoras a implementar y que puede agilizar el proceso previo al análisis del agua, es la implementación de un dispositivo que contenga todos los sensores indispensables que garanticen la medición de aquellos parámetros físico – químicos fundamentales. Se trata de la sonda multiparamétrica. Es un dispositivo capaz de albergar en su interior varios sensores de características diferentes (físicos, químicos, iónicos o biológicos) y que normalmente es configurable según las necesidades y del tipo de agua a analizar.

Son varias las ventajas que presenta este tipo de sonda. Una de ellas, es el espacio dedicado a cada uno de los sensores, es decir, actualmente en el ASV se necesita reservar y tener en cuenta el espacio dedicado tanto a la estructura metálica en la que se posicionan los sensores, como a los propios sensores ya que cada uno tiene un volumen considerado, sin embargo, con una sonda multiparamétrica, ese espacio dedicado a los sensores disminuye de manera considerable. Por otro lado, el ahorro de tiempo en el proceso de calibrado es significativo, ya que la mayoría vienen calibrados de fábrica. Además cada fabricante tiene estipulado un tiempo máximo en el cual se respeta la calidad de la calibración, de modo que una vez se alcance ese periodo, se hace cargo del proceso.

Sin embargo, esta garantía que el fabricante ofrece, conlleva implícito un aumento del gasto económico, ya que los gastos de envío a fábrica y el propio proceso de calibración van a cuenta del cliente que lo solicita. Por otro lado, aunque el factor tiempo se planifica de manera óptima, también puede llegar a atrasar el proceso de análisis del agua y la obtención de resultados, debido a que durante la puesta a punto de los sensores, la ejecución del proyecto queda pausada hasta no disponer nuevamente de la sonda.

Un ejemplo de este tipo de sonda es el modelo Manta⁺ de la empresa Eureka Water Probes (Figura 85). Se trata de un equipo cilíndrico, capaz de alojar hasta doce sensores de una selección de 23 que están disponibles, además es portátil y potente



Figura 85. Sonda multiparamétrica Manta+

Algunas de las características más destacables es la utilidad en la medición puntual, la incorporación de un sensor de profundidad y la posibilidad de registrar datos temporales. Dispone además de un sistema de alimentación de la sonda mediante el cable y una fuente de alimentación externa o mediante pilas. Aunque esto último se pudiese ver como una desventaja, la realidad es que permite dejar la sonda sin ningún accesorio externo en un puesto concreto y poder registrar datos durante meses.

Dichos datos pueden generarse en ficheros CSV descargables usando RS232 (o USB con un conversor incorporado).

Este modelo está disponible en varios formatos (Figura 86), conservando la misma potencia, pero diferenciándose en su diámetro que influye en la cantidad de sensores que pueden ir en su interior, lo que hace de esta sonda un producto con gran capacidad de adaptación según las necesidades y el entorno de aplicación [24].



Figura 86. Posibles configuraciones del modelo Manta+

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «Programas de seguimiento de estado y calidad de aguas superficiales». [En línea]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/aguas-superficiales/programas-seguimiento/default.aspx>.
- [2] «Red de seguimiento de las aguas superficiales». [En línea]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/cartografia-y-sig/ide/descargas/agua/red-seguimiento-aguas-superficiales.aspx>.
- [3] «Objetivos de Desarrollo Sostenibles». [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-consumption-production/>.
- [4] F. D. Peralta Samaniego, «Ciencia, tecnología e innovación. Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM», 2018.
- [5] A. M. Mendoza Manzanares, «“Vehículo Acuático Autónomo de Superficie para el Laboratorio de Visión, Gráfica y Robótica (VGR-Lab)”», 2019.
- [6] M. Jeong, M. Roznere, S. Lensgraf, A. Sniffen, D. Balkcom, y A. Q. Li, «Catabot: Autonomous Surface Vehicle with an Optimized Design for Environmental Monitoring», en *2020 Global Oceans 2020: Singapore - U.S. Gulf Coast*, 2020.
- [7] «Definición del agua». [En línea]. Disponible en: <https://dle.rae.es/agua>.
- [8] «¿Qué es el agua?» [En línea]. Disponible en: <https://www.fundacionaquae.org/wiki/que-es-el-agua/>.
- [9] «Tipos de agua». [En línea]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/aguas-superficiales/categorias-y-tipos-de-masas-de-agua/>), (https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/aguas-superficiales/Categorias_y_tipos_de_masas_de_agua.
- [10] «Aguas subterráneas». [En línea]. Disponible en: <https://www.fundacionaquae.org/wiki/las-aguas-subterraneas/>.
- [11] «Impacto de los nitratos y pesticidas en el uso y calidad de las aguas». [En línea]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/proteccion-nitratos-pesticidas/impacto-calidad-agua/#:~:text=El uso de fertilizantes es,aguas por filtración o escorrentía.>
- [12] J. R. Bosch, «La calidad de las aguas», en *Revista de Obras Publicas*, vol. 146, n.º 3388, 1999, pp. 103-104.
- [13] «Conductividad del agua». .
- [14] «Parámetros químicos de calidad del agua: ¿Cuáles incluye la normativa?» [En línea]. Disponible en: <https://aconsa-lab.com/parametros-quimicos-calidad-agua-cuales-incluye-la-normativa/>.
- [15] «Demanda biológica de oxígeno». .

- [16] «Libelium como empresa tecnológica». [En línea]. Disponible en: <https://elreferente.es/startup/libelium/#:~:text=--,Descripción,en más de 120 países.>
- [17] «Sobre Libelium». .
- [18] «Waspnote». [En línea]. Disponible en: <https://www.libelium.com/es/productos-iot/waspnote/>.
- [19] Libelium Waspnote, «Smart Water Technical Guide», *Smart Water Tech. Guid.*, vol. 1, pp. 1-94, 2018.
- [20] «Emasesa». [En línea]. Disponible en: <https://www.emasesa.com/gestion-del-agua/calidad-del-agua/>.
- [21] «Sensores Selectivos de Iones». .
- [22] L.-W. Mote, «Smart Water Ions: Technical guide», 2017.
- [23] «Nitrate measurement». [En línea]. Disponible en: <https://www.yei.com/parameters/nitrate>.
- [24] «Sonda multiparamétricas». [En línea]. Disponible en: <http://www.grupoalava.com/ingenieros/productos/instrumentacion-y-ensayos/sensores-y-calibracion/sensores-y-acondicionadores-de-senal/hidrologia/calidad-de-agua/sondas-multiparametricas/>.