



XXIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo

Suelos... Huellas del pasado, desafíos del futuro

San Fernando del Valle de Catamarca,
Prov. de Catamarca, Argentina
21 al 24 de mayo de 2024



USO DE LA ESPECTROSCOPIA VISIBLE E INFRARROJO CERCANO PARA ESTIMAR PROPIEDADES DE SUELO EN ARGENTINA

Ortiz, D.¹, De Dios Herrero, J.^{1,2}, Kloster, N.^{1,2*}

¹ Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Estación Experimental Agropecuaria Anguil "Ing. Agr. Guillermo Covas; Ruta Nac. N° 5 km 580, Anguil, La Pampa, * kloster.nanci@inta.gob.ar; ² Universidad Nacional de La Pampa, Facultad de Agronomía.

RESUMEN: El objetivo de este estudio fue desarrollar modelos de calibración por espectroscopía visible e infrarrojo cercano (Vis-NIR) para la predicción del contenido de carbono orgánico (CO), nitrógeno total (N), arcilla+limo, y pH en suelos de Argentina, aplicando diferentes técnicas de pretratamiento matemático de los datos espectrales. Se seleccionaron 154 muestras de suelo con características físico químicas contrastantes, se secaron y tamizaron por 2 mm previo al análisis de CO, N, pH y arcilla+limo mediante métodos de referencia. Luego se obtuvo el espectro Vis-NIR (400 a 2500 nm) de cada muestra en modo reflectancia. El conjunto de muestras fue dividido aleatoriamente en dos grupos: uno para obtener el modelo de calibración (80 %) y el otro para la validación del modelo (20 %). Se utilizaron ocho técnicas de pretratamiento de la información espectral y luego se seleccionó la mejor para cada parámetro, con el criterio de obtener el mínimo error estándar de la validación cruzada (EEVC), máximo coeficiente de determinación de la validación cruzada (R²_{cv}) y máxima desviación predictiva residual (RPD, relación entre la desviación estándar del conjunto de calibración y el EECV). Los modelos de calibración se obtuvieron utilizando regresión de cuadrados mínimos parciales modificada (MPLS) y validación cruzada con cinco etapas. Los mejores modelos para la predicción de CO y N se obtuvieron con los espectros sin procesar; para pH se obtuvo con la técnica variación normal estándar con segunda derivada y para arcilla+limo con corrección de dispersión múltiple y segunda derivada. El desempeño de los modelos aplicados sobre el grupo de testeo y calibración fue similar. Los resultados indican que la elección apropiada de la técnica de pretratamiento de datos espectrales puede optimizar la calibración. La espectroscopía Vis-NIR es una herramienta valiosa para el monitoreo de suelos en Argentina, como complemento de los métodos tradicionales de análisis.

PALABRAS CLAVE: modelos de calibración, carbono orgánico, Vis-NIR

INTRODUCCION

La espectroscopía visible e infrarrojo cercano (Vis-NIR) se desarrolló como un método importante para el análisis de suelo en las últimas cuatro décadas (Food and Agriculture Organization, 2022). El espectro Vis-NIR provee una 'huella dactilar' de la composición molecular de la matriz del suelo (Viscarra Rosell et al., 2022). La materia orgánica, minerales de arcilla, óxidos de hierro, carbonatos y agua son los constituyentes primarios que causan la absorción en la región Vis-NIR. Debido a que estos constituyentes primarios se asocian a otras propiedades del suelo, Vis-NIR es también aplicada para la medición de propiedades secundarias como el pH (Food and Agriculture Organization, 2022).

La tecnología Vis-NIR tiene numerosas ventajas en comparación con los métodos tradicionales de análisis de suelo, tales como su rapidez, la no destrucción de la muestra y la caracterización simultánea de múltiples propiedades. Además, es una tecnología de bajo costo y amigable con el ambiente. Requiere una inversión inicial para adquirir el espectrómetro Vis-NIR y una base de datos de muestras de suelo analizadas por métodos de referencia de laboratorio (Ge et al., 2020). Además, frecuentemente requiere de la aplicación de pretratamiento a los datos espectrales, y siempre requiere del desarrollo de modelos

matemáticos complejos para establecer una relación entre el espectro y las propiedades del suelo.

La tecnología Vis-NIR se utiliza en Argentina para numerosas aplicaciones, como la estimación del valor nutritivo de granos (Diovisalvi et al., 2021; Juan, et al. 2016a), la calidad forrajera de pasturas (Juan et al., 2016b), el perfil lipídico de pechugas de pollo (Ortiz et al., 2020). Aunque los avances en la aplicación a suelos son incipientes (Di Martino y García, 2022). Los objetivos de este estudio fueron: 1) comparar diferentes técnicas de pretratamiento matemático de los espectros Vis-NIR, y 2) desarrollar los primeros modelos de calibración por espectroscopía Vis-NIR para la predicción del contenido de carbono orgánico (CO), nitrógeno (N), arcilla + limo, y valor de pH en suelos de Argentina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras de suelo y análisis físico químico

Se recolectaron tres muestras de suelo del horizonte superficial (0-10 cm) y subsuperficial (10-30 cm) y luego se obtuvo una muestra compuesta para cada profundidad en 77 sitios obteniendo un total de 154 muestras de suelo. Los suelos predominantes en el área de estudio (Figura 1) son Inceptisoles, Molisoles, Entisoles y Vertisoles (Gaitán et al., 2023). Las muestras se secaron al aire y se tamizaron con malla de 2 mm. Se analizó CO, N y pH según normas IRAM-SAGyP 29571-2:2016, 29572:2018 y 29574:2021 respectivamente. La distribución de tamaño de partículas, arcilla, limo y arena se determinó por el método del hidrómetro (Bouyoucos, 1962).



Figura 1. Área de estudio y sitios de muestreo de suelo en Argentina, América del Sur.

Obtención de espectros y pretratamiento

Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro Vis-NIR modelo DS2500 (FOSS, Hillerød, Dinamarca), en modo absorbancia como $[\log (1/R)]$, siendo R la reflectancia, utilizando una cubeta portamuestra de 7 cm de diámetro con una cantidad aproximada de 20 g de suelo para cada lectura. El espectro se registró en el rango de 400 a 2500 nm, con una resolución de 2 nm y 49 escaneos por muestra. Todas las muestras de suelo se midieron por triplicado, de acuerdo con el protocolo para análisis de suelo sugerido por Viscarra Rossel et al. (2016). El espectrómetro Vis-NIR se conectó a una computadora con el software ISISCAN NOVA™ (FOSS) para la adquisición de los espectros. Luego se utilizaron otros dos softwares para la exportación de los espectros (MOSAIC), y para el pretratamiento espectral y la obtención del modelo de calibración (WinISI III). Los datos espectrales se trataron con diferentes técnicas para reducir el ruido aleatorio. Para reducir efectos del tamaño de partícula, la compactación de la muestra, el camino óptico, y la multicolinealidad predominante en el espectro $[\log (1/R)]$, se aplicaron la variación normal estándar (SNV+D) o la corrección de

dispersión múltiple (MSC) (Barnes et al., 1989). Para detectar y corregir las secciones de los espectros que poseían mayor ruido instrumental, los espectros fueron sometidos a diferentes tratamientos matemáticos de derivadas y suavizado: 1,4,4,1; 2,4,4,1; 1,10,10,1 y 2,10,10,1. También se utilizaron los espectros puros $[\log(1/R)]$ para el desarrollo de las calibraciones, debido a que algunos autores hallaron que el pretratamiento no siempre mejora el desempeño del modelo (Ge et al., 2020). Para cada parámetro se seleccionó el mejor método de pretratamiento, con el criterio del mínimo error estándar de la validación cruzada (EECV), el máximo coeficiente de determinación de la validación cruzada (R^2_{cv}) y la máxima relación entre la desviación estándar del conjunto de calibración y el EECV (RPD, por sus siglas en inglés, Relative Prediction Deviation).

Modelo de calibración y validación

El conjunto de muestras se dividió aleatoriamente en dos grupos, un grupo de muestras destinadas a elaborar el modelo de calibración (80 %) y otro grupo de muestras destinado al testeo del modelo (20 %). El modelo de calibración se obtuvo utilizando la regresión por mínimos cuadrados parciales modificada (MPLS) y la validación cruzada con cinco etapas de validación. Se definieron valores atípicos como muestras con espectros por fuera de la población espectral (outlier-H, donde el límite se estableció en un valor igual a diez) o muestras para las cuales la diferencia entre el valor de referencia y el valor predicho fue mucho mayor que el error estándar de la validación cruzada (outlier-t, donde el límite se estableció en 2,5) (WINISI software). Una vez obtenido el modelo de calibración, se evaluó su desempeño para la predicción de propiedades del suelo sobre muestras desconocidas, para lo cual se utilizó el grupo de muestras de testeo. El desempeño del modelo de calibración se evaluó a partir de los resultados de EECV, R^2_{cv} y RPD. El valor de RPD se categorizó siguiendo la escala propuesta por Ge et al. (2020), donde un $RPD < 2$ identifica un modelo de ajuste pobre que solo puede utilizarse con propósitos de sondeo, $2 < RPD < 3$ identifica un modelo bueno, con capacidad de predicción cuantitativa y un $RPD > 3$ identifica un modelo muy bueno.

RESULTADOS Y DISCUSION

Estadística descriptiva y características espectrales de los suelos

El contenido de CO y N en las muestras de suelo varió en un rango amplio (0,4-13,3 % y 0,04-0,88 %), lo cual refleja la variabilidad de los suelos estudiados. Las muestras también mostraron un rango amplio en el valor de pH (5,2-10), contenido de arena (26-86 %) y limo (12-62 %), y un rango más acotado en el contenido de arcilla (2-28 %) (Tabla 1).

Tabla 1. Descripción estadística de parámetros del suelo: carbono orgánico (CO), nitrógeno (N), pH y arcilla+limo.

Parámetro	n	Media	DE	Mín.	Máx.
CO (%)	154	2,7	2,7	0,4	13,3
N (%)	154	0,20	0,13	0,04	0,88
pH	154	6,8	0,9	5,2	10,0
Arcilla+limo (%)	150	46	18	14	74

n: número de muestras; Media: valor promedio; DE: desvío estándar de cada medida; mín.: mínimo; máx.: máximo.

Los espectros Vis-NIR de las muestras de suelo registrados en el modo absorbancia como $[\log(1/R)]$, tienen una forma típica, similar a la obtenida en otros estudios de suelos (Figura 2) (Viscarra Rossel et al., 2016; Ludwing et al., 2018; Ge et al., 2020; Seema et al., 2020). En la región visible del espectro (400 a 780 nm) la absorción se atribuye a grupos cromóforos tales como los óxidos de hierro y el color oscuro originado por la materia orgánica. Mientras que en la región del infrarrojo cercano (780 a 2500 nm) la absorción se atribuye a moléculas de agua, grupos hidroxilo y minerales de arcilla (Food and Agriculture Organization, 2022).

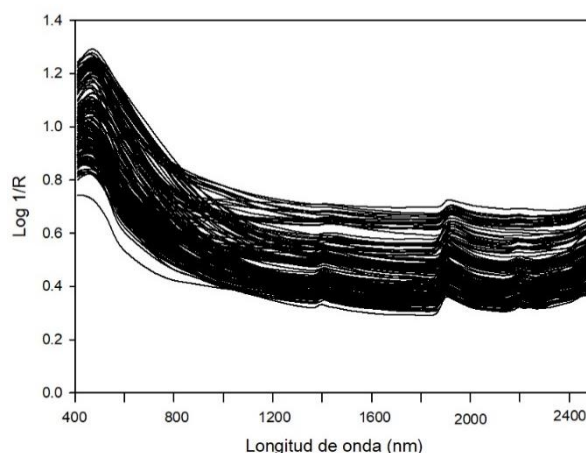


Figura 2. Espectros Vis-NIR de las muestras de suelo en modo absorbancia [$\log(1/R)$].

Selección de la técnica de pretratamiento y desarrollo del modelo

La aplicación de diferentes técnicas de pretratamiento tuvo diferentes efectos sobre el desempeño del modelo MPLS para cada una de las propiedades de suelo estudiadas. El modelo para la estimación de CO y N se elaboró a partir de los espectros sin procesar y MPLS (Tabla 2). Se conoce que el CO tiene una respuesta espectral directa, lo cual se relaciona con los buenos índices obtenidos para la estimación a partir de Vis- NIR. Mientras que los buenos resultados obtenidos para la estimación de N se asocian a su elevada relación con el CO del suelo (Ludwing et al., 2018). El modelo para la predicción de pH se elaboró utilizando SNV+D, con segunda derivada (2,10,10,1) y MPLS (Tabla 2). Los resultados están en línea con los informados por Ge et al. (2020), quienes obtuvieron valores de RPD= 2,4. El desempeño del modelo para la estimación del pH es menor que el obtenido para CO y N, debido a que el pH es una propiedad de tipo secundaria en su predicción a partir de Vis-NIR, la cual se deriva de la presencia de óxidos de hierro y materia orgánica (Wang y Wang, 2022). El modelo para la predicción de arcilla + limo se elaboró utilizando MSC con segunda derivada (2,10,10,1) y MPLS (Tabla 2).

Tabla 2. Desempeño del modelo seleccionado para la estimación de carbono orgánico (CO), nitrógeno (N), pH y arcilla+limo.

Parámetro	n	Media	DE	Pretratamiento espectral	EECV	R ² cv	RPD
CO (%)	116	2,26	2,17	Sin procesar	0,46	0,96	4,69
N (%)	118	0,17	0,12	Sin procesar	0,03	0,92	3,55
pH	113	6,7	0,8	SVN+D 2,10,10,1	0,34	0,81	2,27
Arcilla+limo (%)	116	46,1	18,1	MSC 2,10,10,1	6,40	0,88	2,83

Media: valor promedio; DE: desvío estándar; EECV: error estándar de la validación cruzada, R²cv: coeficiente de determinación de la validación cruzada, RPD: desviación predictiva residual, DE/EECV.

Se utilizó un conjunto de muestras independientes (20 %) para evaluar el desempeño del modelo obtenido. Los resultados demostraron que el desempeño del modelo aplicado a las muestras independientes es aceptable y similar al obtenido para las muestras de calibración (Figura 3).

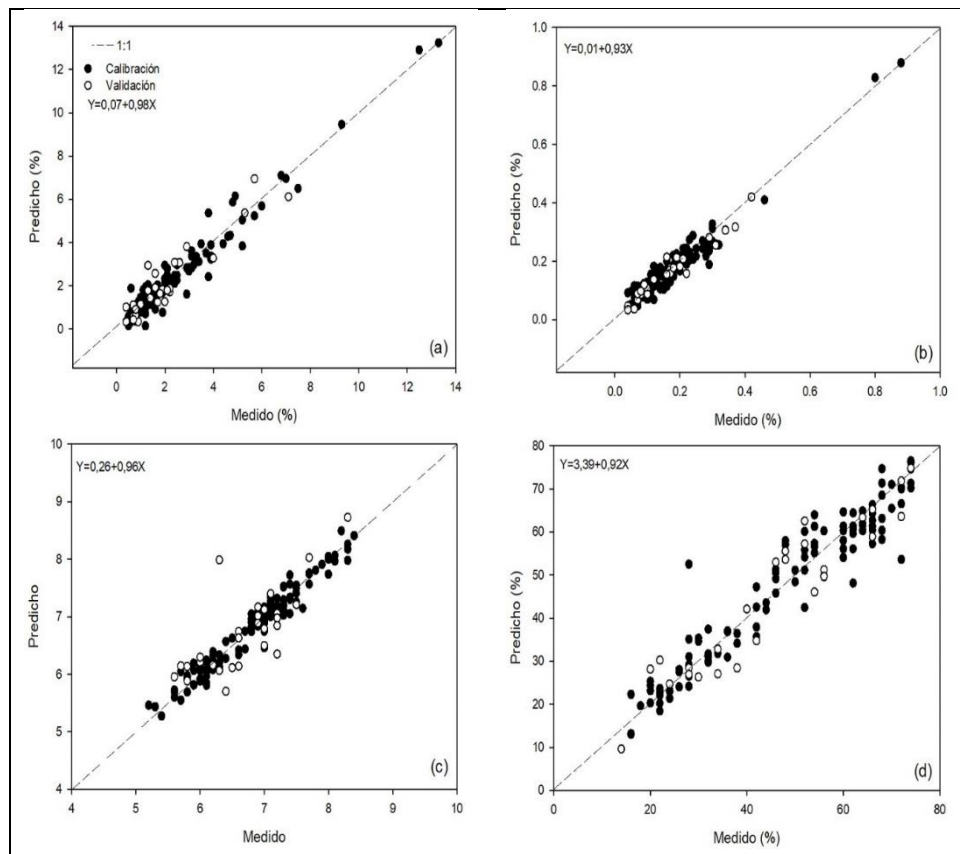


Figura 3. Relación entre valores medidos y predichos de los datos espectrales usando el modelo de calibración (círculos llenos) y de validación (círculos vacíos) para: a) carbono orgánico (CO), b) nitrógeno (N), c) pH, y d) arcilla limo. La línea punteada representa la recta $y=x$.

CONCLUSIONES

A partir de este trabajo se obtuvieron los primeros modelos de calibración Vis-NIR para suelos en Argentina, que permiten estimar los parámetros CO, N, pH y arcilla + limo. Los modelos de predicción obtenidos para CO y N clasificaron como muy buenos ($RPD > 3,0$). Mientras que los modelos de predicción obtenidos para pH y arcilla + limo clasificaron como buenos, con estimación cuantitativa ($2,0 < RPD < 3,0$). Los resultados confirman la necesidad de realizar estudios preliminares para definir la mejor técnica de pretratamiento espectral de acuerdo con el parámetro estudiado. La espectroscopía Vis-NIR es una herramienta útil para la estimación de CO, N, pH y arcilla + limo, de forma rápida y económica, que podría utilizarse como complemento de los métodos tradicionales de análisis. Su aplicación será de gran utilidad para el monitoreo de propiedades de suelo en Argentina, tal como ocurre a nivel mundial. Es necesario continuar el trabajo de integración entre Vis-NIR y los análisis químicos y físicos de referencia para favorecer la aplicación de esta tecnología y, por tanto, realizar una mejor gestión del recurso suelo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto PEi040-INTA por proveer las muestras de suelo. Este trabajo fue financiado por INTA.

BIBLIOGRAFIA

- Barnes, R. J., Dhanoa, M. S. y Lister, S. J. (1989). Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Applied Spectroscopy*, 43(5), 772–777.
- Bouyoucos, G.J. (1962). Hydrometer method for making particle size analysis soils. *Agronomy Journal*, 54, 464-465.

- Di Martino, A. M. y García L. (2022). Análisis de materia orgánica en suelos por espectroscopia de infrarrojo cercano. *Revista de tecnología Agropecuaria, INTA Ediciones*, 10(41), 27-31.
- Diovisalvi, N.V., Izquierdo, N., Echeverría, H., García, F. y Reussi Calvo, N. (2021). Methods to determine nitrogen in sunflower grains. *Ciencia del Suelo*, 39(2), 217-232. <https://ojs.suelos.org.ar/index.php/cds/article/view/620>
- Food and Agriculture Organization (FAO). (2022). A primer on soil analysis using visible and near-infrared (Vis-NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy, Rome. <https://doi.org/10.4060/cb9005en>
- Gaitán, J.J., Wingeyer, A.B., Peri, P....y Sasal, M.C. (2023). Mapa de almacenamiento de C en los suelos de la República Argentina. Asociación Argentina de Productores en Siembra Directa (Aapresid), Consorcio Regional de Experimentación Agrícola (CREA), Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Argentina.
- Ge, Y., Morgan, C.L. y Wijewardane, N.K. (2020). Visible and near infrared reflectance spectroscopy analysis of soils. *Soil Science Society of America Journal*, 84, 1495-1502. <https://doi.org/10.1002/saj2.20158>
- Juan, N.A., Ortiz, D.A., Pordomingo, A.B. y Funaro, D.O. (2016^a). Tecnología NIRS para estimar el valor nutritivo de planta entera de maíz y sorgo para silaje y sus fracciones (tallo, hoja, panoja/espiga). *Revista de la Asociación Argentina de Producción Animal*, 36(1), 230.
- Juan, N.A., Ortiz, D.A. y Ruiz, M.A. (2016^b). Análisis de calidad de gramíneas forrajeras perennes de ciclo otoño-inverno-primaveral con tecnología NIRS. *Revista de la Asociación Argentina de Producción Animal*, 36(1), 229.
- Ludwig, B., Murugan, R., Parama, V.R.R. y Vohland, M. (2018). Use of different chemometric approaches for an estimation of soil properties at field scale with near infrared spectroscopy. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 181, 704-713. <https://doi.org/10.1002/jpln.201800130>
- Ortiz, D.A., Camiletti, F.K., Pordomingo, A.B., Cunzolo, S.A., Pighin, D.G., Pordomingo, A.J. y Juan, N.A. (2020). Tecnología NIRS para la determinación de la composición química de pechuga de pollo. *Revista Argentina de Producción Animal*, 40(1).
- Seema, A.K., Ghosh A.K., Das B.S. y Reddy N. (2020). Application of Vis-NIR spectroscopy for estimation of soil organic carbon using different preprocessing techniques and multivariate methods in the middle Indo-Gangetic plains of India. *Geoderma Regional*, 23, e00349. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00349>
- Viscarra Rossel, R.A., Behrens T., Ben-Dor, E., Brown D.J., Demattê, J.A.M., Shepherd, K.D., Shi, Z., Stenberg, B., Stevens, A., Adamchuk, V., Aichi, H., Barthès, B.G., Bartholomeus, H.M., Bayer, A.D., Bernoux, M., Böttcher, K., Brodský L., Du, C.W., Chappell, A., ... y Ji, W. (2016). A global spectral library to characterize the world's soil. *Earth-Science Reviews*, 155, 98-230. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.012>
- Viscarra Rossel, R., Behrens, T., Ben-Dor, E., Chabrilat, S., Melo Demattê, J. A., Ge, Y., Gomez, C., Guerrero, C., Peng, Y., Ramirez-Lopez, L., Shi, Z., Stenberg, B., Webster, R., Winowiecki, L. y Shen, Z. (2022). Diffuse reflectance spectroscopy for estimating soil properties: A technology for the 21st century. *European Journal of Soil Science*, 73 (4), e13271. <https://doi.org/10.1111/ejss.13271>
- Wang, L. y Wang, R. (2022). Determination of soil pH from Vis-NIR spectroscopy by extreme learning machine and variable selection: A case study in lime concretion black soil. *Spectrochemical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 283, 121707, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121707>.