UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS

FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AGRÍCOLA

TRABAJO DE DIPLOMA

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS PARDO CON

Autor: Andy Wilmer Cortiza Mora

Tutor: Ing. Josiel Rodríguez Cabrera

Consultante: MsC. Carlos A Pereira Marín

Santa Clara, Cuba.

2014

PENSAMIENTO

Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad de penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

Albert Einstein

Dedicatoria

DEDICATORIA

Dedico este trabajo en especial a mis padres por haber sido mi motor impulsor en estos 5 años de carrera y demostrarme que no existe nada imposible en esta vida si uno se lo propone y por ser mi mayor fuente de inspiración en los momentos más difíciles de mi vida y también es dedicada a mis amigos por hacerme sentir lo que es el verdadero significado de la amistad y unión cuando más se es necesitada.

Agradecimientos

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar y por encima de todo en este mundo debo agradecer a mis padres por haber hecho de mí la persona que soy hoy, por saber confiar plenamente en mí en todo momento de mi vida, por poder hacer que de una manera u otra se hicieran realidades todos mis sueños y guiarme siempre por el camino de la verdad y el amor familiar, agradecer a mi abuelo a mis tíos, tías y familia por estar ahí cuando los necesitaba y en el momento que fuera, a mi hermana por saber comprender los problemas con que nos enfrentamos cada día y ser ejemplo para mí como persona, a mi novia por estar presente en los momentos más inesperados y sacar de mis momentos difíciles mis más necesitadas sonrisas, agradecer de manera muy especial a las únicas personas que supieron tolerar una burla un chiste un momento de tristeza y sobre todo muchos momentos de felicidad que pasamos en estos 5 cortos años de carrera y que sin ellos estoy seguro que hubieran sido muy largos ¨mis amigos de cuarto y aula¨, esos amigos que supieron hacer de mi gran parte de la persona que soy hoy y también agradecer a los que no estuvimos los 5 años juntos pero que si compartimos momentos muy especiales en esta universidad, no pueden pasar por alto las familias de estos amigos que supieron soportarnos por así decirlo cuando menos se lo esperaban y acogernos como sus propios hijos, y por supuesto agradecer infinitamente a todas esas personas que me formaron como profesional en esta universidad sacando de mí el mayor esfuerzo posible cada día para superarme, en especial a mi tutor ya que sin él no hubiera sido posible este trabajo.

Muchas gracias

Resumen

RESUMEN

El presente trabajo consiste en el análisis del contenido de la materia orgánica en un suelo pardo con carbonatos de Las Antillas, ubicada en la Universidad Central **“**Marta Abreu**”** de las Villas. Para esto fue aplicada la técnica de muestreo sistemática en todo el campo, con el objetivo de lograr representatividad de toda el área en estudio. Para realizar el mismo nos basamos en el empleo de la tecnología VIS-NIR y el análisis químico para su posterior correlación. La determinación de un modelo matemático de dependencia entre la materia orgánica y el % de reflectancia fue el objetivo principal de este trabajo. El % de materia orgánica (MO) mediante el análisis químico fue obtenido según la metodología Walkley-Black, mientras que el % de reflectancia fue aplicada por la técnica de espectroscopia VIS-NIR, una técnica prometedora rápida, práctica, sencilla, precisa y no destructiva. Entre los principales resultados se determinó el bajo % de MO que presenta el campo, en tanto en el análisis espectral el cambio de inflexión en la curva del rango 1400-1450nm se debió a la presencia de partículas de H_2O y otros componentes. El modelo matemático obtenido describe el % de MO a partir de la combinación lineal de los % de reflectancia en cada una de las longitudes de ondas, donde la dependencia resultó significativa en un 88%.

Summary

Summary

The present work is the analysis of the content of organic matter in a brown soil with carbonates Caribbean, located in the Central "Marta Abreu" of Las Villas University. To this was applied the technique of systematic sampling throughout the field, with the goal of representativeness of the entire study area. To carry out we rely on the use of VIS-NIR technology and chemical analysis for later correlation. The determination of a mathematical model of dependence between organic matter and% reflectance was the main objective of this work. The % organic matter (OM) by chemical analysis was obtained according to Walkley-Black methodology, while the% reflectance was applied by the technique of spectroscopy VIS-NIR, a fast, practical, simple promising technique, precise and non-destructive. Key results of the low % MO posing the field, while in the spectral analysis the change of inflection in the curve of the 1400 - 1450nm range was due to the presence of particles of H_2O and other components are determined. The mathematical model describes the % obtained MO from the linear combination of the % reflectance at each of the wavelengths where the dependence was significant at 88%.

Abreviaciones y símbolos.

ANN	Redes Neuronales Artificiales
CCDs	Carga Dispositivos Acoplados
CIAP	Centro de Investigación Agrícola
K2Cr2O2	Dicromato de Potasio
EPO	Descomposición Ortogonal de Proyección Externa
Fe	Hierro
FWR	Alcance Completo de Longitud de Onda
H2SO4	Ácido sulfúrico
LS-SVM	Mínimos Cuadrados de Apoyo de Vector de Máquina
LWR	Regresión Localmente Ponderada
MSC	Corrección Multiplicativa de Dispersión
NIR	Infrarrojo Cercano de Reflectancia
CO	Carbono Orgánico
OH	Hidróxido
MO	Materia Orgánica
O_2	Dioxígeno
OSC	Corrección Ortogonal de Señales
PCA	Análisis de Componentes Principales
PLS	Mínimos Cuadrados Parciales
PCR	Regresión de Componentes Principales
RMSEC	Error Cuadrático Medio de la Calibración
RMSEP	Error Cuadrático Medio de Predicción
SNV	Variante Normal Estándar
SVM	Apoyo Vector de Maquina
SWR	Alcance Corto de Longitud de Onda
UV	Ultra Violeta
VIS	Visible Reflectancia
N	Nitrógeno
CH	Carbono - Hidrógeno

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN..... **¡Error! Marcador no definido.**
CAPÍTULO I. 5
1- Variación en la fertilidad del suelo..... 5
1.1- Funciones de la materia orgánica en el suelo 6
1.2- Métodos para la determinación de la materia orgánica en el suelo 8
1.3- Espectrofotómetros Vis/ NIR 10
1.4- Empleo de las técnicas espectroscópicas VIS/NIR 10
1.5-Principio de funcionamiento de la espectroscopia Vis/NIR..... 11
1.6- Espectroscopia VIS/NIR una técnica prometedora para el análisis del suelo in situ y on-line 12
1.7- Métodos estadísticos empleados en las mediciones..... 14
1.8- Estudios de suelo empleando el VIS-NIR..... 18
CAPÍTULO II. 20
2.1 Estudio y toma de muestras del suelo analizado 20
2.2 Metodología para la realización de los análisis químicos a las muestras por el método convencional..... 21
2.3 Metodología empleada en el Espectrofotómetro VIS- NIR 22
2.4 Proceso de obtención de los datos espectrales 24
2.5 Procesamiento estadístico de las muestras 25
CAPÍTULO III. 26
3.1 Análisis químico de la materia orgánica..... 26
3.2 Análisis de la reflectancia 29
CONCLUSIONES..... 34
RECOMENDACIONES..... 35
BIBLIOGRAFÍA..... 36

Introducción

INTRODUCCIÒN.

La fertilidad del suelo es una cualidad resultante de la interacción entre las características físicas, químicas y biológicas del mismo, que consiste en la capacidad de poder suministrar condiciones necesarias para el crecimiento y desarrollo de las plantas. **El suelo** *es un ente natural, tridimensional, trifásico, dinámico, sobre el cuál crecen y se desarrollan la mayoría de las plantas".*

Es un ente, porque tiene vida; tridimensional, porque es visto a lo largo, ancho y profundidad; trifásico, porque existe fase sólida, líquida y gaseosa; dinámica, porque dentro del suelo ocurren procesos que involucran cambios físicos y reacciones químicas constantemente. Además es el medio natural donde crecen las plantas, por tanto sirve como soporte. Igualmente, la fertilidad del suelo no es suficiente para el crecimiento de las plantas; el clima juega un papel importante y determinante en muchos casos. Se puede tener un suelo fértil y que dadas las temperaturas extremas no es capaz de producir buenas cosechas, entonces es un suelo fértil, no productivo. Respecto a su constitución, en general, para un volumen específico, una proporción ideal está dada por 45-48% de partículas minerales, 5-2% de materia orgánica, 25% de aire y 25% de agua.(Sánchez, 2007)

La bioestructura del suelo es la forma grumosa, estable al agua, en la camada comprendida en el rango de 0-20cm de profundidad. Los grumos son agregados de partículas de suelo entre 0,5 a 5 mm y debido a la abundante cantidad de macroporos que presentan, permiten la infiltración rápida del agua en el suelo manteniéndolo aireado, permitiendo que el O_2 llegue a las raíces de las plantas. La destrucción de la bioestructura del suelo trae como consecuencia que se formen costras impermeables al agua y al aire en su superficie. (Primavesi, 1990)

El estudio de génesis, clasificación y fertilidad de los suelos, así como la determinación del contenido de la materia orgánica resulta de gran importancia debido a la influencia que tiene sobre las propiedades físicas y químicas; cuyas características están relacionadas con el mayor o menor contenido del material orgánico.

Entre los problemas ambientales que existen actualmente en el archipiélago cubano pueden enumerarse, por su magnitud e importancia, la degradación de los suelos; la deforestación; la contaminación de las aguas así como el deterioro de la higiene ambiental. Una de las vías para restablecer los suelos degradados lo constituye el suministro de materia orgánica, la cual representa la principal reserva de carbono de la biosfera y constituye la principal fuente de carbono y nitrógeno en los ecosistemas terrestres, de su conservación depende en gran medida la vida del planeta.

La materia orgánica es considerada el indicador por excelencia para medir la sustentabilidad de los agroecosistemas, de ella depende en gran medida una buena estabilidad hídrica de los agregados y por tanto una construcción adecuada del sistema suelo. La materia orgánica de los suelos es toda la biomasa viva y los residuos orgánicos de plantas, animales y microorganismos, así como los productos de su metabolismo y, muy importante, son las sustancias orgánicas específicas que se forman en el suelo como productos finales del proceso de transformación y descomposición de los materiales originales. A esas últimas sustancias se les denomina humus del suelo, y es la fracción que le confiere estabilidad a su fertilidad y a sus demás propiedades físicas, químicas y biológicas y a los rendimientos de los cultivos en un ciclo relativamente largo. (Orellana, 2001)

Basándose en lo anterior, se considera a la materia orgánica del suelo (MOS) como un continuo de compuestos heterogéneos con base de carbono. Esta se forma por la acumulación de materiales de origen animal y vegetal parcial o completamente descompuestos, en continuo estado de descomposición de sustancias sintetizadas microbiológicamente y/o químicamente.(Meléndez, 2003)

De ahí, se hace necesario determinar el contenido de materia orgánica que presentan los suelos, y la mayoría de los métodos utilizados se basan en su determinación indirecta, donde existen varios métodos como: el método de Walkley y Black, el método de calcinación y el método de oxidación por peróxido de hidrogeno donde a nivel mundial el más utilizado es el primero recomendado por la mayoría de los especialistas en el mundo. En el caso, del

Vis-espectroscopia NIR es una técnica que muestra muchas posibilidades en el campo de las pruebas a las propiedades química y física de los materiales. El suelo y los productos agrícolas no son excluidos de esta aplicación. Las técnicas de Vis/NIR son rápidas, prácticas, sencillas, precisas y no destructivas.

Según (Stenberg, 2010) el visible e infrarrojo cercano VIS/NIR se convirtió recientemente en una técnica probada para un método alternativo rápido, barato y relativamente preciso de los análisis de laboratorio de las propiedades del suelo. Hoy en día, las intensivas investigaciones se llevan a cabo para establecer nuevos enfoques, mejorar los métodos existentes y combinar varias técnicas de modelado para mejorar la precisión de la calibración de la espectroscopia VIS/NIR.

El análisis convencional no puede utilizarse para evaluar dichas propiedades funcionales de MO en grandes áreas geográficas. Espectroscopia de infrarrojo cercano y de reflectancia NIRS es un rápido y barato método que podría lograr este objetivo. Esta tecnología ha demostrado su eficacia para discriminar entre fracciones MO funcionales y predecir C, N de grandes conjuntos de muestras de suelo a gran escala regional. NIRS se puede utilizar para el análisis detallado de la descomposición y la agregación de MO (Cecilion, 2010)

Por ello se parte del siguiente **Problema Científico:**

¿Es posible determinar el contenido de materia orgánica de los suelos pardos con carbonato para su posterior correlación mediante el uso de técnicas espectroscópicas?

Para darle cumplimiento al problema nos planteamos como **Hipótesis:**

La distribución de la MO de un suelo pardo con carbonato alcanzado mediante métodos químicos, puede ser empleada para obtener un modelo de correlación con la reflectancia de los suelos, empleando técnicas espectroscópicas.

Objeto de estudio:

Medición de la Materia orgánica (MO) del suelo pardo con carbonato.

Objetivo general:

Evaluar el comportamiento de la MO en un suelo pardo con carbonato para su correlación con las respuestas espectrales en los rangos ultravioleta visibles e infrarrojo cercano (VIS-NIR).

Objetivos Específicos:

Evaluar el contenido de materia orgánica en suelos pardos con carbonatos por el método químico.

Determinar la reflectancia de suelos pardos con carbonatos mediante la espectroscopia Vis- NIR.

Obtener mediante métodos estadísticos, una correlación entre la materia orgánica y él % de reflectancia.

Capítulo I

CAPÍTULO I.

REVISIÒN BIBLIOGRÀFICA

1- Variación en la fertilidad del suelo

De acuerdo con las consideraciones de (Haneklaus, 2006) los suelos no son estáticos ni homogéneos en el espacio y el tiempo. Esto influye directamente en la concentración de la disposición de nutriente de las plantas, en este sentido, la aplicación uniforme de fertilizantes provoca inevitablemente un exceso o un déficit de nutrientes en el suelo que no es ecológica ni económicamente viable.

La especial variabilidad de cultivos puede ser responsable de las diferencias observadas dentro de un campo y una cosecha de la campaña.(Guimarães, 1997)y (Bai, 2011) hicieron hincapié en que entender el patrón de distribución espacial de los parámetros de fertilidad del suelo es importante para determinar las limitaciones del suelo, para la nutrición vegetal, la gestión adecuada de los recursos del suelo en áreas cultivadas y para optimizar la fertilización.

Según (Hummel, 1998) explicó qué atributos del suelo son más importantes para un lugar determinado o series de suelos, también agrónomos de investigación y científicos de los cultivos, han sido capaz de recoger datos específicos de sitios para una serie de atributos del suelo durante un número de años.

Por lo tanto, el suelo debe ser caracterizado químicamente con el propósito de determinar el potencial de fertilidad antes de establecer el cultivo. Por eso, antes de afirmar cómo la fertilidad del suelo es mantenida, y las causas de la disminución de la fertilidad del suelo, se deberán realizar algunos pasos el, primero de ellos es tomar muestras de suelo de los campos de cultivo, almacenamiento y procesamiento de ellos antes de realizar los análisis de referencia o los métodos convencionales.

En teoría, el análisis del suelo debe asegurar que la cantidad correcta de fertilizante, se aplica al suelo para satisfacer las necesidades de nutrientes del

cultivo. De ese modo se contribuye también a evitar cualquier riesgo con el medio ambiente, evitando el exceso de fertilización. Sin embargo, se ha demostrado por (De León, 2004) que hay una diferencia entre las tasas de fertilizantes aplicados basado en presente recomendaciones y los requerimientos de los cultivos reales. Esto implica pérdidas significativas en producción de diferentes cultivos y puede afectar los patrones de variabilidad de los parámetros de fertilidad del suelo.

1.1- Funciones de la materia orgánica en el suelo

La materia orgánica representa, aproximadamente, el 5% en el volumen de un suelo ideal. A pesar de ser un porcentaje relativamente pequeño, su presencia es altamente importante en el crecimiento de las plantas. La adición de residuos orgánicos al suelo, provenientes de plantas y animales y su posterior descomposición por los microorganismos, establecen dos procesos que determinan el nivel al cual se acumula materia orgánica en los suelos.

La materia orgánica disponible en el suelo facilita los mecanismos de absorción de sustancias peligrosas como los plaguicidas. Por ejemplo, se sabe que la capacidad del suelo para adsorber compuestos químicos como clorofenoles o cloroanilinas aumenta con el contenido en materia orgánica (Vangestel, 1996)**.** La aplicación de enmiendas orgánicas también aumenta la degradación de fumigantes como el 1,3-D (Gan, 1998), bromuro de metilo y el isotiocianato metilo y disminuye la volatilización de estos tres pesticidas, cuando la enmienda se aplica en los primeros 5cm del suelo (Gan, 1998).Los pesticidas con materiales catiónicos son firmemente adsorbidos por los coloides del suelo; en cambio, con los pesticidas ácidos hay muy poca adsorción, por lo tanto, se concentran en la solución suelo y en las fases gaseosas (Cremlyn, 1991).

El contenido de materia MO de los suelos es muy variable. Un típico suelo de pradera (Molisol) puede contener 5 a 6% de MO en los 15 cm. superiores, mientras que un suelo arenoso aproximadamente 1%. En tanto que un suelo pobremente drenado a menudo tiene contenidos de MO próximos al 10 % o más y los suelos tropicales (Oxisoles) son conocidos por sus bajos contenidos

de MO. El nivel de MO en los suelos es proporcional al contenido de nitrógeno (N). La relación C/N de la materia orgánica generalmente cae en el rango de 10 a 12, aunque valores mayores no son inusuales.(Silva, 2007).

Kononova, (1982) plantea que las tres fases de la materia orgánica del suelo son:

_ Materia orgánica bruta, constituida por residuos animales y vegetales, frescos y parcialmente descompuestos.
_ Humus en formación, integrado por productos de la descomposición avanzada de los residuos orgánicos y productos resintetizados por microorganismos carbohidratos, ácidos orgánicos, compuestos nitrogenados, ligninas etc.)
_ Humus estable, formado por las sustancias estrictamente húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, huminas, etc.) la mayoría unidas a la parte mineral del suelo.
Las sustancias húmicas aumentan la liberación de potasio fijado a las arcillas. La mayor parte del nitrógeno almacenado en el suelo se encuentra en forma orgánica, por lo tanto, la disponibilidad de materia orgánica influye directamente en la disponibilidad de nitrógeno.
Es importante señalar que aunque muchas veces se utilizan indistintamente los términos materia orgánica y humus, éstos tienen significados diferentes; el humus es la fracción de materia orgánica del suelo totalmente descompuesta y relativamente estable con gran influencia en las propiedades químicas del suelo.
La materia orgánica se concentra mayormente en los primeros centímetros del suelo y disminuye drásticamente con la profundidad, esto debido a que la mayor parte de los restos orgánicos solo son depositados en la superficie del suelo. Existen varios factores que determinan la distribución de la MO en el perfil del suelo. (Corbella, 2006)

A) Tipo de vegetación: Las raíces de las gramíneas son fuente importante de MO la cual se concentra en la horizonte "O", mientras que en suelos boscosos,

la mayor fuente de materia son las hojas y restos de tallos que se concentran en el horizonte "O", las raíces no son buena fuente de MO ya que éstas perduran por varios años a diferencia de las raíces de las gramíneas.

B) El drenaje: suelos con alto contenido de humedad y poca aireación tienen mayor concentración de MO debido a que en ausencia de oxígeno la mineralización de ésta es reducida.

C) Condiciones climáticas: climas secos y con altas temperaturas reducen el crecimiento de las plantas y aceleración su descomposición, mientras que climas húmedos y con buena humedad retardan la mineralización de la materia orgánica, conservando su contenido en el suelo.

D) La topografía: también es importante en la distribución de la MO. En suelos con pendiente elevada, la escorrentía de las aguas causa erosión del suelo, arrastrando la materia orgánica de la superficie y distribuyéndola a otras partes del terreno.

E) Cambio de vegetación natural por vegetación de cultivo: cuando un suelo es virgen, toda su vegetación es incorporada nuevamente al suelo, pero en caso de que se elimine esa vegetación del terreno para cultivar, ésta última no regresa en su totalidad al suelo sino que es consumida por el hombre. Esta situación provoca una disminución del contenido de materia orgánica.

1.2- Métodos para la determinación de la materia orgánica en el suelo

Existen varios métodos para la determinación del contenido de materia orgánica en el suelo tales como el método de calcinación, el método de oxidación por peróxido de hidrogeno (agua oxigenada) y el método de Walkley-Black.

Según (Burés, 2004) el método de calcinación se determina por el contenido total de materia orgánica que posee el suelo completo o en alguna de sus fracciones. Debe tenerse presente que con este método se obtienen valores

más altos en el contenido de materia orgánica del suelo, ya que con él se volatizan todas las formas de carbono orgánico (CO) presentes en la muestra.

Burés, (2004) plantea que el método de oxidación por peróxido de hidrogeno (agua oxigenada) es recomendado para eliminar materia orgánica de muestras de suelos que están siendo sometidos a análisis textural y que presentan dificultades para dispersar debido a que tienen un alto contenido de ella, también es útil si se quiere cuantificar el contenido de materia orgánica en un suelo en que el contenido de ella sea bajo. En esta determinación debe tenerse mucha precaución al hacer las adiciones del peróxido de hidrógeno ya que la reacción puede ser muy violenta y puede causarle quemaduras al operario, así como pérdida de material de la muestra, invalidándose la determinación.

El método de Walkley-Black está basado en la oxidación del carbono de la materia orgánica del abono orgánico por la acción del dicromato de potasio (K2Cr2O7) en solución sulfúrica. Es requisito indispensable, para obtener resultados confiables, que en la determinación se utilice exceso de solución de K2Cr2O7 y que el ácido sulfúrico (H2SO4) sea concentrado. La oxidación del carbono es activada por el desprendimiento del calor que se produce al añadir el H2SO4 concentrado sobre la solución de K2Cr2O7, lo cual debe ser aprovechado al máximo porque de ello depende la eficiencia de la reacción oxidación-reducción. Con este método se obtienen valores confiables y correlacionan bien con los obtenidos con otros procedimientos. Este método es de uso universal y es recomendado por la mayoría de los especialistas en el mundo.(Adamchuk, 2004)

Teniendo en cuenta los métodos analizados y tomando como ejemplo el de Walkley-Black, ya que el mismo es el más utilizado a nivel mundial y recomendados por la mayoría de los autores por su confiabilidad de los datos y por lo bien que correlacionan con otros procedimientos. Este método será comparado con una nueva técnica, espectroscopia VIS/NIR, que es capaz de realizar estos análisis con menos recursos, menos costos, más productividad, lo que permite analizar y tomar decisiones al momento en el manejo de los cultivos.

1.3- Espectrofotómetros Vis/ NIR

La instrumentación VIS/NIR no es distintivamente diferente de cualquiera ultravioleta visible (UV) o espectroscopia infrarroja, según plantea (Kawata, 2002). Tradicionalmente, los instrumentos dispersivos, disponibles desde la década de 1940, se utilizaron para obtener espectros infrarrojos. Con la introducción de luz de fibra óptica en la década de 1980 y mediados de la década de 1990, VIS/NIR se convirtió en una herramienta más poderosa para la investigación científica. El rango de longitud de onda es uno de los componentes principales que afectan a la medición con precisión VIS/ NIR (Mouazen, 2006).

El espectrofotómetro Vis/NIR está compuesto por una fuente, un detector, y un elemento dispersivo que permite la intensidad a longitudes de onda diferentes para ser grabados y luego procesados. Stuart, (2004) plantea que Fourier-Transform espectrómetros infrarrojos usa un interferómetro que ha sido frecuentemente utilizado y han mejorado la adquisición de infrarrojos especialmente para espectros de longitudes de onda por encima de aproximadamente 1000nm.

Según (Forment, 2010) hay otros instrumentos VIS/NIR que son monocromadores individuales y espectrógrafos, que no son capaces de proporcionar una precisión satisfactoria debido al rechazo de la luz. Por lo tanto, se utilizan a menudo monocromadores dobles y el principal inconveniente de un sistema monocromador de doble análisis son la necesidades del movimiento sincronizado y el enfoque de exploración consume mucho tiempo, esto lo hace poco práctico en el lugar y en el campo de estudio.

1.4- Empleo de las técnicas espectroscópicas VIS/NIR

Mouazen, (2006) Evaluó el desempeño de dos espectrofotómetros disponibles comercialmente con longitudes de onda diferentes (diodo array) con un rango de longitud de onda corta (SWR) de 300-1700nm y una combinación de una

matriz de diodos y escaneo monocromador con una longitud de onda completa (FWR) de 350-2500nm] para medición de atributos del suelo seleccionados.

Dependiendo de la muestra, el espectro se puede medir ya sea en reflexión o transmisión. Los vendedores de equipos espectroscopia VIS/ NIR proporcionan una amplia variedad de línea y en línea de ondas de transmisión y reflexión difusa diseñados para la medición de líquidos y sólidos, que lo convierten en una técnica muy práctica para el análisis rápido y no destructivo. Como el agua es un absolvedor mucho más débil en el NIR que en el MIR y UV, espectroscopia NIR también se puede utilizar para la medición de soluciones acuosas en las cubetas de unos pocos milímetros.(Chacón, 2013)

Kuang, (2012) Indica que hay un debate sobre el tamaño óptimo de la muestra para así poder construir modelos de calibración con la mayor exactitud posible. VIS/NIR es una técnica de medición prometedora disponible para brindar información rápida sobre propiedades física y químicas del suelo, incluyendo la humedad, carbono, nitrógeno, fósforo y calcio.

La mayoría de los trabajos sobre análisis espectrales para la cuantificación de las propiedades del suelo se ha centrado en espectroscopia VIS/NIR, un método analítico simple y no destructivo que se puede utilizar para predecir varias propiedades simultáneamente (Chang, 2001b); (McCarty, 2002); (Viscarra Rossel, 2006); (Nduwamungu, 2009); (Volkan, 2010); (Stenberg, 2010b). El espectro recoge tanto la información química como la física lo que nos permite determinar el contenido de materia orgánica.

1.5-Principio de funcionamiento de la espectroscopia Vis/NIR

La espectroscopia VIS/NIR se basa en el envío de la luz en la longitud de onda con rango de 400 - 2500nm sobre la muestra, y midiendo después la luz que proviene de la muestra a longitudes de onda diferentes. Esto cubre el visible (380 -780nm) del infrarrojo cercano 780 - 2500nm regiones según (Rehbein, 2009). La absorción de la luz en el rango de 700- 2500nm regiones principalmente por hidróxido (OH) y carbono orgánico (CH), por lo que es especialmente útil para la medición de las sustancias orgánicas (Meyer, 2005)

y (Lv, 2011) consideran la aplicación de reflectancia en el infrarrojo visible y cercano VIS/NIR como un destructivo método de ensayo con las ventajas de repetitividad, el ahorro de tiempo y costo efectivo. Este método tiene el potencial de facilitar una rápida evaluación de los parámetros de fertilidad del suelo.

1.6- Espectroscopia VIS/NIR una técnica prometedora para el análisis del suelo in situ y on-line

Hoy en día existe la necesidad de determinar los parámetros de fertilidad del suelo por métodos más económicos y con una respuesta más rápida para agilizar los análisis químicos en laboratorios.

VIS/NIR ofrece una amplia variedad en línea y en la línea de transmisión y reflexión difusa de ondas diseñadas para la medición de líquidos y sólidos (Siesler, 2002) y se utiliza ampliamente en la industria debido a su simplicidad, rapidez, y la necesidad de poco o ninguna preparación de la muestra (Chang, 2001). Por tanto, VIS/NIR está siendo cada vez más considerado como una posible alternativa para complementar o reemplazar los métodos en laboratorios químicos convencionales y se utilizarán para los análisis de suelo en sitio y en línea. El seguimiento en sitio ofrecería una mayor densidad de concentración de nutrientes del suelo, con la oportunidad de mediciones relativamente de costos más bajos. Esto permitiría una asignación eficiente de la variabilidad de nutrientes para facilitar variables de tasas de aplicación de nutrientes.

La implementación de programas de manejo de nutrientes utilizando tecnologías de sensores potencialmente, promueve el cuidado del medio ambiente, manteniendo la productividad de los cultivos y la rentabilidad. Por lo tanto permite avances significativos en el área de alimento de producción con la aplicación de insumos agrícolas, como fertilizantes, semillas, plaguicidas, entre otros, en tasa variable dentro de un campo, de acuerdo con los requisitos o potencial productivo de varios sectores homogéneos (Chacón, 2013) .

La información de la muestra en la región del infrarrojo cercano se recoge generalmente como un espectro de absorción a través de medidas de transmisión o las mediciones de reflectancia difusa con un espectrofotómetro VIS/NIR. Los métodos de reflectancia se pueden dividir en dos categorías: medidas internas de reflectancia en contacto con la muestra y las medidas externas de reflectancia que implican un haz de luz reflejado directamente desde la superficie de la muestra (Stuart, 2004).

Por ejemplo, (Volkan, 2010) reveló que la reflectancia del suelo disminuye con el aumento de la materia orgánica del suelo (Viscarra, 2008) mostro sus resultados con mediciones indirectas de carbono orgánico del suelo (CO) y el contenido de hierro (Fe), utilizando el color del suelo. Los colores negros y oscuros absorben más luz que los colores claros o blancos. En estos suelos, oscuros tienden a ser más cálido que los suelos ligeros de color cuando el sol brilla o cuando la atmósfera está caliente y el suelo es capaz de absorber energía de él (Akinrinde, 2006).

En VIS/NIR las mediciones de reflexión difusa o dispersión de la luz en la muestra son más comúnmente detectadas. En ambos casos, la superficie de la muestra es iluminada y la luz dispersada está en la muestra o en un amplio rango de ángulos, de modo que la introducción de toda la luz en el espectrofotómetro es difícil (Kawata, 2002).

Una de las ventajas de la tecnología VIS/NIR no sólo es evaluar las estructuras químicas a través del análisis de los enlaces moleculares en el espectro VIS/NIR, sino también para construir una característica espectro que representa la huella dactilar de la muestra (Cozzolino, 2004).

Espectroscopía NIR se puede aplicar a diversos tipos de materiales, materiales a granel, fino o grueso polímeros, las tabletas, los cuerpos humanos, y así sucesivamente. Es particularmente poderosa en lo no-invasivo, y no destructivo, (Ozaki, 2012)

1.7- Métodos estadísticos empleados en las mediciones.

La Quimiometría es la disciplina que utiliza métodos matemáticos y estadísticos para la selección de los procedimientos experimentales óptimos y los tratamientos apropiados de los datos en los análisis químicos e incluye tres grupos principales de técnicas compiladas como (I) (pre-tratamiento), donde la reflectancia espectroscópico es pre-procesada (Nduwamungu, 2009), (II) métodos de clasificación, son las muestras del grupo de acuerdo con su espectro y (III) métodos de regresión, para relacionar el espectro con algunas propiedades cuantificables de las muestras.

Un espectro NIR se obtiene generalmente mediante el paso de radiación infrarroja a través de una muestra y determina qué fracción de la radiación incidente es absorbida en una banda de frecuencias determinada (Stuart, 2004). Estos están dominados por los tonos débiles y combinaciones de CH-NH, y los enlaces OH para que las bandas de vibraciones fundamentales estén situados en la mitad de la región infrarroja. Estas características espectrales divergentes pueden esperarse que tenga una influencia en la capacidad de obtener información cuantitativa de los datos espectrales. Por lo tanto los avanzados métodos estadísticos multivariados son necesarios para capturar la relación entre variación espectral y la variación en los componentes y/o propiedades de interés.

En los espectros de tratamiento previo se utilizan técnicas para eliminar cualquier información irrelevante que no puede ser manejada adecuadamente por las técnicas de modelado (Schirrmann, 2011). Por lo tanto, las funciones matemáticas, tiene que ser usado para manipular o eliminar tales interferencias de las señales espectrales primas.

El tratamiento previo más comúnmente usado para las técnicas VIS/NIR en el suelo son log (1 /R), los derivados, suavizado, la corrección multiplicativa de dispersión (MSC), normalización, la variante normal estándar (SNV) y Media Center. Las transformaciones más utilizadas lineales incluyen log (1 / R), que comúnmente se denomina absorbancia, donde R es la reflectancia relativa. Si una matriz absorbe a las mismas longitudes de onda del análisis, log (1 / R),

sea una mejor opción para la reflectancia en relación a la concentración. Esta transformación es básicamente muy adecuada para espectros NIR de reflectancia difusa de las mezclas con absorción de matrices. Los gráficos de R frente a la concentración suelen ser menos lineal que las parcelas de log (1 / R) frente a la concentración (Ulmschneider, 2008).

Los derivados se calculan generalmente de acuerdo con el algoritmo de Savitzky - Golay y típicamente sólo la primera y segunda derivada se utiliza. La primera derivada se utiliza a menudo para eliminar tales cambios y picos superpuestos y segundo derivado puede corregir localmente los efectos aditivos y efectos multiplicativos (Naes, 2002).

Con el fin de evitar algunos ruidos suavizados se ha de incorporar espectros derivados en el cálculo de la derivada. Por lo tanto, mediante la aplicación suavizada, es posible reducir el ruido aleatorio en la señal instrumental y mantener variación útil (Nduwamungu, 2009a)

Las técnicas de calibración multivalente también realizan alguna acción suavizante y por lo tanto el valor añadido de suavizado espectral, en términos de predicción de rendimiento, es generalmente muy limitado. La Corrección Esparcida Multiplicativa (MSC) es un método de corrección de dispersión, donde se calcula la dispersión de la luz para cada muestra de espectro con respecto a un espectro de referencia, que es típicamente el espectro medio. Cada espectro se corrige entonces de tal manera que todas las muestras parecen tener el mismo nivel de dispersión como el espectro de referencia. El Signo Ortogonal de Corrección (OSC) es un tratamiento espectral que permite que la porción de información espectral ortogonal a cambios en las concentraciones del analito, deba ser eliminada. OSC no elimina de forma efectiva la información correlacionada con el parámetro objetivo, lo que disminuye sustancialmente el número de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) y los componentes necesarios para construir modelos de calibración. Esto, sin embargo, no hace aumentar la capacidad predictiva porque no toda la variabilidad no correlacionada con la concentración del analito diana es ortogonal a la misma Orthogonalizacion de Proyección Externa (EPO), trata del

caso donde el parámetro externo no se puede medir en línea. Los espectros pre-procesadas por la proyección en la ortogonal al espacio le ocurren alteraciones inducidas por parámetros externos. (Chacón, 2013)

La normalización se usa típicamente para obtener todos los datos en aproximadamente la misma escala, o para obtener una distribución más uniforme de las varianzas y los valores medios. Además puede clasificar al máximo, la media y la normalización del rango.(Barnes, 1989)

La normalización máxima es un proceso alternativo que divide cada reflectancia por el valor absoluto de la reflectancia máxima disponible en cada fila de la matriz del espectro. El valor máximo se convierte en 1 y el valor mínimo se convierte en -1. La normalización media consiste en dividir cada fila de una matriz de espectro por su promedio, neutralizando así la influencia del factor oculto. Por último, en la normalización de rango, cada fila se divide por su rango, el rango es el valor máximo menos el valor mínimo (Cox, 2008).

La Variante Normal Standard (SNV) elimina la variación de la pendiente a partir de espectros, causados por la dispersión y variación de tamaño de partícula (Barnes, 1989). La transformación se aplica a cada espectro individual restando el espectro de la media y la ampliación de la desviación típica del espectro (Jorgensen, 2000)

Los métodos de regresión incluyen la regresión de componentes principales PCR (Componente Principal de Regresión), que utiliza los análisis de componentes principales PCA (Análisis Principales de Componentes) para proyectar las variables originales en un número menor o combinaciones lineales ortogonales (componentes principales) antes de la estimación de la regresión coeficientes. Esto se hace para evitar los problemas de colinealidad múltiples que se derivan de tener un gran número de variables de longitud de onda altamente correlacionada. PLS (Mínimos Cuadrados Parciales) de regresión se aplica a una proyección similar a combinaciones lineales ortogonales, pero busca en el lineal combinaciones (variables latentes) que explican la covarianza máxima entre los espectros y el componente de interés, en lugar de buscar los que explican la varianza máxima en el espectros, como

PCA lo hace. Así, a diferencia de PCR, PLS equilibra los dos objetivos de respuesta explicando la variación de predicción (Viscarra, 2006).

PLS es el método estadístico multivariante en la calibración de reflectancia del suelo más comúnmente usado en los parámetros individuales del suelo (Volkan, 2010). En este sentido (Viscarra, 2006) informó, que la solidez de los modelos PLS y sus predicciones puede mejorarse aún más mediante la combinación de la aplicación de PLS con agregación de arranque o "bolsa", que tiene como objetivo reducir la varianza de las predicciones mediante la agregación de un número de modelos obtenidos en el curso de un nuevo muestreo.

También se puede utilizar reformulaciones al Apoyo Vector de Máquina (SVM) estándar, como Mínimos Cuadrados Máquinas de Vectores Soporte (LS-SVM),(Suykens, 2002; Kovačević, 2010; Oliveira, 2010; Prasad, 2011).

Donigian, (2002) considera la calibración y validación de modelos como los pasos necesarios y críticos en cualquier aplicación del modelo. La calibración es un procedimiento interactivo de evaluación de parámetros y refinamiento, como resultado de la comparación de los valores simulados y observados de interés. La validación del modelo es en realidad una extensión del proceso de calibración. Su propósito es asegurar que el modelo calibrado evalúe correctamente todas las variables y condiciones que pueden afectar los resultados del modelo, además demostrar la capacidad de predecir las observaciones de campo separadas del esfuerzo de calibración.

Modelo de rendimiento y calibración / validación se evalúan a través de medidas cualitativa y cuantitativa, que implican ambas comparaciones gráficas y pruebas estadísticas. De ahí que el desempeño del modelo es a menudo basado principalmente en las presentaciones visuales y gráficos. Varias estadísticas se pueden utilizar para cuantificar la capacidad predictiva de los modelos de calibración. El coeficiente de determinación R^2 mide la proporción de la variación total en el Y- variable explicada por el modelo. En la Media del Error Cuadrado de la Raíz (RMSE) que es el error estándar absoluto en las predicciones que pueden ser calculados para las muestras de calibración La

Media del Error Cuadrado de la Raíz de Calibración (RMSEC) o el conjunto de prueba de predicción La Media del Error Cuadrado de la Raíz de Predicción (RMSEP) (Donigian, 2002)

1.8- Estudios de suelo empleando el VIS-NIR

Arrieche, (2011) compara dos métodos (M1 y M2) para la determinación de materia orgánica de los suelos (MO), en laboratorios de suelos de seis instituciones: UCV-Agronomía, INIA-Yaracuy, CIESA-UNERG, EDAFOFINCA, INIA-Guárico y AGRI de Venezuela, con la finalidad de unificar criterios y bajar la dispersión en los resultados analíticos de la MO entre laboratorios. Los métodos están basados en la digestión húmeda con ácido sulfúrico y dicromato de potasio, y cuantificados por espectrofotometría UV-Visible. Las diferencias fundamentales entre métodos, fueron el peso de muestra 0,1g y 0,5g; longitud de onda de 650 y 590nm; y tiempo de reacción de 3 y 24 horas para M2 y M1 respectivamente. Se utilizaron dos muestras controles con niveles de MO bajo y alto. El análisis estadístico arrojó mayor variabilidad en M2, y mayor precisión en M1, por lo que se recomienda adoptar este último método en los laboratorios de suelos con fines de fertilidad.

Según (Chacón, 2013) en estudios realizados en la provincia de Villa Clara con la técnica VIS/NIR, los resultados indicaron que existe una variabilidad espacial significativa de todos los parámetros de fertilidad de suelos estudiados, tanto en el contexto de los suelos de diferentes campos, como dentro de un campo específico, sin embargo el contenido de materia orgánica mostró menor variabilidad que los contenidos de fósforo y potasio. Además, todos los modelos de regresión (PLS, LWR y SVM) mostraron buenas correlaciones entre el espectro de suelo y la materia orgánica. Donde las mejores precisiones se obtuvieron con los modelos de regresión no lineales y en la predicción de los parámetros de fertilidad de suelo Cambisol en el contexto de la provincia, los mejores resultados fueron obtenidos en la materia orgánica, ($0.90 \leq R \leq 0.93$; $0.12 \leq RMSEP \leq 0.14$), seguido por el potasio ($0.76 \leq R \leq 0.78$; $3.49 \leq RMSEP \leq 3.67$), fósforo Olsen $0.69 \leq R \leq 0.81$; $0.27 \leq RMSEP \leq 0.35$) y fósforo Oniani ($0.64 \leq R \leq 0.65$; $3.54 \leq RMSEP \leq 3.61$). En este mismo contexto los

resultados obtenidos en Vertisol para la materia orgánica (0.81≤R ≤0.87; 0.16≤RMSEP≤0.22), para el potasio (0.83≤R ≤0.87; 2.17≤RMSEP≤2.40), fósforo Olsen (0.76≤R ≤0.80; 0.55≤RMSEP≤0.67) y fósforo Oniani (0.74≤R ≤0.81; 2.86≤RMSEP≤3.10). En la predicción de los parámetros de fertilidad de suelo Cambisol dentro de un campo específico mostró altas correlaciones entre el espectro de suelo y la materia orgánica (0.89≤R ≤0.92; 0.14≤RMSEP≤0.17).

Según la bibliografía leída y el análisis de estos estudios, estoy de acuerdo con Ahmed 2013 donde se puede determinar el contenido de materia orgánica en suelos pardos con carbonatos por técnicas espectroscópicas ya que todos los modelos de regresión (PLS, LWR y SVM) mostraron buenas correlaciones entre el espectro de suelo y la materia orgánica.

Capítulo II

CAPÍTULO II.

MATERIALES Y MÈTODOS

2.1 Estudio y toma de muestras del suelo analizado

Las muestras de suelo pardo con carbonatos se recolectaron en un área de la universidad Central Marta Abreu de las Villas ubicada a 22°,26' y 13,20" latitud norte y 79°,54' y 23" longitud oeste, en la municipio de Santa Clara provincia de Villa Clara en la carretera de Camajuani km 5½. Este suelo es de perfil A (B) C, de evolución sialítica en un medio rico en carbonato de calcio, donde existe un predominio de minerales arcillosos del tipo 2:1, principalmente en montmorillonita.

Para el estudio de este suelo se tuvieron que recolectar 121 muestras de suelo en 1 ha. Para tener una mayor representatividad del campo, se hiso un muestreo sistemático, y así lograr un mapa de la fertilidad de la materia orgánica lo más preciso posible para la hora de fertilizar el campo. Se cuadriculó el terreno utilizando cordeles y estacas de madera, para así poder extraer de forma uniforme las 121 muestras de suelo. Estas fueron extraídas con un pico, a una profundidad de 20cm ver Figura 1, ya que, a esta profundidad se encuentra la mayor concentración de materia orgánica en el suelo, necesaria para el desarrollo y crecimiento de las plantas. Todo este suelo fue embazado en bolsas de nylon con una capacidad de 1 kg, después se trasladaron hacia el local donde se pusieron a secar al aire libre y lograr un secado total de todas las muestras; ya secadas las mismas se trasladaron hacia el Centro de Investigación Agrícola (CIAP) donde fue molino y tamizado a 0.5 mm para dejar el suelo en óptimas condiciones para realizar los análisis químicos convencionales.

Figura 1: Foto tomada en la extracción de las muestras a una profundidad de 20cm con un pico.

Las muestras de suelo recogidas se analizaron para obtener el contenido de materia orgánica presente en el suelo. Los análisis químicos se realizaron en los laboratorios de química analítica en el CIAP, perteneciente a la Universidad Central “Marta Abreu" de Las Villas.

A continuación se describe el método convencional utilizado en el laboratorio químico.

2.2 Metodología para la realización de los análisis químicos a las muestras por el método convencional.

Para el método de Walkley-Black lo primero que se hace es pesar 1g de suelo seco previamente pasado por un tamiz de 0.5mm y se hecha en arlemeller de 500ml, a esto luego se le añade 20ml de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_2$) uno normal y 20ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) para que se produzca la oxidación de la materia orgánica, después se debe dejar en reposo durante 30min para dar tiempo a que se produzca la reacción entre el dicromato y el ácido sulfúrico, en todo ese tiempo las muestras están dentro de la campana que no es más que la encargada de recoger los gases tóxicos que desprenden las muestras. Pasado los 30mn se le añaden a cada muestra 200ml de agua

destilada y se deja en reposo otra vez durante 1 hora, luego se filtra a través de un papel de filtro y se le realiza la lectura en un equipo llamado fotocolorímetro con una longitud de onda de 6.50nm, ya obtenida la lectura de cada una de las muestras en tramitancia se busca en una tabla que fue confeccionada mediante una curva que se hace previamente para conocer las diferentes concentraciones; este resultado se da en %.

2.3 Metodología empleada en el Espectrofotómetro VIS- NIR

Para el análisis de las muestras de suelo en el laboratorio, se configura los espectros VIS/NIR de reflectancia, este es ilustrado en la Figura 2. Se compone de un espectrofotómetro de red de diodos (corona plus distancia VIS/NIR Zeiss, Jena, Alemania) y un OMK500-H cabezal de medición conectado a un haz de fibra óptica.

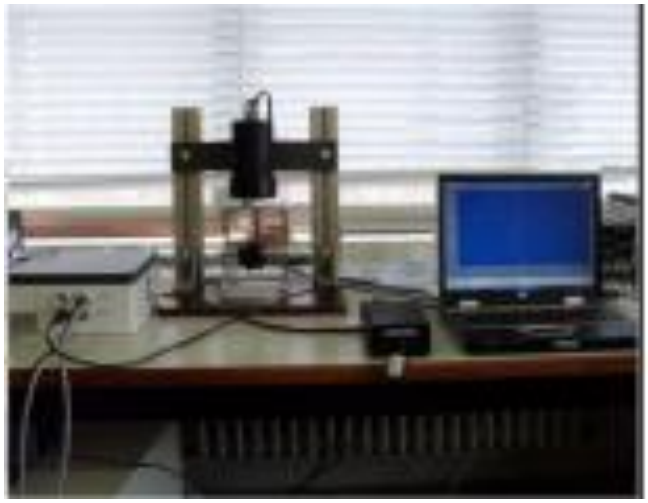


Figura 2: Espectrofotómetro de red de diodos, a la izquierda se encuentra la corona plus distancia VIS/ NIR Zeiss, Jena, Alemania y en el centro está el cabezal de medición conectado a un haz de fibra óptica OMK500-H y a la derecha la PC.

La cabeza de medición 500-H OMK Figura 3 ha sido diseñado para la medición de dispersión densa y para muestras relativamente heterogéneas en el modo de reflectancia difusa. Es especialmente adecuado para muestras on-line, la medición de la reflectancia difusa con variación continua y una distancia entre la cabeza de medición y la superficie de la muestra.

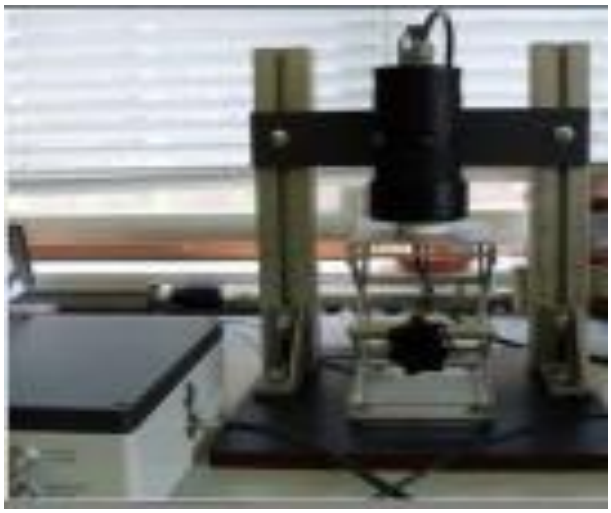


Figura 3: Cabezal de medición OMK500-H

Las especificaciones del OMK 500-H-NIR cabezal de la medición se resumen en la Tabla 1. Contiene una lámpara halógena de 10W, alimentado por una fuente de alimentación de 5V a través de un cable eléctrico. Un sistema proporciona iluminación óptica de la muestra a 0° en un haz casi paralelo. En el cabezal de medición del color, 15 fibras ópticas individuales están dispuestas de manera uniforme en un anillo de observación de la muestra a 45°.

OMK 500 cabezal de medición **Componentes**	**Propiedades**
Rango espectral	270 … 1701,9nm
Tiempo de medición de la muestra	< 2 s
rango de la medida	378,87-1701,9nm
% de ruido	Δ R < 0.04 % R
Sensibilidad variante a la distancia	X ± 1 mm dR< 0.2 %
Tiempo de la integración para la desviación de la balanza llena	< 100 ms
fuente ligera	lámpara de halógeno 5 V, 10 W,

	estabilizada
vida de lámpara	aprox. 3 000 horas
conector de fibra	2x Zeiss-conector
Vista geométrica	15 x 24° circular bajo 45°
ángulo iluminando	0°
tamaño de la mancha	aprox. 20 mm
La longitud de fibra óptica	1 m … 10 m
peso	1.3 kg
Dimensiones	100 mm x 100 mm x 197 mm (Lx A x H)
Protección del acercamiento	IP 55

Tabla 1. Los datos técnicos del OMK 500-H-NIR cabezal de la medición.

Las fibras se encuentran agrupadas por una guía de luz que está conectado al espectrofotómetro. Además la conexión de guía de luz para el canal de medición se encuentra en la parte frontal del instrumento. El ordenador (PC) está conectada al espectrofotómetro a través de un Etherne interfaz. La configuración mínima se determina por el software utilizado (Aspect-plus suministrada por Carl Zeiss Jena). No hay operaciones en que se requiera de otro dispositivo, ya que el control se maneja a través del software, en la PC. Varios paquetes de software están disponibles para este sistema de medición.

2.4 Proceso de obtención de los datos espectrales

El VIS / NIR de reflectancia espectral fueron adquiridos en el laboratorio para todas las muestras tomadas en el terreno pardo con carbonato, recogidas en el campo 1 c de las Antillas. Todos los espectros se obtuvieron utilizando los mismos ajustes del instrumento: medida en el modo de reflexión, longitud de onda 378,87-1701,9nm. Los tiempos de integración fueron: para el Vis (143,5nm) y los NIR (200nm). Una pequeña cantidad de la muestra de suelo

(aproximadamente 12 g) se colocó en una placa de Petri de 10 mm de profundidad y 35 mm de diámetro. El suelo en la placa de Petri se pulsa primero y luego se estabilizó cuidadosamente para obtener una superficie lisa para reducir la variación debida a la empaquetadura del suelo. Cada placa de Petri con 12 g de la muestra de suelo se coloca debajo del sensor en el centro del punto de coordinación. Luego se tomaron tres espectros de reflectancia sobre la zona central de la placa de Petri, a una rotación de la muestra de aproximadamente 120° entre las adquisiciones espectrales posteriores. Los tres espectros de cada muestra de suelo se promediaron para obtener un espectro promedio por muestra. Cada espectro se guarda como archivos individuales (.Csv) y, a continuación fueron transportados para el Excel.

2.5 Procesamiento estadístico de las muestras

Se partió del análisis de la distribución de frecuencia de los datos correspondientes a la variable MO y sus respectivos estadígrafos descriptivos. Para analizar las correlaciones o dependencias entre la MO y los diferentes valores de reflectancia se escogieron 120 valores de un total de 428 en el rango de longitud de onda entre 378,87-1701,9nm. Para esto se dividió el rango en 120 intervalos de clase, teniendo en cuenta que las diferentes longitudes de ondas presentan cambios muy pequeños. De ahí se analiza la correlación de la materia orgánica con él % de reflectancia para cada valor de clase de los respectivos intervalos establecidos, a partir de un análisis de regresión multidimensional. Para realizar estos procesamientos estadísticos se utilizó el STATGRAPHICS PLUS.

Capítulo III

CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis químico de la materia orgánica

En el estudio de la variable “Materia orgánica” se realizó un análisis del comportamiento de la distribución de frecuencia de los valores a partir del histograma de frecuencias absolutas, su función de densidad, los valores descriptivos de tendencia central y de dispersión, así como del análisis de la normalidad de estos valores.

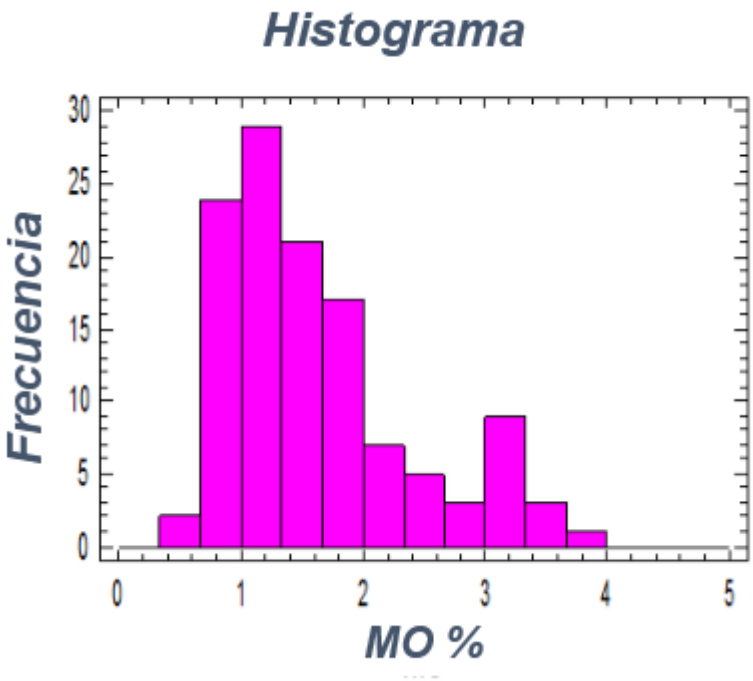


Figura 4: Histograma de frecuencias absolutas de materia orgánica.

Como se observa en la Figura 4, existe un comportamiento asimétrico de los valores, resaltando una concentración de la mayor cantidad de valores hacia la izquierda del intervalo resultante de las mediciones. Esta característica se puede confirmar a partir del resumen descriptivo, en el cual se observa al valor 1 como moda, alrededor del cual se concentran la mayor cantidad de los valores de la variable.

Resumen Estadístico para MO

Media = 1.64093	Máximo = 3.78
Mediana = 1.47	Rango = 3.207
Moda = 1.0	Asimetría tipi. = 4.63162
Varianza = 0.577035	Curtosis = 0.276493
Desviación típica = 0.759628	Curtosis típificada = 0.620827
Mínimo = 0.573	Coef. de variación = 46.2924%

Teniendo en cuenta el análisis de las 121 muestras de suelos pardos con carbonato analizadas en el laboratorio químico por el método de Walkley-Black, se pudo observar que existe un bajo contenido de materia orgánica en todo el campo con un promedio de 1.5% (MO), con la excepción de 13 muestras las cuales presentan un contenido medio de materia orgánica de 3.3% lo que representa el 10.7% del campo en total.

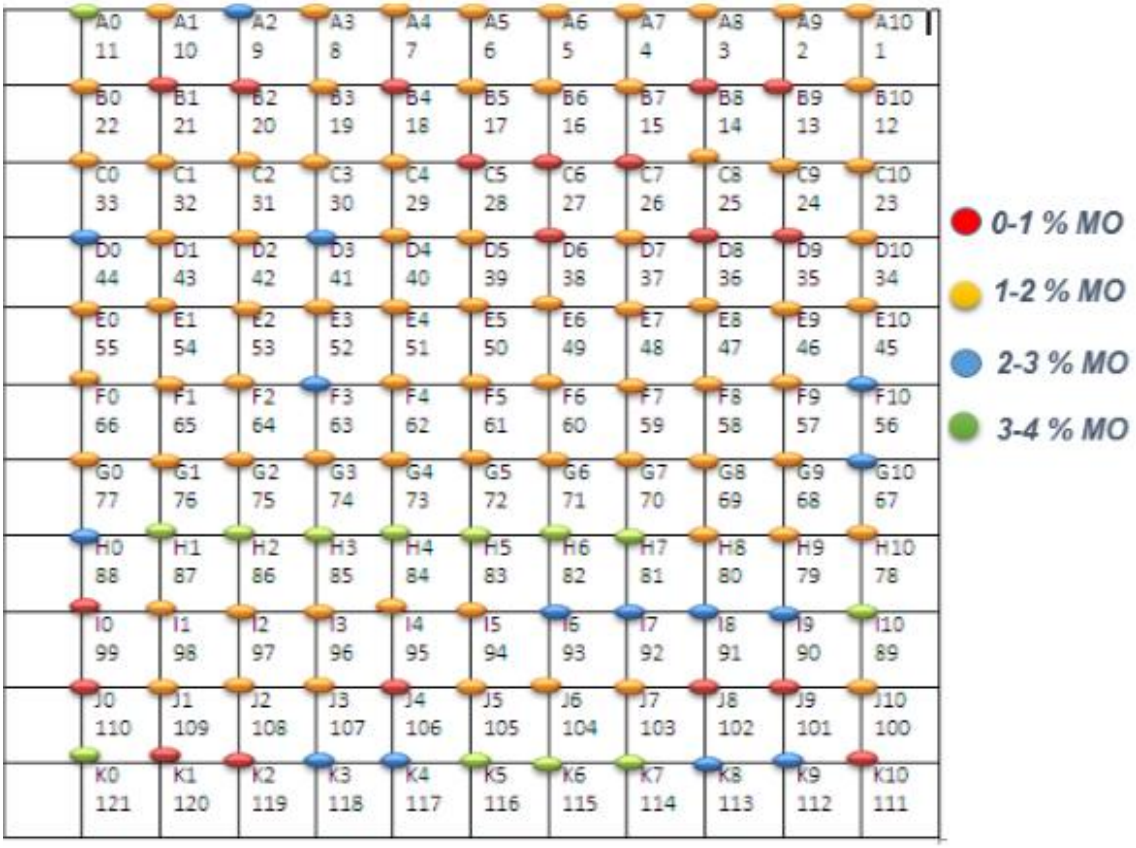


Figura 5: Representatividad espacial de los diferentes rangos de materia orgánica en el campo 1C de Las Antillas.

En esta figura 5 se puede observar cómo se dividió el campo para realizar la recolección de las muestras de suelo, donde se puede apreciar cómo están distribuido los % de materia orgánica presente en el campo, además se puede observar claramente que existe un bajo contenido de MO. Las muestras de las 81 – 87, 89 y la 11 están en el rango de 3 - 4% de MO, esto es debido a que existen irregularidades en estas partes del terreno y se han ido incorporando al suelo desechos de plantas en descomposición, además de los arrastres de las precipitaciones. En el caso de las muestras 114 - 116 y la 121 se debe a que a la hora de cuadricular el terreno estos puntos cayeron fuera del terreno que se cultiva, por lo que es mayor el % de materia orgánica.

También el bajo contenido de MO en esta área podría ser influenciado por el efecto de las prácticas agrícolas y más aún por la aplicación de fertilizantes al suelo. Otro ejemplo de la influencia directa de los sistemas de cultivo sobre el contenido de MO del suelo relacionados a los patrones de mecanización en los sistemas agrícolas convencionales cubanos, esto causa el deterioro de la estructura del suelo y aumentan la compactación.

Similar comportamiento pudimos observar en los análisis realizados por Ahmed (2013) donde se observaron dos intervalos con 8 muestras, comprendida entre 2,54 a 2,69% y 2,69 a 2,83%, lo que se clasifica como bajo. El coeficiente de asimetría fue positivo y cerca de 0 (0,08), mientras que el coeficiente de curtosis fue negativa (-1,67) que indica una distribución relativamente plana. También podemos observar que de 3,42 a 3,56% MO, incluye el valor más grande de MO. Este nivel de MO fue clasificado como media.

En el Figura 6 se presenta la función de densidad para la variable en cuestión, donde se percibe como la curva superior presenta una ligera asimetría hacia la izquierda destacando la curtosis positiva, lo cual se confirma en el análisis de la normalidad de los valores al resultar el p-valor del estadístico chi-cuadrado (90.65) igual 0.00000

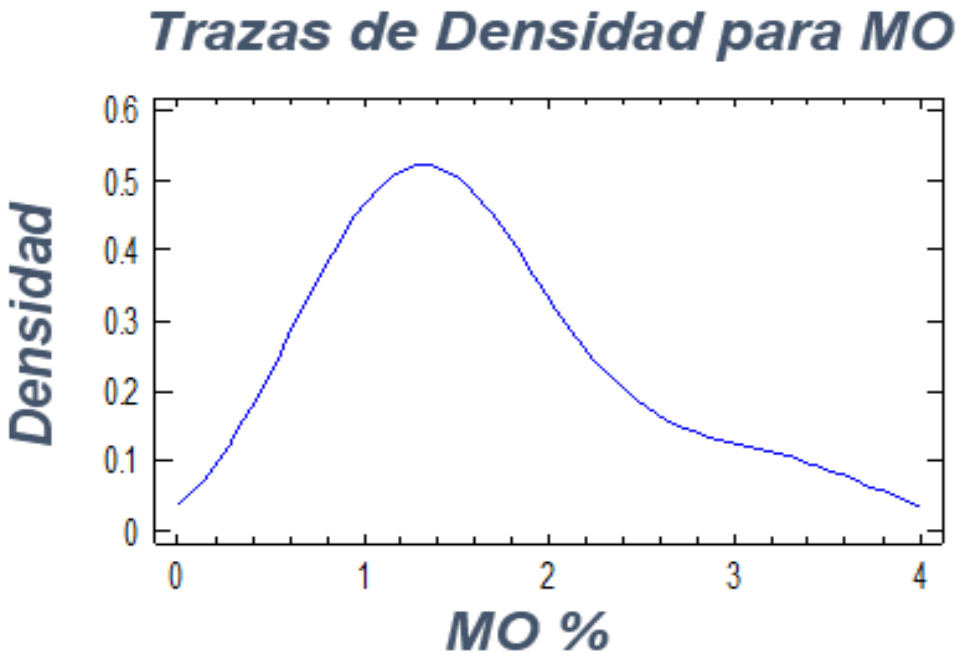


Figura 6: Curva de densidad de la distribución de la variable materia orgánica.

3.2 Análisis de la reflectancia

Después del análisis químico se llevaron las muestras al laboratorio de espectroscopia, donde se hace un análisis de cada una de estas muestras con el espectrofotómetro de red de diodos (CORONA PLUS DISTANCIA VIS/NIR SB, Zeiss, Jena, Alemania) donde se obtuvieron longitudes de ondas contra él % de reflectancia, se pudo observar que prácticamente no hubieron cambios significativos entre todas las muestras que se analizaron ver Figura 7.

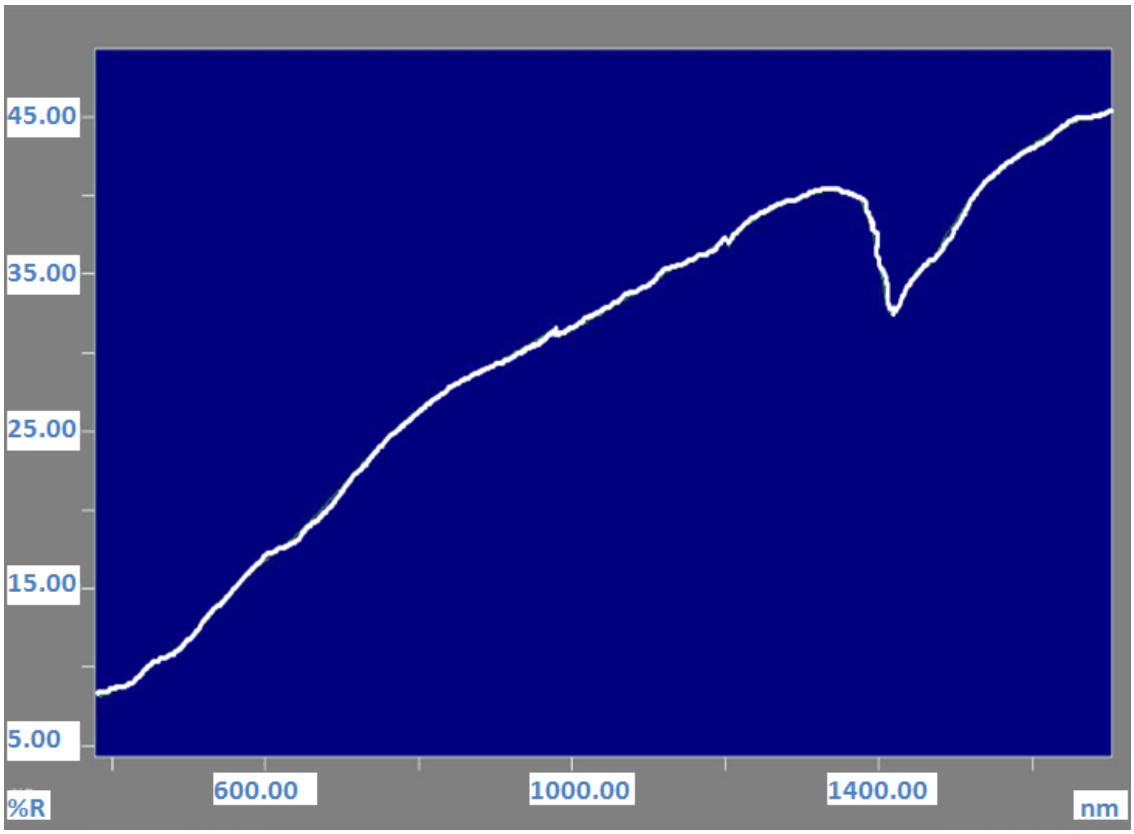


Figura 7: Imagen de las mediciones con el espectrofotómetro, de una muestra

En la Figura 8 se representa el % de reflectancia en función del rango de longitud de onda para un total de 62 muestra superpuestas de las 121 tomadas en el campo, donde se puede observar que se presenta un leve pico en el rango de 1407- 1427nm. Dicho pico está dado por la presencia de H_2O y otros compuestos como se puede observar en el Anexo 1.

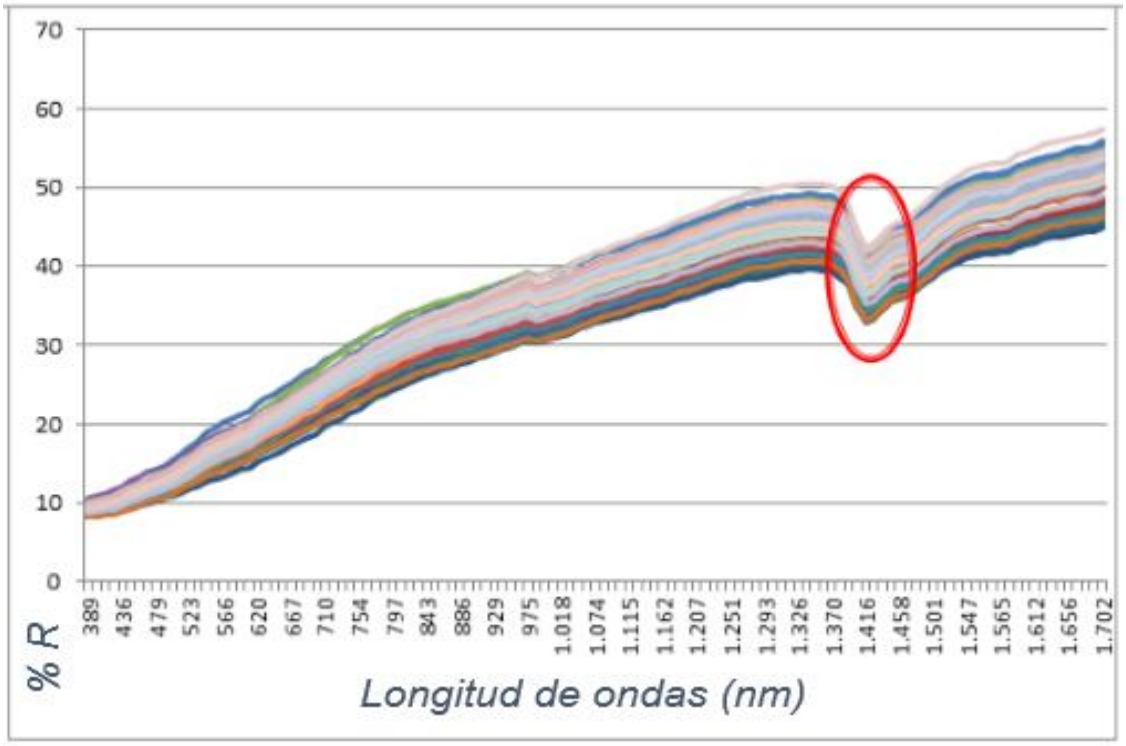


Figura 8: Superposición de 62 muestras analizadas que fueron tomadas aleatoriamente.

De manera general, como se puede observar en el análisis de correlación entre la materia orgánica y él % reflectancia, existe una significativa dependencia de las variables entre sí, a partir de la regresión múltiple, cuyos resultados se muestran a continuación en la Tabla 2 y 3.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Coeficiente-F	P Valor
Modelo	61,1564	68	0,899358	5,78	0,0000
Residuo	8,0878	52	0,155535		
Total (Corr.)	69,2442	120			

Tabla 2: Datos del análisis de Varianza

R-cuadrado	**88,3199**
R-cuadrado (ajustado para g.l.)	73,0459 %
Error estándar de est.	0,394379
Error absoluto medio	0,166983
Estadístico de Durbin-Watson	1,53235 (P=0,0048)
Autocorrelación residual en Lag 1	0,227702

Tabla 3: Datos estadísticos de la correlación

La ecuación de ajuste resultante explica muy bien el fenómeno estudiado, ya que abarca el 88% de la varianza, según el R-cuadrado. En el anexo 2 se puede apreciar que no en todas las longitudes de ondas hubo dependencia entre el % de reflectancia y el % de MO ya que el p valor de esta relación resulto mayor que 0.05. Existen de forma particular algunas longitudes de ondas donde él % de reflectancia tuvo una correlación significativa con la materia orgánica. Aunque como se aprecia en grafico 3 la tendencia del % de refractancia tiene tendencia a aumentar a medida que aumenta las longitudes de ondas hasta el rango de 1350 - 1458nm donde ese comportamiento cambia su punto de inflexión. Según la tabla estandarizada (Anexo 1) estos picos dentro de los rangos 1350 - 1458nm aproximadamente, suceden por la presencia de partículas de H2O.

La siguiente ecuación explica el modelo de dependencia de la materia orgánica respecto del % de reflectancia en las diferentes longitudes de ondas.

MO = 2,68674 + 4,8417*_10_3418579 + 3,71713*_29_1121216 - 5,60931*_52_0264282- 1,29944*_281_166382 + 0,431788*_305_290772 + 1,30177*_326_139771 - 2,15849*_370_046509 - 3,68964* _381_585938 +1,79114*_393_056885 + 3,38337*_404_460327 + 2,51527*_415_797485 -3,54001*_424_257446 - 4,80815*_435_480591 + 0,450399*_457_734985 - 3,86136*_468_767456 - 0,485197*_601_344238 +2,81533*_634_119385 +3,71896*_644_050415 - 2,55929*_656_358154 - 1,80005*_666_117554 +0,520723*_690_163696 - 0,836176*_701_98999

Ecuación 1: Modelo de dependencia de la materia orgánica respecto del % de reflectancia

De particular interés resultó ser, la relación del % de materia orgánica con él % de reflectancia en el rango de longitud de onda señalada en la Figura 8, donde se puede observar cuan significativa es la relación entre estas dos variables en los cambios de inflexión o variaciones de la curva descrita, ver tabla 4.

Longitudes de onda	Promedio de % Reflectancia	Coef Pearson	Significancia
1407,300903	36,322	-0,2608	
			0,0196
1410,137207	34,44	-0,2120	
			0,0191
1412,96936	35,47	-0,2129	
			0,0039
1415,797485	35,18	-0,2569	
			0,0044
1418,621582	34,76	-0,1923	
			0,0006
1421,441528	35,60	-0,3084	
			0,0346
1424,257446	35,95	-0,2274	
			0,0121
1427,069214	35,65	-0,1279	
			0,1622

Tabla 4: Tabla de correlación entre % de reflectancia y MO en el intervalo de longitud de ondas (1407, 1427).

Conclusiones

CONCLUSIONES

1- El suelo pardo con carbonato analizado presentó resultados muy bajo del contenido de MO con un promedio de 1,5%, producto de las prácticas agrícolas y los desniveles presentes en el campo.

2- La reflectancia obtenida mediante la espectroscopia VIS-NIR tuvo un comportamiento similar en cada una de las muestras estudiadas con un cambio de inflexión en el rango de 1400-1450nm.

3- El modelo obtenido presenta un buen ajuste ya que explica el 88% de la variabilidad del fenómeno estudiado.

Recomendaciones

RECOMENDACIONES

Se recomienda validar el modelo matemático obtenido.

Determinar el mapa de fertilidad de la materia orgánica para la aplicación de la dosis de fertilizantes que realmente lleva el suelo.

Referencias bibliográficas

BIBLIOGRAFÍA

ADAMCHUK, V. I.: *"On-the-go soil sensors for precision agriculture. Computers and Electronics in Agriculture," 71 - 91. 2004.*

AKINRINDE, E. A.: *"Soils: Nature, fertility conservation and management, 122. AMS Publishing, Inc., Vienna, Austria.": 2006.*

ARRIECHE, I., RUIZ, M., AND CARMEN, E.: *"Comparación de dos métodos de análisis en la determinación de materia orgánica de los suelos 2011 ":*

BAI, Y. A. W., Y.: *"Spatial variability of soil chemical properties in a Jujube Slope on the Loess Plateau of China. Soil Science, 176, 550-558. ": 2011.*

BARNES, R. J., DHANOA, M.S. AND LISTER, S.J. *: 1989. Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. Applied Spectroscopy, 43 (5),*

.***BURÉS, S.:*** *"La Descomposición de la Materia Orgánica. ": 2004.*

CECILION, L., AND BRUN, J.: *"Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS): a practical tool for the assessment of soil carbon and nitrogen budget": 2010.*

CORBELLA, R.: *"Materia Orgánica del Suelo. Argentina. Facultad de Agronomía y Zootecnia - Universidad Nacional de Tucumán.": 2006.*

COX, S.: *"Pharmaceutical Sciences Encyclopedia Drug Discovery, Development, and Manufacturing. John Wiley and Sons, Inc": 2008.*

COZZOLINO, D. A. M., I. *: "Identification of animal meat muscles by visible and near infrared 281 reflectance spectroscopy. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 37," 447- 452. 2004.*

CREMLYN, R. J.: *"Agrochemicals preparation and mode of action. John Wiley & Sons Ltd. England. ": 396, 1991.*

CHACÓN, I. A.: *"Vis/NIR spectroscopic measurement of selected fertility parameters of Cuban agricultural soils." 2013.*

CHANG, C.: *"Near-infrared reflectance spectroscopy-principal omponents regression analyses of soil properties. Soil Science Society of America Journal, 65, "480-490., 2001a.*

CHANG, C. W. L., D.W; MAUSBACH, M.J; HURBURGH, C.R *"Near-infrared reflectance spectroscopy—principal components regression analyses of soil properties.": 2001.*

DE LEÓN, M., E., CAMPOS, J., BETANCOURT, G., MACHADO, I., SOLER, L.*: "Generalización de Lotes Controles del Servicio de Recomendaciones de Fertilizantes y Enmiendas, vía para incrementar el rendimiento agrícola de la caña de azúcar. XV FORUM de Ciencia y Técnica, Ciudad de la Habana, July 8, 28.": 2004.*

DONIGIAN, A. S*.: " Watershed model calibration and validation: The HSPF experience. Water Environment Federation National TMDL Science and Policy. Specialty Conference, November. ": 2002.*

FORMENT, S. A. H., P. *: "Stray light performance of a combined monochromator- spectrograph UV irradiance measuring instrument. Meas. Sci. Technol., 8 (21)." 2010.*

GAN, J.*: "Acceleration of 1, 3-dichloropene degradation by organic amendments and potential application for emissions reduction. Journal of Environmental Quality 27 408 - 414. , 1998.*

GUIMARÃES, E., STEIN, A., AND KLAMT, E. *: "Large area spatial variability of soil chemical properties in central Brazil. Agric. Ecosyst. Environ. 66 (2)," 139-152., 1997.*

HANEKLAUS, S.*: "Site-specific nutrient management: objectives, current status and future research needs. In: Srinivasan a (ed) Handbook of precision agriculture: principles and applications. New York: Food Products Press, " 9-34. , 2006.*

HUMMEL, J. W. A. B., S. J. *: "Real-time close-range Sensors for soil attributes. In: Illinois Fertilizer Conference Proceedings, January 26-28.": 1998.*

JORGENSEN, A.*: "Clustering excipient near infrared spectra using different chemometric methods. Technical report, Dept. of Pharmacy, University of Helsinki.": 2000.*

KAWATA, S.*: "Instrumentation for Near-Infrared Spectroscopy. In: Siesler Hw, Ozaki Y, Kawata S, Heise HM (Ed.): Near-infrared spectroscopy.*

Principles, instruments, applications. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 43-73, 2002.

***KONONOVA, M.**: "Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación, Barcelona: Oikos-Tau. 365 p.": 1982.*

***KOVAČEVIĆ, M., BAJAT, B., GAJIĆ, B.** : "Soil type classification and estimation of soil properties using support vector machines. Geoderma, 154 (3-4)," 340-347, 2010.*

***KUANG, B. Y. M., M.**: "European Journal of Soil Science, volumen 6, Issue 3.": 421-429, 2012.*

***LV, G. Y., H:** "Discrimination of Different Brands of Nescafé Coffee Using Vis-NIR Spectroscopy and Comparative Study": 2011.*

***MCCARTY, G. W. R., J. B; REEVES, V. B; FOLLETT, R.F; KIMBLE, J. M:** "Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement." 2002.*

***MELÉNDEZ, G.**: "Taller de abonos orgánicos, El proyecto NOS del CATIE/GTZ, el Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica y la Cámara de Insumos Agropecuarios No Sintéticos.": 2003.*

***MEYER, J. H. V. V., J. A .J; VAN ANTWERPEN R**: "The potential role of Near Infrared Reflectance (NIR) monitoring in precision agriculture": 2005.*

***MOUAZEN, A. M., KAROUI, R., DE BAERDEMAEKER, J., RAMON, H**. : " Characterization of soil water content using measured visible and near infrared spectra. Soil Science Society of America Journal, 70, " 1295-1302. , 2006.*

***NAES, T., ISAKSON, T., FEARN, T. AND DAVIES, T.** : "A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications, Chichester, UK.": 2002.*

***NDUWAMUNGU, C.**: "Near-infrared reflectance spectroscopy prediction of soil properties: Effects of sample cups and preparation. Soil Science Society of America Journal, 73," 1896-1903., 2009.*

NDUWAMUNGU, C. Z., N; TREMBLAY, G.F; PARENT, L: *"Near-infrared reflectance spectroscopy prediction of soil properties: Effects of sample cups and reparation.": 2009.*

OLIVEIRA, S. S.: *"Application of LS-SVM-NIR spectroscopy for carbon and nitrogen prediction in soils under." 2010.*

ORELLANA, R.: *""La conservación del suelo, requisito fundamental para mantener la diversidad de plantas cultivadas.": " 2001.*

OZAKI, Y.: *"Near-Infrared Spectroscopy—Its Versatility in Analytical Chemistry": 2012.*

PEGUERO, A. *La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados., Universidad Autónoma de Barcelona. 2010.*

PRASAD, R.: *"Classification of fields having different soil moisture content by SVM technique using bistatic scatter meter." 2011.*

PRIMAVESI, A.: *""Manejo ecológico do solo. A agricultura em regioes tropicais". Sao Paulo: Nobel. 549 p": 1990.*

REHBEIN, H. O., *J "Fishery products: Quality, safety, authenticity." 2009.*

SÁNCHEZ, V. J.: *"Fertilidad del suelo y nutrición mineral de plantas ": 2007.*

SCOTT, J. T., HAGGARD, B. E., SHARPLEY, A. N. AND ROMEIS, J. J. : *"Change point analysis phosphorus trends in the Illinois River (Oklahoma) demonstrate the effects of watershed management. J. Environ. Qual., 40 (4), "1249-1256., 2011.*

SCHIRRMANN, M., GEBBERS R., KRAMER E., SEIDEL J. : *"Soil pH-mapping with an on-the-go sensor. Sensors, 11, 573-598. Schirrmann M., Gebbers R., Kramer E., Seidel J. (2011).": 573-598., 2011.*

SIESLER, H. W.: *"Introduction. In: Siesler H.W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H.M. (Ed.): Near-infrared spectroscopy. Principles, instruments, applications. Wiley-VCH Verlag, Weinheim," 1-10., 2002.*

SILVA, A.: *"LA MATERIA ORGANICA DEL SUELO": 2007.*

STENBERG, B.: *"Visible and near infrared spectroscopy in soil science. Advances in Agronomy, 107," 163-215., 2010a.*

STENBERG, B. V. R., R. A; MOUAZEN, A. M; WETTERLIND, J*: "Visible and near infrared spectroscopy in soil science." 2010b.*

STUART, B. H.*: 2004.*

SUYKENS, J. A. K.*: "Least Squares Support Vector Machines, World Scientific, Singapore." 2002.*

TWARAKAVI, N. K. C., SIMUNEK J., SCHAAP M.G.*: "Development of pedotransfer functions for estimation of soil hydraulic parameters using support vector machines. Soil Science Society of America Journal, 73, "1443-1452., 2009.*

ULMSCHNEIDER, M. A. R., Y. *: "Pharmaceutical Manufacturing Handbook (ed. S.C. Gad), John Wiley & Sons, Hoboken NJ," 353-410. , 2008.*

VANGESTEL, C. A.*: "Phytotoxicity of some chloroanilines and chlorophenols in relation to bioavailability in soil. Water, Air and Soil Pollution 88 (1-2), 119-132. , 1996.*

VISCARRA, R. A.*: "Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma, 131, "59-75., 2006.*

VISCARRA ROSSEL, R. A., WALVOORT, D. J. J; MCBRATNEY, A. B; JANIK, L. J; SKJEMSTAD, J. O *"Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties.": 2006.*

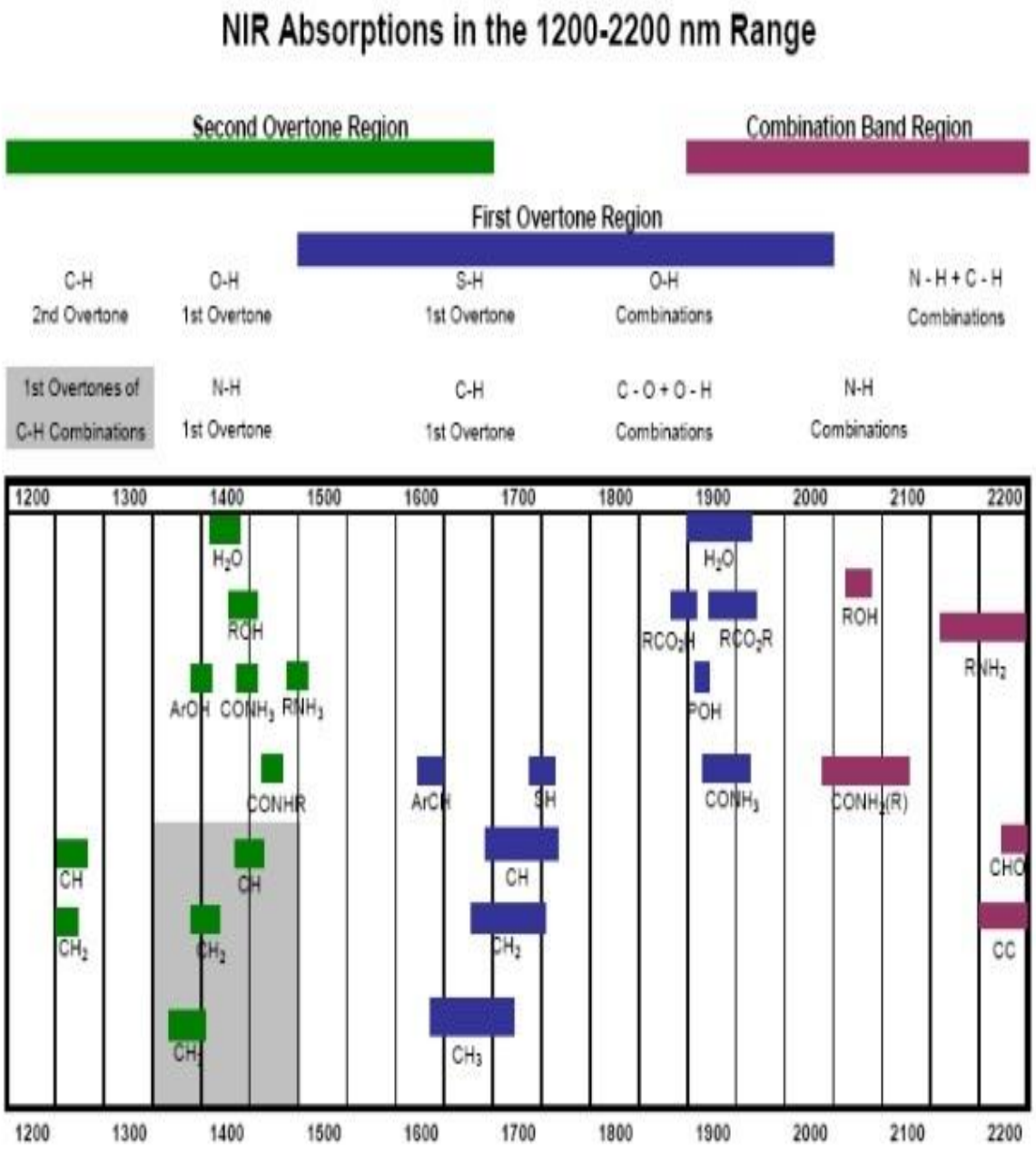
VISCARRA, R. R. A.*: "Using a digital camera to measure soil organic carbon and iron contents. Biosyst. Eng., 100, . ": 149-159, 2008.*

VOLKAN, A.*: "Visible near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey. Journal of Arid Environments, 74, "229-238., 2010.*

VOLKAN, A. V. E. H. M. A., F; DURAK, A; HIVELY, W.D *"Visible near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey." 2010.*

Anexos

Anexo 1 . Asignación de bandas NIR a grupos orgánicos. Fuente: (Peguero, 2010)



.

Anexo 2. Análisis de Regresión Múltiple. Fuente: Elaboración propia mediante Statgraphics

Variable dependiente: MO

Parámetro	*Estimación*	*Error estándar*	*Estadístico T*	*P-Valor*
CONSTANTE	*2,68674*	*1,91904*	*1,40005*	*0,1674*
_88_896637	*0,285419*	*0,636392*	*0,448496*	*0,6557*
_02_269104	*1,74944*	*1,47894*	*1,18291*	*0,2422*
_12_3034058	*-0,156529*	*2,26547*	*-0,0690936*	*0,9452*
_22_3416443	*-1,89956*	*3,00333*	*-0,632484*	*0,5298*
_35_7315369	*5,84915*	*3,50666*	*1,66801*	*0,1013*
_45_7777405	*-2,0878*	*3,6082*	*-0,578626*	*0,5653*
_55_8268433	*-7,98055*	*4,8122*	*-1,6584*	*0,1033*
_69_2296753	*-3,18749*	*4,68101*	*-0,680941*	*0,4989*
_79_2843933	*7,21131*	*4,47031*	*1,61316*	*0,1128*
_53_8184204	*0,518288*	*3,01559*	*0,17187*	*0,8642*
_63_8096313	*-1,80695*	*3,53484*	*-0,511184*	*0,6114*
_77_1207275	*0,351762*	*2,30246*	*0,152776*	*0,8792*
_87_0958252	*-1,51485*	*1,61692*	*-0,936873*	*0,3532*
_97_0635376	*0,00717463*	*3,4372*	*0,00208735*	*0,9983*
_10_3418579	*4,8417*	*1,88166*	*2,5731*	*0,0130*
_20_2911377	*-6,21308*	*3,8561*	*-1,61123*	*0,1132*

_30_2319946	4,05685	3,83023	1,05917	0,2944
_43_4729614	-1,61263	1,9878	-0,811267	0,4209
_53_3930054	-1,59455	2,29333	-0,6953	0,4900
_63_3037109	0,0425048	0,697159	0,0609686	0,9516
_73_2047119	1,66168	1,6055	1,03499	0,3055
_86_3903809	2,95574	2,90428	1,01772	0,3135
_96_2675171	0,399165	2,85748	0,139692	0,8894
_06_1339111	0,33667	3,01782	0,111561	0,9116
_19_2719116	-0,767625	2,0084	-0,382207	0,7039
_29_1121216	3,71713	1,99073	1,86722	0,0675
_42_2141113	1,28798	2,77537	0,464077	0,6445
_52_0264282	-5,60931	1,77772	-3,15533	0,0027
_61_826355	-1,29944	2,47598	-0,524819	0,6019
_74_8730469	-0,556312	1,76422	-0,315331	0,7538
_84_9622803	4,73953	1,85536	2,55451	0,0136
_96_0004883	-0,13371	3,45327	-0,0387198	0,9693
_006_948792	-0,624634	2,16041	-0,289128	0,7736
_017_809265	-1,12587	1,50441	-0,74838	0,4576
_028_58374	-1,69086	2,69722	-0,626889	0,5335
_049_883057	0,266987	1,40645	0,18983	0,8502
_281_166382	-3,05299	1,45328	-2,10076	0,0405
_293_269165	0,431788	1,73891	0,24831	0,8049
_305_290772	4,2157	2,18745	1,92722	0,0594
_314_255127	1,30177	1,61391	0,806592	0,4236

_317_233521	-1,22806	1,44787	-0,848187	0,4002
_326_139771	-2,98827	1,35294	-2,20872	0,0316
_337_948731	-2,15849	2,06186	-1,04687	0,3000
_349_683594	0,302485	1,58701	0,190601	0,8496
_358_437256	-0,429542	1,44204	-0,297871	0,7670
_370_046509	3,36319	1,49255	2,25332	0,0285
_381_585938	-3,68964	1,0883	-3,39027	0,0013
_393_056885	1,79114	0,760807	2,35426	0,0224
_404_460327	3,38337	1,20884	2,79886	0,0072
_415_797485	2,51527	1,14937	2,18839	0,0332
_424_257446	-3,54001	1,36555	-2,59237	0,0123
_435_480591	-4,80815	2,20316	-2,18238	0,0336
_446_639526	0,450399	1,4169	0,317876	0,7519
_457_734985	5,86255	2,24416	2,61235	0,0117
_468_767456	-3,86136	1,63101	-2,36747	0,0217
_565_235352	-0,485197	1,22093	-0,3974	0,6927
_567_841553	-1,67265	1,69271	-0,988149	0,3277
_591_111328	1,251	0,896593	1,39528	0,1689
_601_344238	-3,06888	1,48516	-2,06636	0,0438
_611_508423	2,81533	1,72273	1,63423	0,1083
_624_114868	1,04973	1,31907	0,795814	0,4298
_634_119385	1,73642	1,03586	1,67631	0,0997
_644_050415	3,71896	1,53591	2,42135	0,0190
_656_358154	-2,55929	1,0584	-2,41807	0,0191

_666_117554	*-1,80005*	*0,992876*	*-1,81297*	*0,0756*
_678_204712	*0,520723*	*1,13535*	*0,458645*	*0,6484*
_690_163696	*0,873996*	*0,52655*	*1,65985*	*0,1030*
_701_98999	*-0,836176*	*0,41019*	*-2,03851*	*0,0466*