



3

Métodos y técnicas instrumentales aplicadas al estudio de los efectos del fuego en las propiedades químicas y físicas del suelo



3.1

Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) para la estimación de las temperaturas alcanzadas en suelos quemados

César Guerrero

Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández de Elche, Avenida de la Universidad s/n, 03202 Elche, Alicante. cesar.guerrero@umh.es

Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) para la estimación de las temperaturas alcanzadas en suelos quemados

César Guerrero

Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández de Elche, Avenida de la Universidad s/n, E-03202, Elche, Alicante. cesar.guerrero@umh.es

RESUMEN

Después de un incendio forestal podemos estimar la severidad del fuego a través de parámetros que en algunos casos son subjetivos y poco precisos. La espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) puede ser usada como técnica rápida para conocer la temperatura que ha alcanzado una muestra de suelo durante un incendio forestal. En función de la temperatura alcanzada en el suelo, se producirán unos cambios característicos. Los resultados dan una información integrada de los cambios que se han producido, de manera que a través de cada espectro obtenido podemos conocer las temperaturas alcanzadas. Para realizar esta estimación mediante los espectros debemos recurrir al uso de calibraciones, las cuales para ser robustas deben ser representativas de la variabilidad que vamos a encontrar en las muestras del incendio. Los espectros de los suelos se obtienen con facilidad, rapidez y de forma poco costosa, de modo que se pueden usar para generar mapas de intervención prioritaria. El conocer con precisión la temperatura alcanzada a escala de punto también permitirá entender mejor la evolución postfuego de las diferentes propiedades edáficas, así como la respuesta de la vegetación, los cambios hidrológicos y los procesos de erosión.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO

La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro electromagnético en la que se trabaje, y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su frecuencia y su longitud de onda), esta interacción será de diferente naturaleza (excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares). La región del infrarrojo comprende el intervalo espectral que va desde los 780 nm hasta los 10^6 nm. Según el fenómeno espectroscópico que provoca la absorción de energía por parte de la materia, podemos subdividir a esta región en tres zonas: i) el infrarrojo cercano, más conocido como NIR (del inglés '*near infrared*'), es la región comprendida entre los 780 y los 2500 nm (en longitud de onda) o entre los 12800 y los 4000 cm^{-1} (en número de onda); ii) el infrarrojo medio (mid-IR, del inglés '*mid infrared*'), o simplemente IR en espectroscopía clásica, es la región comprendida entre los 2500 y los 40000 nm ($4000\text{-}250$ cm^{-1} en número de onda); y iii) el infrarrojo lejano o FIR (de inglés '*far infrared*'), que va desde los 40000 a los 10^6 nm ($250\text{-}10$ cm^{-1} en número de onda). Cabe decir que existen diferencias en la nomenclatura de las regiones según se consulte la literatura sobre espectroscopía o sobre teledetección. En el FIR se dan rotaciones moleculares, en el mid-IR se dan vibraciones fundamentales, y en el NIR se dan sobretonos y bandas de combinación de las vibraciones fundamentales (Burns y Ciurczak, 2008).

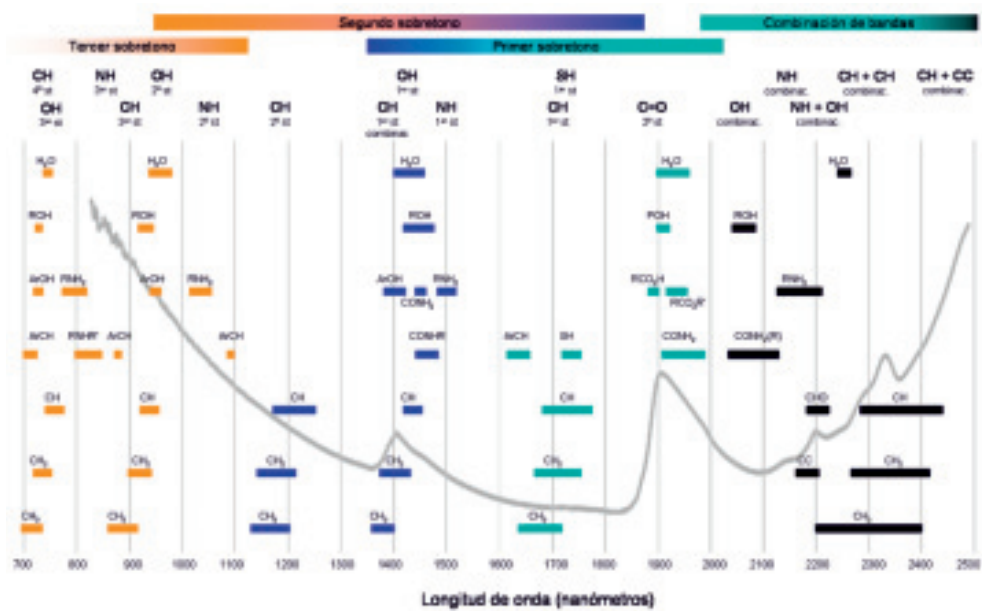


Figura 1. Asignación de la absorción de la radiación en el rango espectral del NIR. La línea gris corresponde al espectro NIR ($A = \log [1/R]$) de una muestra de suelo.

Puesto que en el mid-IR se dan las vibraciones fundamentales, cada pico o banda de absorción a una longitud de onda concreta se puede asociar con relativa facilidad a un tipo de enlace característico, es decir, existe especificidad. De manera muy general, una mayor absorción indicará una mayor concentración de compuestos con ese enlace, aunque no todos los tipos de moléculas tienen un comportamiento o interacción similar. En cambio, un espectro NIR es el resultado de sobretonos débiles y de la combinación de bandas de las vibraciones fundamentales (que se dan en la región del mid-IR). Los sobretonos aparecen en valores de frecuencia múltiplos (dobles, triples, etc.) de la vibración fundamental de la que proceden, siendo por ello más débiles. Debido a los sobretonos (y a la combinación de bandas), la información sobre una molécula (o tipo de enlace) no aparecerá sólo en una única región espectral. Esto provoca que en una misma región espectral podamos tener información sobre diferentes moléculas (o enlaces), de manera que la mayoría de los picos de absorbancia que aparecen en un espectro NIR no pueden atribuirse a una única banda de absorción procedente de un tipo de moléculas (Figura 1). Por ello se dice que los espectros NIR tienen menor especificidad que los espectros mid-IR. Debido a este solapamiento de información, el número de picos en los espectros NIR es relativamente pequeño (en comparación con un espectro mid-IR), siendo éstos anchos y poco acentuados, dando la falsa apariencia de que contienen poca información. Por la baja especificidad, es muy difícil realizar interpretaciones directas de los espectros NIR, cosa que sí sucede con los espectros mid-IR, en donde sí podemos asignar cada pico a un tipo de molécula. Por estas razones la espectroscopia NIR no se ha desarrollado demasiado como técnica analítica, y se ha usado principalmente la región mid-IR.

Para la obtención de los espectros, las muestras se iluminan con luz infrarroja. El sensor del espectrofotómetro capta la radiación reflejada en diferentes longitudes de onda, lo que permite obtener el espectro de la muestra. Este espectro se puede representar en unidades de reflectancia (R), o bien en unidades de absorbancia (A) usando la relación $A = \log(1/R)$, como el que aparece en la figura 1. Dependiendo de la resolución del espectrofotómetro, tendremos un mayor o menor número de lecturas a las diferentes longitudes de onda, resultando en espectros formados por un mayor o menor número de datos. Pongamos un ejemplo: supongamos dos espectrofotómetros que captan radiación entre los 780 y 2500 nanómetros (nm); uno de ellos dispone de un sensor que capta la radiación reflejada cada 2 nm, y el otro dispone de un sensor que lo hace cada 10 nm. El espectro obtenido estará formado por 860 datos si está obtenido por el primer instrumento o por 172 datos si está obtenido con el segundo. En el primer caso tendremos una mayor resolución de la estructura del espectro de la muestra, es decir, los patrones y picos de absorción (o de reflexión) quedarán mejor representados. En la actualidad existen instrumentos con resoluciones menores al nanómetro, de modo que un espectro NIR puede llegar a estar formado por miles de datos.

A pesar de la baja especificidad, los espectros NIR contienen información sobre la concentración de moléculas con enlaces C-H, N-H, S-H, C=O y O-H (principalmente), tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos presentes en la muestra. Por ello, los espectros ofrecen una visión integrada sobre la composición química. En cierto modo un espectro NIR es como una *huella dactilar* de la muestra, y dos muestras tendrán espectros idénticos cuando su composición química sea idéntica. En realidad, no sólo la composición química debe ser idéntica, ya que también lo deben ser sus características físicas como el tamaño de partícula o la compactación, entre otros (Burns y Ciurczak, 2008). Más adelante comentaremos el efecto de las propiedades físicas. Por tanto, los espectros NIR son señales complejas que contienen abundante información potencialmente útil. Para poder sacar beneficio de la ingente cantidad de información que contiene un espectro NIR se suele recurrir a aproximaciones empíricas, es decir usando calibraciones (o modelos). Estos modelos se construyen usando técnicas estadísticas de regresión multivariante más o menos sofisticadas (Martens y Næs, 1989; Næs et al., 2002), técnicas conocidas bajo el nombre de quimiométricas (*'chemometrics'* en inglés).

En las calibraciones se toma un conjunto de muestras en las que se analiza el parámetro o propiedad de interés (y) con exactitud usando métodos de análisis clásicos o de referencia; además, de ese conjunto de muestras también se dispone de sus espectros (x). Ambas fuentes de información constituyen la matriz de calibración. Las muestras se colocan en filas y las variables en columnas. En la figura 2 podemos observar un esquema de la estructura de esta matriz, la cual la podemos subdividir en otras dos matrices:

- *la variable dependiente* (y): la propiedad o parámetro de interés, que en este capítulo será la temperatura alcanzada en un suelo quemado. Se tratará de una matriz con n filas si consideramos n muestras, y una columna, en donde tendremos el dato de la temperatura alcanzada para cada muestra.
- *las variables independientes* (x): la matriz de espectros NIR. Se tratará de una matriz de $n \times p$ dimensiones, considerando n muestras y por tanto n espectros. Cada espectro estará constituido por p valores de absorbancia (o reflectancia) a cada una de las diferentes p longitudes

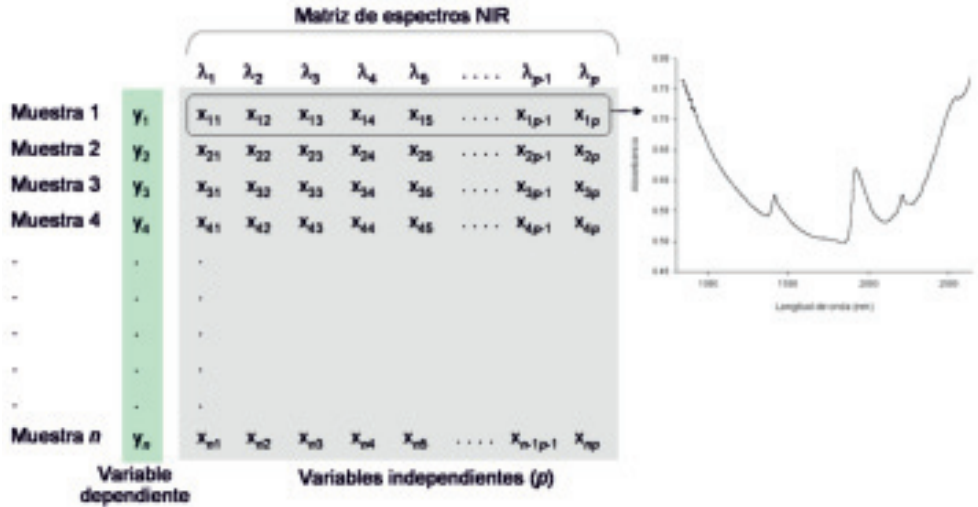


Figura 2. Esquema de una matriz de calibración. Las muestras se colocan en filas, y las variables en columnas. Las variables independientes (x) de cada una de las filas forman el espectro de una muestra. Cada muestra (cada espectro) tendrá asociado un dato, que en este caso es la temperatura alcanzada, como variable dependiente (y).

de onda. Así, cada fila constituye el espectro de una muestra. Cada uno de los p datos de absorbancia (o de reflectancia) de los espectros será una variable independiente (x), y por tanto, una columna. Como antes se comentaba, en espectroscopía NIR habitualmente serán cientos o incluso miles de datos los que forman un espectro.

Durante el proceso de calibración se relacionan ambos términos (ambas matrices) a través de una función de calibración 'b'. De manera muy general podemos decir que durante la calibración se busca qué información de los espectros puede explicar a la variable dependiente (Figura 3a). Una vez obtenida la función de calibración b (ecuación que relaciona espectros y propiedad), ésta podrá servir para estimar el parámetro o propiedad (\hat{y}) en nuevas muestras a través del espectro NIR (Figura 3b).

A pesar de la desventaja de la falta de especificidad, y por ello la necesidad de tener que recurrir a las calibraciones, la espectroscopía NIR tiene varias ventajas frente a otras técnicas. Para obtener los espectros en la región mid-IR suele ser necesario diluir la muestra en una sustancia 'transparente' en esa región, normalmente KBr, trabajando con alícuotas muy pequeñas que se prensan en pastillas. En el caso del NIR, debido a la naturaleza de la interacción, y a la diferente energía absorbida, no es necesario hacer dilución de la muestra, y la muestra se escanea tal y como es. Por ello los espectros se obtienen en segundos sin la necesidad de realizar extracciones con reactivos químicos ni ningún otro procesamiento laborioso. Por su sencillez, no hace falta personal especializado para escanear las muestras. De este modo, el coste económico de obtener un espectro NIR es mínimo, y sólo existe un coste de amortización del espectrofotómetro, que es prácticamente el único instrumental necesario. Cualquier otra técnica analítica, además del instrumental y del personal especializado, requiere del uso de reactivos químicos (y la consi-

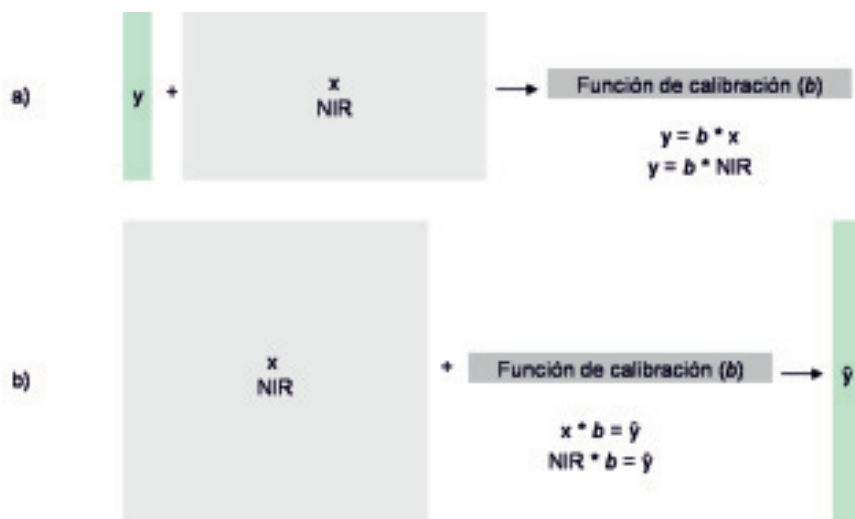


Figura 3. a) Esquema del proceso de calibración: durante la calibración se obtiene la función b que relaciona ambos términos (x e y). Para obtener esta función, ambos términos deben ser conocidos. b) Esquema estimaciones: con posterioridad, la función b servirá para estimar la variable dependiente (\hat{y}) en nuevas muestras a través de sus espectros.

guiente generación de residuos peligrosos), y suelen ser métodos lentos y laboriosos, resultando en altos costes económicos.

Las ventajas de la espectroscopía NIR la convierten en una técnica atractiva para determinados campos en donde se requiere de analíticas rápidas y a bajo precio. Además de la rapidez y bajo costo, otra de las características interesantes de esta técnica es la multiplicidad de análisis, ya que una vez se ha obtenido el espectro, a partir de éste podemos estimar varios parámetros a la vez (Ben-Dor y Banin, 1995). Si se dispone de 10 calibraciones para 10 parámetros, éstos serán estimados directamente tras obtener el espectro, el cual se obtiene en aproximadamente 1 minuto. De este modo, esta técnica permite abordar aquellos estudios en los que se precise trabajar con muchos cientos o miles de muestras, los cuales son casi inabordables usando las técnicas de análisis clásico (Blanco y Villarroya, 2002; McBratney et al., 2006; Viscarra Rossel et al., 2008).

Pero hasta que no ha habido un desarrollo importante en la capacidad computacional de los ordenadores, junto con un avance de las técnicas quimiométricas, el uso de la espectroscopía en el NIR como técnica analítica cuantitativa ha sido muy escaso, y el número de aplicaciones limitado. Las primeras aplicaciones fueron aquellas que requerían de modelos o calibraciones relativamente simples, en las que sólo se usaban pocas longitudes de onda, por ejemplo para conocer el contenido de humedad en cereales. En la actualidad existe una amplia gama de software (en gran parte gratuito) con paquetes estadísticos capaces de aplicar métodos de regresión multivariantes complejos. La potencia de los ordenadores actuales permite realizar calibraciones con cientos de miles de datos en cuestión de minutos. Recordemos que cada espectro NIR suele estar formado por cientos (incluso miles) de datos. Por ello, hace pocos años estos análisis eran difíciles de abordar y poco accesibles.

Actualmente esta técnica se usa en campos tan diversos como la industria petroquímica, la farmacéutica, en alimentación, en medicina o en medio ambiente, tanto para análisis cuantitativos como cualitativos, siendo además una técnica ideal para control de calidad 'on-line' ya que no es destructiva (Blanco y Villarroya, 2002; Burns y Ciurczak, 2008).

APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPÍA NIR EN SUELOS

En el caso de la espectroscopia de infrarrojos en suelos, tanto en el rango del NIR como en el del mid-IR se suele trabajar con reflectancia difusa, aunque existen otras posibilidades (Burns y Ciurczak, 2008; Viscarra Rossel et al., 2006). Para la obtención de los espectros NIR en suelos, simplemente necesitamos secarlos al aire y tamizarlos a 2 mm, que es el procesado habitual para los análisis clásicos. Las aplicaciones de la espectroscopía por reflectancia difusa en suelos usando las regiones del visible, NIR y/o mid-IR han aumentado de manera notable en los últimos años. Concretamente, durante los últimos 20 años (1990 a 2010) el número de publicaciones sobre aplicaciones de la espectroscopía de reflectancia difusa para estudios de suelos ha seguido una curva exponencial (Guerrero et al., 2010). Los primeros trabajos eran simples relaciones entre el color (y a veces el albedo) de los suelos y el contenido en humedad, la concentración de materia orgánica y/o la presencia de ciertos óxidos de hierro. Pero fue sobretodo en los años 70-80 cuando se comenzaron a describir relaciones entre las características de los espectros de infrarrojos y varias propiedades edáficas. En la bibliografía actual podemos encontrar numerosas referencias sobre la utilidad de estas técnicas para el análisis de numerosas propiedades edáficas, tanto físicas, químicas como biológicas (Viscarra Rossel et al., 2006; Zornoza et al., 2008; Cécillon et al., 2009; Reeves, 2010). De este modo, tras realizar calibraciones robustas, la estimación de una propiedad edáfica mediante espectroscopía NIR puede llegar a ser igual de precisa o más que la obtenida a través de los métodos de análisis clásicos o de referencia (Viscarra Rossel et al., 2008). En cualquier caso, la repetitividad de las técnicas espectroscópicas es muy superior a los métodos clásicos de análisis (Burns y Ciurczak, 2008). Los suelos tienen una alta heterogeneidad espacial (en las 3 dimensiones), de manera que para determinados estudios, poder hacer sólo unas pocas medias muy precisas suele ser peor opción que poder hacer cientos o miles de medidas algo menos precisas (McBratney et al., 2008). Este conjunto de ventajas y su gran potencialidad explican el notable interés que está despertando esta técnica en los últimos años.

Aplicaciones de la espectroscopía NIR en suelos quemados

La espectroscopia NIR puede emplearse para estimar muchas propiedades de los suelos quemados, de manera rápida y barata (Fritze et al., 1994; Vergnoux et al., 2009). Pero en este caso, esta técnica también puede utilizarse para otros fines que los meramente analíticos, como es el caso de la estimación de la temperatura que ha alcanzado una muestra de suelo en un incendio (Guerrero et al., 2007; Lugassi et al., 2010). Si bien ciertas propiedades edáficas como el contenido en carbono orgánico, pH o arcilla se pueden obtener mediante las técnicas de análisis clásico, para la obtención de valores de temperatura alcanzada no existe esta posibilidad. Este tipo de datos sólo se pueden obtener en quemas controladas y en incendios experimentales en donde se han

colocado previamente termopares u otros sistemas que puedan informar de la temperatura alcanzada (Gimeno-García et al., 2004; Kennard et al., 2005). Por ello, la información de la que disponemos en la actualidad sobre este tipo de datos (características de las temperaturas alcanzadas en suelos quemados) es relativamente escasa (Raison, 1979; Bradstock et al., 1992; Gimeno-García et al., 2004), y su estimación suele estar basada en indicadores más o menos subjetivos (Pérez y Moreno, 1998) y probablemente poco precisos (color de las cenizas, cambios de color en el suelo, profundidad del horizonte afectado o grosor mínimo de las ramas que quedan).

La teledetección es muy útil para monitorizar efectos y evolución en grandes áreas (van Wageningen et al., 2004; Kokali et al., 2006; De Santis y Chuvieco, 2007). Existen varios índices que informan de la severidad del fuego, pero muchos de ellos están basados en el grado de cambio producido en la superficie, de manera que no informan realmente de cambios en las propiedades de los suelos (Lewis et al., 2006). Además, en los ecosistemas mediterráneos solemos encontrar una variabilidad espacial alta, tanto de la distribución de los combustibles como de las características de los suelos. Ello hace que después del fuego podamos encontrar un mosaico muy fragmentado, haciendo complicado que se puedan obtener mapas de detalle usando imágenes procedentes de sensores con resoluciones espaciales bajas y medias. De este modo, disponer de técnicas rápidas, sencillas y baratas que permitan llevar a cabo muestreos muy densos (a escala de punto, de parcela y/o de cuenca) puede ser interesante; la espectroscopia NIR posee esas características. La teledetección puede ser útil para delimitar zonas más o menos afectadas, y la espectroscopia NIR puede servir para hacer mapas más detallados en esas zonas identificadas con imágenes de satélite. Con ello se podrán identificar con precisión aquellas zonas en donde se deba intervenir prioritariamente. De este modo, puede ser una buena herramienta para los gestores de zonas quemadas, y complementar con detalle los estudios de severidad mediante teledetección. Pero además de poder ayudar en la elaboración de mapas de temperaturas o de severidad, y con ello, de mapas de riesgo de degradación, el dato de la temperatura alcanzada también puede ayudar a un mejor entendimiento de la evolución postfuego y la ecología del fuego (Keeley, 2009). Algunos de estos ejemplos pueden ser i) la evolución de propiedades de los suelos (físicas, químicas y biológicas), ii) los procesos de erosión, y iii) la respuesta de la vegetación (patrones de recolonización, tasas de germinación y predominancia de especies). La evolución y respuesta de las zonas quemadas depende del impacto directo del fuego así como de los cambios indirectos y las condiciones meteorológicas. Por ello, siempre será importante conocer la magnitud de la perturbación inicial (Keeley, 2009).

¿Por qué se puede estimar la temperatura alcanzada con espectros NIR?

El fuego causa cambios directos en las propiedades físicas, químicas, y biológicas de los suelos, siendo estos cambios dependientes principalmente de las temperaturas alcanzadas (Raison, 1979; Almendros et al., 1984, 1988, 1990; Saa et al., 1993; Ulery y Graham, 1993; Neary et al., 1999; Pietikäinen et al., 2000; Fernández et al., 2001; González-Pérez et al., 2004; Certini, 2005; Guerrero et al., 2005; Marcos et al., 2007; Terefe et al., 2008; entre otros). Cada una de las propiedades edáficas sufrirá cambios distintos en función de la temperatura alcanzada. Dicho de otro modo, a cada temperatura se generarán unos cambios característicos en cada una de las

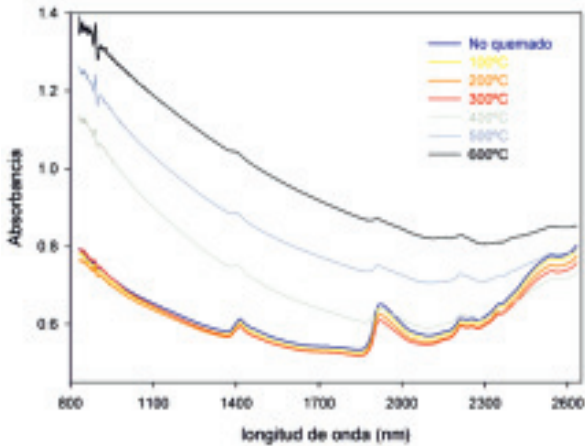


Figura 4. Espectros NIR de una muestra de suelo quemada a diferentes temperaturas.

propiedades edáficas. Desde la simple pérdida de humedad hasta ciertos cambios mineralógicos (Ketterings et al., 2000), existe un amplio gradiente de cambios en las propiedades edáficas en función de la temperatura alcanzada. Podemos decir que en el suelo hay una gran cantidad de compuestos termolábiles, y con un grado de termolabilidad muy variable dependiendo de cuál se trate. Por ejemplo, las fracciones que constituyen la materia orgánica del suelo tienen una resistencia térmica diferente (Almendros et al., 1984, 1988; Fernández et al., 2001; González-Pérez et al., 2004), al igual que sucede con

determinados minerales (Ulery y Graham, 1993; Ketterings et al., 2000; Lugassi et al., 2010).

De manera intuitiva, simplemente a través del color podemos hacer inferencias sobre el contenido en humedad del suelo, el contenido en materia orgánica o la presencia de óxidos de hierro (Torrent et al., 1983). Cuando los suelos se queman también suelen cambiar de color. Así podemos ver que, hasta ciertas temperaturas de quemado se produce un oscurecimiento debido a la carbonización de la materia orgánica. A medida que se incrementa la temperatura de quemado (o el tiempo de exposición), se va perdiendo este color oscuro al pirolizarse gran parte de los compuestos orgánicos. Tras un quemado severo empezamos a ver colores rojizos debidos a ciertos óxidos de hierro. Algunos autores han encontrado relaciones entre ese enrojecimiento y la temperatura alcanzada en suelos quemados en laboratorio (Terefe et al., 2005; Lugassi et al., 2010). Pero la medida del color queda limitada al rango del visible. Los espectrofotómetros NIR van a permitir ‘ver más allá’ del rango del visible, y de este modo ‘ver’ en un rango espectral donde hay mucha información, que es el infrarrojo. Muchas de las propiedades edáficas que se modifican por efecto del fuego son propiedades que tienen una respuesta espectral en el NIR, o son propiedades que pueden ser estimadas por NIR (Fritze et al., 1994; Viscarra Rossel et al., 2006; Guerrero et al., 2007; Zornoza et al., 2008; Cécillon et al., 2009; Lugassi et al., 2010), de modo que en cada temperatura, se habrán generado unos cambios característicos en los espectros NIR (Figura 4). En otras palabras podríamos decir que cada temperatura va a dejar una ‘huella’ típica o característica en las propiedades edáficas, y por tanto, también en los espectros (Guerrero et al., 2007; Lugassi et al., 2010). De este modo, ciertos cambios en los espectros servirán para estimar la temperatura alcanzada (como en un termómetro de máximas, en donde queda ‘grabado’ el dato).

Por este motivo, podremos usar los espectros para saber la temperatura que se alcanzó de manera retrospectiva. Para ello sólo necesitaremos disponer de un modelo que relacione cambios los espectros con las temperaturas alcanzadas. Una manera relativamente sencilla de abordar este

paso es empíricamente, simplemente quemando muestras en condiciones controladas, de manera que sepamos con exactitud la temperatura alcanzada. Tras obtener sus espectros construiremos un modelo (o calibración) en la que se relacionen los cambios en los espectros con la temperatura alcanzada (Figura 3a). A posteriori, usando este modelo podremos estimar la temperatura alcanzada en muestras de suelo afectadas por incendios a través de sus espectros (Figura 3b).

DESARROLLO DE MODELOS

La construcción del modelo o calibración que relacione las características de los espectros NIR con las temperaturas alcanzadas es el punto más importante de esta técnica.

Obtención de muestras quemadas a temperaturas conocidas

La obtención de muestras quemadas a temperaturas conocidas es un paso gran importancia, ya que estas muestras quemadas (artificialmente) servirán para el desarrollo y construcción de los modelos.

Modo de quemar

Para construir una matriz como la de la figura 2, de cada una de las muestras quemadas partiremos de su espectro NIR (x) y el dato de la temperatura máxima que ha alcanzado durante el quemado (y). Ambos tipos de datos (espectro y temperatura) deben ser realmente representativos de la muestra quemada. Ello se consigue con facilidad puesto que en NIR se puede escanear gran cantidad de muestra, de modo que habitualmente podremos escanear toda la muestra quemada, resultando en que los espectros sean totalmente representativos de la muestra (ver más detalles en el apartado siguiente, *Obtención de los espectros NIR*). La medida de la temperatura alcanzada también deberá ser representativa del total de la muestra que estamos quemando. Por ello es imprescindible que cuando quememos una muestra, o bien toda ella alcance la temperatura deseada, o bien seamos capaces de conocer la temperatura exacta a la que se ha quemado. Ninguna de las dos opciones resulta sencilla en la práctica, a pesar del uso de termopares y hornos-mufla programables digitalmente.

El modo en el que realicemos las quemas de las muestras influirá notablemente en que tanto los espectros como los datos de temperatura sean realmente representativos o no, y por tanto adecuados o no. Siempre existirá una diferencia de temperatura entre la temperatura real alcanzada en el suelo y la temperatura del interior de la mufla o temperatura de exposición. Estas diferencias dependerán de las propiedades físicas del suelo, de las características de la muestra (principalmente de la relación superficie/volumen), así como de las temperaturas y del tiempo de exposición a tales temperaturas.

Supongamos que introducimos en una mufla una cantidad de muestra en un recipiente (Figura 5), que puede ser un crisol o cápsula de porcelana (o de otro material resistente a altas temperaturas). Si el recipiente está abierto por arriba, la parte superficial de la muestra será la que mayores temperaturas alcanzará. Las paredes del recipiente también transmitirán parte del calor. El



Figura 5. Izquierda: muestra de suelo introducida en un horno-mufla, en la cual se ha introducido un termopar. Centro: corte transversal de la muestra durante el quemado. Cada color indica una temperatura (las flechas blancas la penetración del calor). Derecha: corte transversal en donde se muestra que la lectura del termopar no es representativa de la temperatura de la masa de suelo. La lectura del termopar sólo se corresponderá con la temperatura de volúmenes de suelo cercanos a la punta del termopar. En función de donde coloquemos el termopar, éste dará una lectura distinta.

resultado será que tendremos un gradiente de temperaturas dentro de la muestra, y la muestra no se quemará de manera homogénea. Cuando escaneemos toda esa muestra, el espectro resultante será una mezcla de porciones quemadas a diferentes temperaturas. Pero ¿qué temperatura real de quemado le deberemos de asignar a esa muestra, y por tanto a ese espectro? En realidad existe un gradiente de temperaturas dentro de la muestra. Observemos que cuando introducimos un termopar (Figura 5, derecha), la lectura que dará (punto negro en figura 5) sólo será representativa de aquella porción de suelo que queda a su alrededor. De este modo la lectura del termopar será sólo representativa de un pequeño volumen de la muestra de suelo. Es posible que ese pequeño volumen sea poco representativo del total de la muestra. En ese caso no habrá una buena correspondencia entre ambos tipos de datos: temperatura del termopar (sólo representativa de un pequeño volumen) y espectro NIR (el cual es representativo de la muestra completa). Además, en función de la profundidad a la que colocásemos el termopar (Figura 5, derecha) tendríamos un dato de temperatura distinto, pero el espectro de la muestra seguiría siendo el mismo, ya que toda la muestra es escaneada.

De esta manera, lo ideal será que no exista un gradiente de temperaturas dentro de la muestra, o éste sea lo más pequeño posible. A medida que usemos menores volúmenes de muestra, el gradiente de temperaturas reales dentro de la muestra será menor. A medida que el volumen sea menor, la relación superficie/volumen aumentará. De este modo si consideramos que la penetración del calor en la masa de suelo es similar, las alícuotas más pequeñas se quemarán más homogéneamente. La temperatura dentro de todo el volumen de muestra será más homogénea, y la lectura del termopar más representativa del total de la muestra. El problema es que a medida que disminuamos el volumen será más difícil (físicamente) el poder insertar un termopar en la muestra.

En el caso de introducir la muestra como láminas finas (de algunos milímetros), la homogeneidad del quemado será máxima, pero será prácticamente imposible colocar un termopar dentro de la muestra de suelo (Figura 6, derecha). Por ello se puede optar a colocar el termopar en la superficie de la muestra, o en el exterior de la muestra a unos pocos milímetros (midiendo así la temperatura de exposición). Es probable que tanto la temperatura de la superficie como la temperatura de exposición no coincidan exactamente con la temperatura real que alcanza la lámina

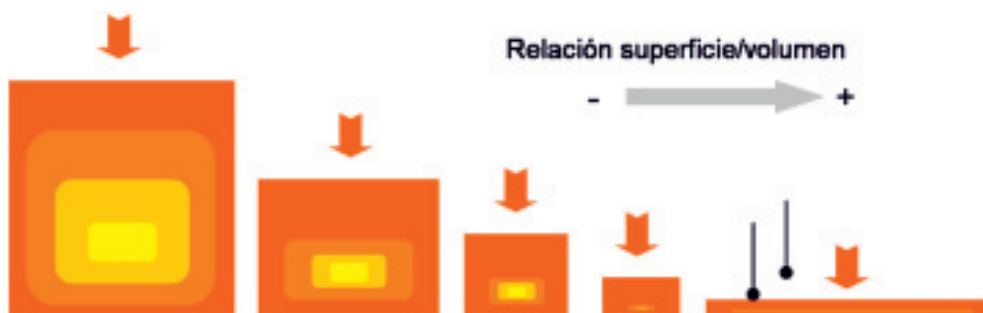


Figura 6. Cortes transversales de muestras durante el quemado. A medida que ampliamos la relación superficie/volumen (usando alícuotas más pequeñas), existirá un menor gradiente de temperaturas en el suelo. La situación ideal es quemar láminas finas (derecha), de manera que el quemado es homogéneo. En ese caso, la temperatura de la mufia y la de la superficie será muy similar a la de la lámina de suelo.

de suelo, pero éstas serán muy próximas. Esta diferencia será más evidente cuando se trabaje con temperaturas bajas y tiempos de exposición cortos. Pero esta diferencia será un problema menor en comparación con los descritos anteriormente para muestras relativamente grandes con relación superficie/volumen bajas. Por ello, es recomendable quemar las muestras en láminas finas, o usando pequeñas alícuotas en donde tengamos máxima homogeneidad de quemado. Haciéndolo de esta manera, la lectura del termopar colocado en la superficie de la muestra puede servir como dato muy aproximado de la temperatura. En todos los casos se recomienda introducir la muestra tamizada a 2 mm, ya que tendremos una mayor homogeneidad.

Temperaturas de quemado y tiempos de exposición

El objetivo de la calibración es disponer de un set de muestras que recojan o imiten lo que ha sucedido en campo. Por ello, las temperaturas de quemado y los tiempos de exposición a las temperaturas deben recoger los patrones que suponemos que han sucedido durante el incendio forestal. Por ello, a la hora de hacer la calibración (construcción del modelo), debemos usar aquellas muestras más representativas de lo que ha sucedido en campo. No tiene sentido crear un modelo con muestras quemadas hasta los 700 °C (con tiempos de exposición de horas) si queremos aplicarlo en muestras que han sido afectadas por una quema prescrita en donde las llamas han pasado con rapidez y las temperaturas no han sobrepasado los 200 °C.

Muchas veces desconoceremos lo que ha sucedido en el campo, pero sí disponemos de los espectros de las muestras de campo. En este sentido puede ser conveniente hacer un modelo muy simple, con pocas muestras y que abarquen muchas temperaturas. Con este modelo podremos tener una primera estimación inicial de las temperaturas de las muestras quemadas de campo. Con esta información no exacta (o poco precisa), podremos decidir con criterio qué rangos de temperatura deben tener nuestras muestras quemadas artificialmente. Así podremos saber qué temperaturas deben quedar bien representadas en los modelos. De esta manera podemos focalizar los esfuerzos quemando muestras en unos rangos de temperatura concretos. Todo ello mejorará las estimaciones y evitará el trabajo innecesario de quemar muestras a temperaturas que no van a ser de utilidad.

Representatividad de las muestras del modelo o muestras de calibración

Por la aproximación empírica usada, las muestras con las que construimos el modelo (muestras de calibración) deberán ser representativas del *universo* de muestras en donde queremos aplicar este modelo.

Por lo tanto, uno de los aspectos clave de esta técnica (con esta aproximación empírica) es la representatividad de la calibración o del modelo. El modelo debe contener la 'variabilidad' que presentan las muestras en donde queremos hacer las predicciones. Esta 'variabilidad' vendrá determinada por la variación natural que existe en el suelo de la zona de estudio y por la ejercida por el incendio forestal. De este modo la calibración debe contener todas las fuentes de variación que vamos a encontrar en las muestras en donde queremos hacer las estimaciones. Si consideramos sólo la variabilidad inducida por el calor, el modelo debe contener espectros de muestras quemadas a diferentes temperaturas y diferentes tiempos. Si consideramos la variabilidad del incendio, podremos pensar que las muestras podrán contener cenizas, de modo que esa variable también deberá quedar incluida durante la calibración. Del mismo modo, las características del suelo tendrán una variación espacial, la cual también deberá quedar integrada dentro de la calibración. Todos aquellos factores que influyen en los espectros deben quedar integrados en las calibraciones. Por ello, la obtención de una calibración robusta no es algo sencillo, pero por la simplicidad y rapidez con la que se trabaja, la inclusión de todos esos factores en las calibraciones es algo factible con esfuerzos moderados.

A modo de ejemplo, calibraciones construidas con muestras quemadas a diferentes temperaturas con un tiempo de exposición de 10 minutos (por ejemplo), no serán útiles para estimar temperaturas en muestras que se han quemado durante 30 minutos (y viceversa). Para que el modelo pueda estimar correctamente la temperatura en ambos tipos de muestras (10 y 30 minutos), el *dominio* del modelo debe incluir muestras quemadas durante 10 y 30 minutos. De igual modo, modelos construidos con muestras quemadas sin cenizas no serán útiles para estimar temperaturas alcanzadas en muestras que sí contienen cenizas (Arcenegui et al., 2008).

Cuando en la matriz de calibración incluyamos muestras quemadas a diferentes tiempos, así como muestras quemadas con y sin cenizas, además de diferentes sub-muestras quemadas del mismo suelo (variabilidad espacial) o muestras quemadas que incluyan cualquier otro factor que se considere relevante, la calibración de la temperatura alcanzada se realizará bajo la presencia de ese *ruido*, de modo que la calibración *discriminará* la información relevante (temperatura alcanzada) de la no relevante (ruido), omitiéndose los rangos espectrales donde esté influyendo este *ruido*. Así, el modelo resultante (la calibración) será robusto frente a esas fuentes de variabilidad. Si no se han incluido estos factores de ruido durante la fase de calibración, podrán tener un efecto negativo en la fase de estimación. Por ello, para obtener calibraciones robustas, éstas deben ser construidas teniendo en cuenta todos los factores que pueden afectar, es decir, usando diseños factoriales completos. También debemos considerar que la inclusión de muchos factores podría llegar a implicar cierta degradación de la calibración. Por ello debemos acotarlos y usar aquellos que sospechamos que se dan en las condiciones de campo.

El observar los espectros de las muestras de campo antes de construir los modelos también permitirá visualizar si hay algún patrón importante que debemos tener en cuenta. Si observamos

patrones de agrupamiento importantes en los espectros (mediante componentes principales y análisis cluster), convendrá averiguar si hay algún factor común en esas muestras (misma orientación de ladera, misma pendiente o vegetación similar) de modo que se pueda llegar a plantear la necesidad de desarrollar un modelo específico para cada grupo de muestras.

Normalmente calibraciones hechas con un tipo de suelo no podrán servir para otro tipo de suelo. A pesar de que Guerrero et al. (2007) observaron que se podía calibrar la temperatura incluyendo 5 suelos distintos en la matriz de calibración (modelo global), siempre será aconsejable realizar una calibración para cada tipo de suelo (modelos locales). Cada suelo tendrá un patrón de cambios distinto ya que no todos los suelos contienen las mismas proporciones de compuestos termolábiles. El concepto de 'global' o 'local' no sólo debe entenderse a escala geográfica o de tipo de suelo, y podemos aplicarlo a cualquiera de los factores implicados.

Obtención de los espectros NIR

El escaneado de las muestras

Las muestras quemadas artificialmente para realizar la calibración deben ser escaneadas sólo cuando se han enfriado. El escaneado se debe realizar siguiendo procedimientos que sean de fácil repetitividad. Dependiendo de las características del instrumento (no sólo la marca y el modelo del espectrofotómetro), se usarán diferentes recipientes para colocar las muestras, y el proceso de escaneado puede variar sensiblemente. En cualquier caso, el escaneado se trata siempre de un proceso muy rápido, en el que en varios segundos se obtiene el espectro de la muestra. En cada escaneo el espectro final resultante suele ser un promedio de varias decenas de espectros. Algunos equipos suelen estar dotados de sistemas que van rotando la muestra de manera automática mientras se escanea, de manera que se incrementa notablemente la cantidad de muestra realmente escaneada, haciendo que el espectro obtenido sea bastante representativo de toda la muestra. Si además realizamos varios escaneos y obtenemos un espectro promedio, éste tendrá una elevada representatividad del total de la muestra.

Existen una serie de factores que afectan a la obtención de los espectros. Uno de ellos es la temperatura ambiental, de modo que será interesante ubicar el espectrofotómetro en una sala con temperatura controlable para estabilizar la temperatura. Se debe intentar trabajar siempre a la misma temperatura. En los casos que no podamos controlar la temperatura de la sala, será interesante escanear las mismas muestras de la calibración en días distintos, de modo que en la calibración existan muestras escaneadas bajo las distintas temperaturas que se dan en la sala. De este modo, la calibración será robusta respecto a este factor de ruido.

Las muestras de campo (las afectadas por un incendio forestal), en las que queremos estimar la temperatura alcanzada, deben ser escaneadas bajo las mismas condiciones que las muestras de las calibraciones. Cualquier tipo de manipulación (tamizado, secado o condiciones de almacenamiento) que se haya realizado en las muestras de calibración, debe realizarse exactamente igual en las muestras de campo. Cualquier diferencia en el procesamiento podrá influir en las características de las muestras, y por tanto en sus espectros, haciendo que exista un 'ruido' no considerado durante la calibración y que podrá degradar la calidad de las predicciones. Por ello se recomienda escanear las muestras de calibración y las muestras de campo en el mismo

día (o bajo las mismas condiciones). Por la velocidad con la que se hace el escaneado (50-60 muestras por hora), en una jornada normal de trabajo de 8 horas una persona puede escanear fácilmente unas 400 muestras de suelo.

De manera general, cada espectro NIR de cada muestra queda almacenado como un fichero individual, aunque esto puede variar dependiendo del software que controle al instrumento. En este fichero queda almacenado cada uno de los datos de absorbancia (o reflectancia) a las diferentes longitudes de onda en las que el instrumento capta la radiación reflejada.

Preprocesamientos de espectros

Además de información sobre la composición química, un espectro también contiene cierta información sobre ciertas propiedades físicas de la muestra. El tamaño de partícula, la densidad y compactación de la muestra son algunos de los principales factores que quedan registrados en el espectro, y que no están relacionados con la composición química (Burns y Ciurczak, 2008). Algunos de estos factores causan cambios en la línea base del espectro así como en la altura total del espectro, además de otros efectos ópticos no deseados que van a hacer que resulte más complejo el análisis e interpretación de los espectros. Pequeñas variaciones en la intensidad de la lámpara que ilumina a la muestra también puede generar pequeños cambios en la altura total de los espectros. Por ello, es muy frecuente realizar una serie de preprocesamientos en los espectros como paso previo a su análisis e interpretación, con el fin de eliminar cierta información que queda integrada en el espectro y que no está relacionada con la composición química (Blanco y Villarroya, 2002). En la mayoría de los casos, los preprocesamientos van a facilitar el proceso de calibración (Næs et al., 2002), en donde solemos buscar una relación entre espectros y composición química.

Existe un elevado número de preprocesamientos que se usan de manera habitual. Entre ellos están las normalizaciones. En principio, los espectros contienen dos tipos de información: la altura y la 'estructura' del espectro. Con las normalizaciones se elimina la primera parte, quedando sólo la 'estructura' del espectro (los diferentes picos a las diferentes longitudes de onda). Cuando se obtienen espectros por reflectancia difusa de suelos, el tamaño de partícula, la densidad y compactación de la muestra van a influir en la altura del espectro (altura de la línea base). Pequeñas variaciones en la intensidad de la lámpara también pueden influir en la línea base. Por estos motivos, las normalizaciones son ampliamente usadas como preprocesamientos típicos de espectros de suelos obtenidos por reflectancia difusa. Existen varios métodos de normalización, y en función del objetivo, unos métodos serán más indicados o efectivos que otros. Uno de ellos es la '*normalización del vector*' (Figura 7b). Para ello, se calcula el valor medio de todos los datos de absorbancia (la media de las absorbancias del espectro), y este dato se le resta a cada uno de los valores de absorbancia del espectro. De esta manera el valor medio del espectro es igual a cero. Después se calcula la suma de todos los datos al cuadrado, y el espectro se divide por la raíz cuadrada de esta suma (resultando en un vector cuyo valor es igual 1). La '*normalización del máximo y el mínimo*' reescala en función de los valores del máximo y el mínimo del espectro (Figura 7c). Por ejemplo, al valor más bajo de absorbancia (mínimo) lo lleva a cero y al más alto (máximo) a 2. En otros casos (como en '*offset correction*') sólo se reescala el espectro en función del valor

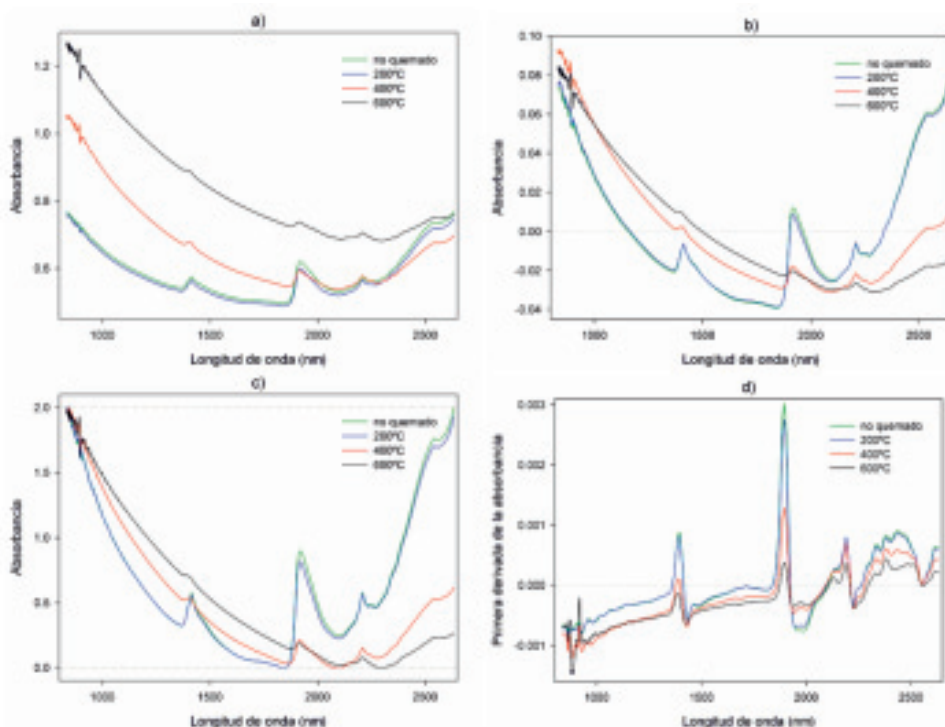


Figura 7. Preprocesamientos típicos en espectros: a) espectros sin procesar (como referencia); b) normalización del vector; c) normalización del máximo y el mínimo; d) primera derivada (Savitzky-Golay).

mínimo del espectro, que se lleva a cero. En todos estos casos la 'altura' del espectro se descarta, y sólo nos quedamos con su 'forma' o 'estructura'. Las derivadas son otro de los preprocesamientos clásicos más usados en espectroscopia NIR.

Como anteriormente se ha comentado, debido a la presencia de sobretonos y combinación de bandas, varias moléculas pueden absorber radiación en regiones próximas, o incluso haber un solapamiento real de picos de absorción (Figura 1). Por ello los espectros NIR son aparentemente pobres en información, con pocos picos o bandas de absorción, que además son muy anchos y algunos poco definidos. Cuando se calcula la primera derivada de un espectro, aquellos picos de absorción que son muy poco pronunciados o definidos se van a acentuar notablemente (Figura 7d). De este modo, los pequeños cambios en la absorción aparecerán como picos claros en la primera derivada del espectro, facilitando el proceso de calibración. Por contrapartida, durante la derivación también se va a acentuar el ruido existente en el espectro, especialmente en las regiones con baja relación señal/ruido (que dependerá del instrumento usado). Normalmente se trabaja con la primera derivada, y excepcionalmente con la segunda derivada, en donde el ruido ya aparecerá muy acentuado. Puesto que al derivar también se acentúa o incrementa el ruido, las derivadas suelen hacerse junto con algún algoritmo que haga algún suavizado

(*smoothing*) en los espectros. Existen varios métodos o algoritmos para realizar las derivadas, siendo el de Savitzky y Golay (1964) uno de los más usados. Las derivadas, además de acentuar los picos de absorción, eliminan ciertos cambios en la línea base.

En reflectancia difusa se producen cambios en la línea base, que además no son iguales en todo el rango del espectro. Existen métodos específicos para corregir cambios en la línea base del espectro. Básicamente se establecen polinomios que se usarán para corregir esos cambios en la línea base del espectro. Para todo lo relacionado con efectos dispersivos aditivos y multiplicativos, por su extensión y mayor complejidad, aconsejamos al lector que recurra a lectura especializada (Næs et al., 2002; Burns y Ciurczak, 2008).

En muchos casos se suelen usar varios preprocesamientos al mismo tiempo. Aunque la selección del mejor o mejores preprocesamientos suele ser empírica, debemos reflexionar sobre qué preprocesamiento va a ser más efectivo en función de las características de las muestras (y sus espectros) y del objetivo del análisis. Normalmente los paquetes de análisis espectroscópicos suelen tener implementadas herramientas para realizar estos (y otros) preprocesamientos, de manera que no es una tarea ni compleja ni laboriosa.

Métodos de calibración o regresión

Una vez disponemos de las muestras de calibración, debemos de abordar el proceso matemático que relacione ambos términos: la temperatura alcanzada (y) con la información contenida en los espectros NIR (x). Esta calibración se hace a través de regresiones, que pueden ser desde regresiones lineales simples a otras mucho más complejas. Como anteriormente se destacó, las aplicaciones de la espectroscopia NIR han aumentado gracias al desarrollo de técnicas químio-métricas, y al desarrollo de la potencia de los ordenadores que permiten realizar algoritmos complejos en minutos.

Regresiones lineales simples

Este tipo de regresiones representan el caso más simple. En una regresión lineal simple, la variable dependiente (y), que en este caso es la temperatura alcanzada, es estimada a través de una única variable independiente (x), es decir, un único dato de absorbancia (o reflectancia) de una longitud de onda. De esta forma sólo se estaría usando la información de una longitud de onda de todas las disponibles (que en los espectros suelen ser cientos o incluso miles). Excepto en casos muy concretos, el uso de una única longitud de onda suele ser insuficiente para explicar o modelizar el comportamiento de la variable dependiente.

En los gráficos de la izquierda en la figura 8 mostramos los correlogramas obtenidos con 42 muestras de suelos quemados a diferentes temperaturas. En estos correlogramas se muestra el valor de R^2 obtenido entre la temperatura (como variable dependiente) y cada longitud de onda (como variable independiente). Los gráficos superiores corresponden a espectros NIR sin aplicarles ningún preprocesamiento y los inferiores tras aplicarles la primera derivada. A pesar de que una única longitud de onda ofrece altos valores de R^2 (la línea gris discontinua indica el valor máximo de R^2), no es capaz de explicar correctamente la variable dependiente (gráficos derecha), que en este caso es la temperatura alcanzada. En el caso de los espectros preprocesados con

ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO CERCANO (NIR) PARA LA ESTIMACIÓN DE LAS TEMPERATURAS ALCANZADAS EN SUELOS QUEMADOS

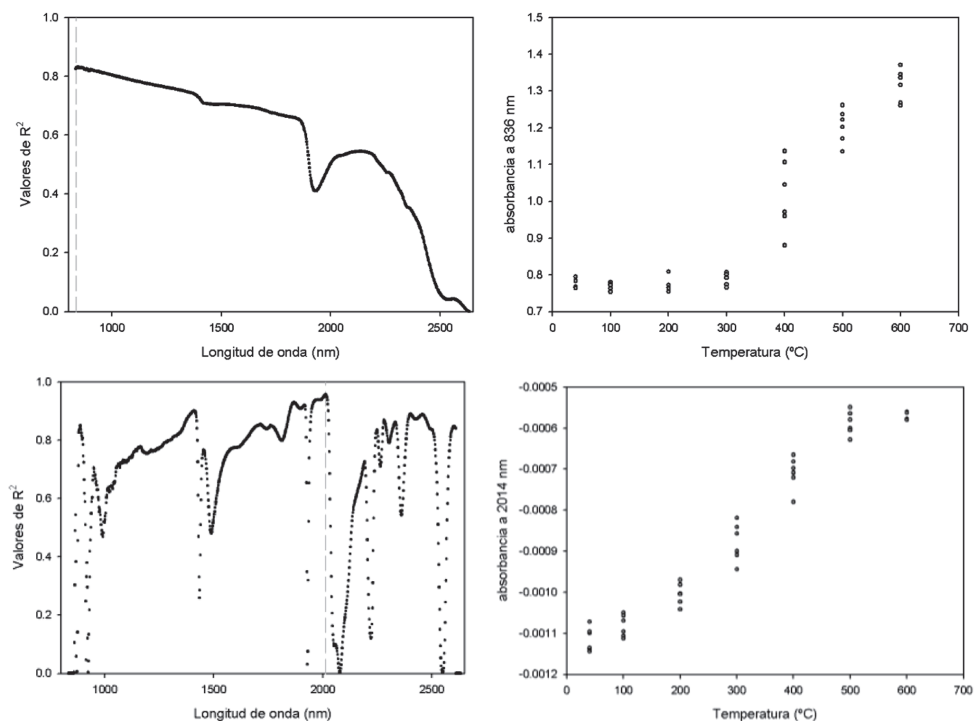


Figura 8. Gráficos en la izquierda: correlogramas (valores de R^2) obtenidos por regresión lineal simple entre las temperaturas alcanzadas (y) y valores de absorbancia a cada longitud de onda (x) en 42 muestras quemadas a diferentes temperaturas. La línea vertical gris discontinua indica la longitud de onda donde mayor relación lineal existe (mayor R^2) con la temperatura alcanzada, quedando representada esta relación en los gráficos de la derecha. Gráficos superiores: espectros sin preprocesar; gráficos inferiores: espectros pre-procesados con la primera derivada (Savitzky-Golay).

la primera derivada, la absorbancia a los 2014 nm es capaz de explicar bastante bien la tendencia de la temperatura alcanzada, pero la dispersión es alta haciendo que el error del ajuste también sea alto. De este modo, el uso de una única variable dependiente (dato de una única longitud de onda) resulta insuficiente, y por ello suele ser necesario incluir más información procedente de más longitudes de onda. Para ello, necesitaremos construir modelos multivariantes.

Modelos multivariantes

En el punto anterior se mostraba la necesidad de usar más de una variable independiente para modelizar la temperatura alcanzada. Entre los modelos multivariantes más sencillos están las regresiones lineales múltiples. En este caso se usarán a la vez varias variables independientes (varias 'x' o varias longitudes de onda) para explicar a la variable dependiente (la 'y' o temperatura alcanzada).

Debido a que los espectros NIR se deben a los sobretonos y combinación de bandas, los picos son anchos y parte de la información está repetida a lo largo del espectro. Esto hace que muchos

de los datos que forman el espectro estén correlacionados entre sí, es decir, exista colinealidad o información redundante (Næs et al., 2002). Una alta colinealidad es un problema muy importante para muchos métodos de regresión multivariante (Martens y Næs, 1989; Næs et al., 2002). Por ello, se debe recurrir a métodos de regresión que no se vean afectados por este problema.

Supongamos una matriz de espectros NIR como la de la figura 2, formada por 42 espectros (de 42 muestras) y cada uno de ellos está formado por 1000 datos de absorbancia (medidos en 1000 longitudes de onda distintas). En la figura 9 (gráficos de la izquierda) podemos ver que entre los valores de absorbancia medidos en longitudes de onda próximas existe una altísima correlación.

Para hacernos una mejor idea del grado de colinealidad existente en una matriz de espectros NIR, podemos recurrir al análisis de componentes principales. El primer componente principal es una combinación lineal de aquel conjunto más numeroso de variables que están correlacionadas entre sí. El segundo componente es la combinación lineal del segundo grupo más numeroso de variables correlacionadas entre sí, y que no están correlacionadas con el primer grupo (ya que los componentes son ortogonales o perpendiculares entre sí). De este modo, los sucesivos componentes van explicando variabilidad no recogida por los anteriores componentes. Así, la varianza explicada va siendo cada vez menor. De manera frecuente, cuando se realiza un análisis de componentes principales con una matriz de espectros NIR el primer componente suele explicar casi

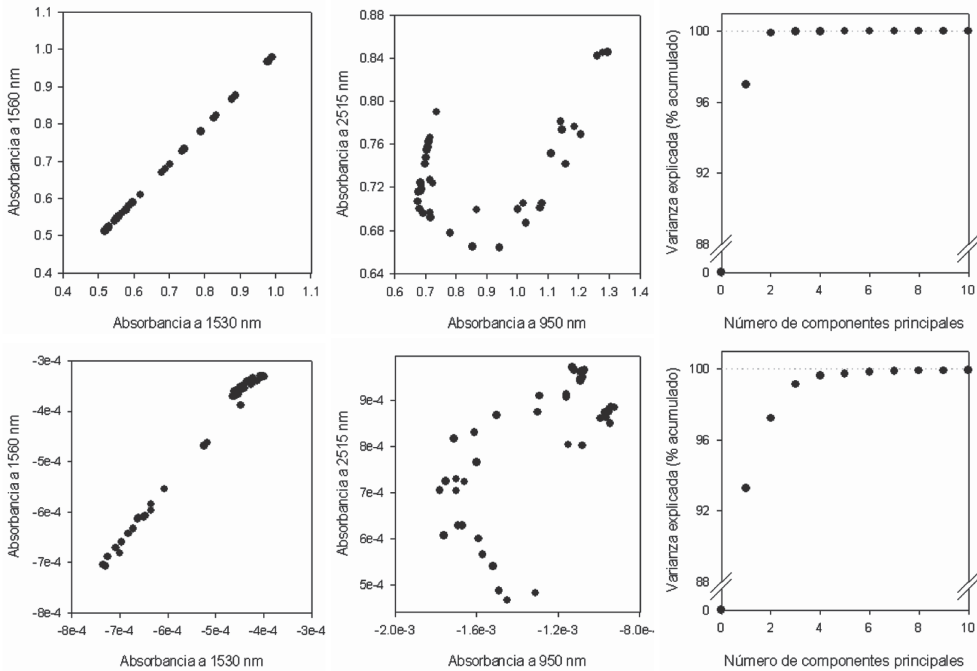


Figura 9. Ejemplos de colinealidad. Gráficos superiores: datos de espectros sin preprocesar. Gráficos inferiores: datos de espectros derivados (primera derivada). Gráficos izquierda: La correlación es alta entre valores de absorbancia a longitudes de onda próximas. Gráficos derecha: porcentaje de varianza explicada (acumulada).

siempre más del 80% de la variabilidad total, y con bastante frecuencia el 90%. Este dato dependerá obviamente de si hay una heterogeneidad alta o baja en el conjunto de muestras que forman la matriz. De este modo, es posible que con 4 ó 5 componentes estemos explicando (y por tanto resumiendo) más del 99,9% de la variabilidad de la matriz. En la figura 9 (gráfico superior derecha) mostramos la varianza explicada (acumulada) en función del número de componentes de esa matriz de 42 espectros NIR. En este caso, el primer componente explica más del 96% de la varianza, y con el segundo, ya se llega a más del 99%. Cuando hacemos la primera derivada de los espectros (gráficos inferiores de la figura 9) la varianza explicada es algo menor ya que hemos acentuado picos, pero con 4 componentes la varianza explicada es mayor del 99,6% (Figura 9, gráfico inferior derecha).

Cada uno de esos componentes, o variables latentes, ya no están correlacionadas (al ser perpendiculares entre sí), y podrán ser usadas en las regresiones múltiples como variables independientes sin el problema de la colinealidad. Cuando se usan los componentes principales (o variables latentes) como variables independientes en las regresiones múltiples, a este método se le llama regresión de componentes principales. Éste ha sido uno de los primeros métodos usados para realizar calibraciones multivariantes con espectros NIR (Martens y Næs, 1989). Existe un método muy similar a éste, y que es probablemente el más extendido en cuanto a uso y popularidad en espectroscopia NIR. Se trata de las regresiones PLS (del inglés '*partial least squares*'), en las que durante la fase de extracción de los componentes (o variables latentes) se tiene en cuenta la información de la variable dependiente (Martens y Næs, 1989; Wold et al., 2001; Næs et al., 2002). A estas variables latentes también se les llama vectores PLS, y tienen la misma dimensión que un espectro.

Cabe decir que en la actualidad existe un amplio abanico de métodos quimiométricos para realizar las calibraciones (Viscarra Rossel y Behrens, 2010). Entre algunos de los más sofisticados podemos encontrar a los que modelizan (o calibran) usando redes neuronales ('*back-propagation neural networks*'), que en cierto modo intentan imitar a la arquitectura de las neuronas, en donde existen múltiples conexiones que sólo se usan bajo determinadas condiciones (Mouazen et al., 2010). Estos métodos son mucho más flexibles, suelen dar mejores resultados en procesos no lineales, pero son más complejos y requieren una mayor capacidad computacional puesto que se realizan iteraciones para el ajuste de la activación de las conexiones. El uso de *wavelets* parece una buena opción para comprimir la información espectral durante las calibraciones (Næs et al., 2002; Viscarra Rossel y Behrens, 2010). Por la gran cantidad de métodos, tales como SVM (*support vector machines*), MARS (*multivariate adaptive regression splines*), RF (*random forest*), BRT (*boosted regression trees*), así como por su complejidad y extensión, remitimos al lector a bibliografía especializada (Martens y Næs, 1989; Wold et al., 2001; Næs et al., 2002; Viscarra Rossel et al., 2006; Burns y Ciurczak, 2008; Viscarra Rossel and Behrens, 2010).

Aunque es cierto que algunos de estos métodos pueden ser mejores que otros, es importante destacar que la calidad del dato a calibrar es el factor más importante, y no obtendremos buenas predicciones si estamos modelizando con datos de baja calidad. Debemos recordar que la mayor parte de las veces estaremos trabajando bajo una aproximación empírica, de modo que la calidad de los datos a calibrar, así como la representatividad de éstos, serán siempre los factores de mayor importancia, siendo el método de calibración menos importante (excepto en casos concretos).

Ejemplo de regresión PLS para estimar la temperatura alcanzada en suelos

Como anteriormente comentábamos, la regresión PLS es uno de los métodos más usados para realizar calibraciones en espectroscopia NIR (Wold et al., 2001; Næs et al., 2002; Viscarra Rossel et al., 2006). La regresión PLS es una regresión múltiple en la que se usan como variables predictoras (o como variables independientes) a los vectores PLS, también llamados variables latentes.

Tal y como se mostraba en la figura 3a, durante el proceso de calibración, en donde relacionamos espectros con temperaturas, obtenemos la función de calibración b (ajustada por mínimos cuadrados). En el caso de las PLS esta función queda constituida por los vectores PLS, que tienen la misma dimensión que los espectros. En función del número de vectores PLS que incluyamos en la función de calibración b , tendremos un modelo con un rango distinto. Siempre será preferible construir modelos con rango bajo, puesto que a medida que aumentemos el rango (número de vectores PLS), estaremos incluyendo menos información y más ruido en el modelo, y esto tendrá efectos negativos cuando realicemos predicciones. Los primeros vectores son los más informativos, y los últimos sólo ‘ayudarán’ a calibrar pequeños detalles de las muestras del set de calibración, por ello la inclusión de éstos últimos es peligroso puesto que puede que se esté incluyendo información muy específica de ese tipo de muestras.

Si se usan muy pocos vectores éstos no serán capaces de representar o modelizar completamente a la variación de la variable dependiente. Así en la figura 10 podemos ver que cuando usamos sólo un vector (el primer vector de la PLS), aunque ya se comienza a explicar la tendencia, el ajuste no es bueno, resultando en errores altos.

Para decidir el rango del modelo (número de vectores a incluir) debemos de visualizar los gráficos de sedimentación (Figura 11) en donde se represente la evolución del R^2 y del error (RMSECV; ver más adelante ecuación 4) en función del número de vectores PLS o rango del modelo. Este tipo de gráficos tiene una evolución asintótica. A medida que aumenta el rango (número de vectores PLS) aumenta la calidad del ajuste y disminuye el error. Llegará un momento en que no merece la pena usar más vectores PLS puesto que el aumento del ajuste y la disminución del error son casi inapreciables. En el ejemplo, usando 4 vectores alcanzamos el óptimo (gráfico derecha en la figura 10, y la figura 11). A partir de cuatro vectores la mejora del modelo es muy escasa (Figura 11), y lo que estaríamos introduciendo en el modelo son vectores que aportan características específicas de unas pocas muestras (Næs et al., 2002), y que en la predicción pueden actuar como ruido. Es probable que si usamos más vectores (a partir de 4), éstos sólo estén ayudando al ajuste de alguna de las muestras de la matriz, pero no del ajuste del conjunto, que es lo que buscamos. En este ejemplo, usar menos de cuatro vectores PLS supone un ajuste pobre o infla-ajuste (*underfitting*), y por encima de cuatro supone un sobre-ajuste (*overfitting*). Los vectores usados son los que constituyen el modelo o función de calibración b , de modo que cualquiera de esos dos problemas influirá negativamente en las predicciones, haciendo que sean menos precisas.

En la figura 12 podemos ver gráficamente los valores de los coeficientes de los cuatro primeros vectores PLS. Es interesante visualizar estos vectores, puesto que están informando sobre las regiones de los espectros que más influencia tienen en el ajuste con la variable dependiente (la temperatura alcanzada). A pesar de la poca especificidad de los espectros NIR, al visualizar

ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO CERCANO (NIR) PARA LA ESTIMACIÓN DE LAS TEMPERATURAS ALCANZADAS EN SUELOS QUEMADOS

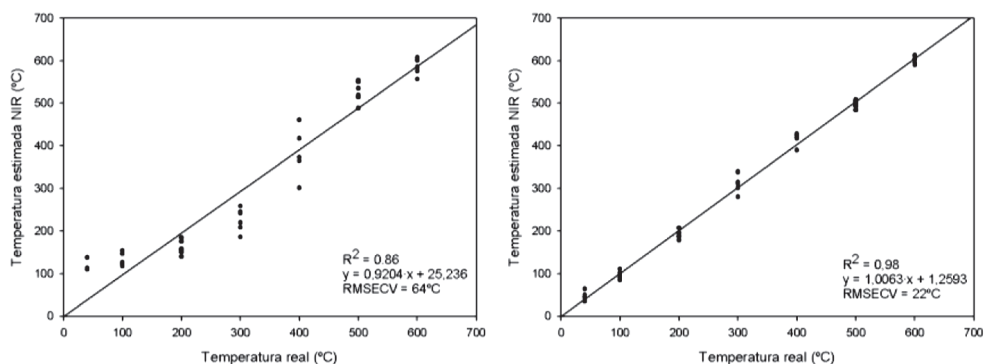


Figura 10. Relación entre la temperatura alcanzada real (medida con termopar) y la temperatura alcanzada estimada por NIR. Izquierda: usando sólo el primer vector PLS (modelo de rango 1). Derecha: usando los cuatro primeros vectores PLS (rango 4).

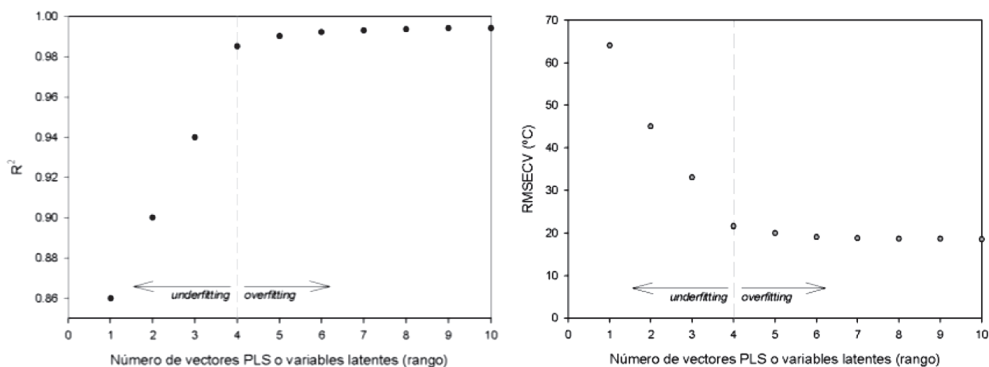


Figura 11. Evolución del R^2 y del error (RMSECV) en función del rango o número de vectores PLS incluidos en el modelo.

estos vectores sí podremos saber (más o menos) qué tipo de moléculas son las que mayores cambios han sufrido por efecto de la temperatura. Aunque se trabaje de manera empírica a través de calibraciones, siempre deberemos de observar qué regiones espectrales son las implicadas, e intentar identificar qué proceso físico o químico está detrás de la calibración

De este modo podemos observar que las zonas próximas a los 1450 y 1900 nm son las que más contribuyen en el primer vector PLS, que es el que proporcionalmente más explica los cambios en los suelos por la temperatura. Ello se debe probablemente a la pérdida de agua higroscópica de los minerales de la arcilla y descarboxilaciones de la materia orgánica (Almendros et al., 1984; 1988, 1990; González-Pérez et al., 2004; Lugassi et al., 2010). Pero el primer vector no es suficiente para representar adecuadamente todos los cambios, de modo que el resto de vectores también deben considerarse (ya que en los suelos se dan además otros cambios con la temperatura). En el gráfico de la derecha de la figura 12 mostramos (gráficamente) los valores de los coeficientes de la regresión, según se use 1, 2, 3 ó 4 vectores. De

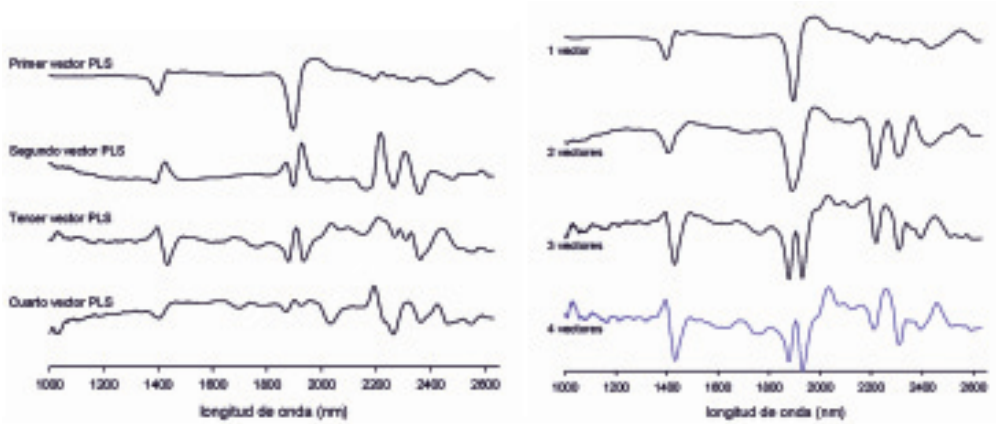


Figura 12. Izquierda, visualización gráfica de los valores de los coeficientes de los cuatro primeros vectores PLS. Derecha, visualización gráfica de los valores de los coeficientes de la regresión (b) según se use uno, dos, tres o cuatro vectores PLS.

este modo sí sólo usamos el primer vector, los valores de los coeficientes de la regresión son idénticos a los valores de los coeficientes del primer vector PLS, ya que sólo se usa éste. A medida que usemos 2, 3 ó 4 vectores, los valores de los coeficientes de la regresión serán una ‘mezcla’ de esos vectores. En nuestro ejemplo, los valores de los coeficientes de la regresión finalmente usados serán los que aparecen cuando estamos incluyendo los cuatro primeros vectores (Figura 12, en color azul). Esos coeficientes de la regresión constituyen la función de calibración b que relaciona espectros con temperaturas alcanzadas. En otras palabras, esos coeficientes son la ‘fórmula’ que aplicaremos a los espectros de muestras nuevas para estimar la temperatura alcanzada:

$$T.A. = (v\text{-PLS1} \times \text{NIR}) + (v\text{-PLS2} \times \text{NIR}) + (v\text{-PLS3} \times \text{NIR}) + (v\text{-PLS4} \times \text{NIR}) \quad [1]$$

siendo T.A. la temperatura alcanzada y v-PLS1, v-PLS2, v-PLS3 y v-PLS-4 el primer, segundo, tercer y cuarto vector PLS respectivamente. También será:

$$T.A. = b \times \text{NIR} \quad [2]$$

siendo b la función de calibración o coeficientes de la regresión (en azul en figura 12). En este segundo caso suele haber una constante b_0 :

$$T.A. = b_0 + b \times \text{NIR} \quad [3]$$

La validación del modelo

Todo modelo debe ser validado. Realmente el proceso de construcción del modelo consta de dos partes: la calibración y la validación. Durante la validación se verifica que realmente el modelo

(función de calibración b) estima correctamente la temperatura alcanzada en nuevas muestras independientes. Existen dos métodos de validación comúnmente aceptados: i) *set de test* o *set de validación*: con un conjunto de muestras realizamos la calibración y una vez obtenido el modelo se aplica a un segundo conjunto de muestras independientes en donde se verifica que el modelo realmente predice correctamente. Es decir, este segundo conjunto o set se usa para validar. Las muestras de este segundo conjunto no deben tener ningún tipo de influencia en la fase de calibración y ii) *validación cruzada* ('*cross validation*'): en este caso todas las muestras se usan para calibrar y validar. Para ello, se deja una muestra fuera, y se calibra con las demás. La muestra que ha quedado fuera o excluida sirve para validar. Este proceso se repite con todas las muestras, de modo que cada vez una de ellas queda fuera del proceso de calibración. El número de muestras que quedan fuera puede variar. Habitualmente sólo se deja fuera una de ellas ('*leave-one-out*'), de modo que se itera tantas veces como muestras existen. Este método es menos recomendable, y sólo adecuado cuando tenemos muy pocas muestras para la construcción del modelo.

Normalmente dispondremos de varios modelos posibles, ya que es habitual y recomendable el haber testado varios preprocesamientos. En todos los casos, para la selección del modelo y definición de su rango (número de vectores PLS a usar) nos fijaremos en los datos obtenidos en la validación (nunca en la calibración). Habitualmente seleccionaremos aquel que sea más sencillo (con un rango más bajo), que presente valores altos de R2 y valores bajos del error. El error se suele medir a través del RMSE, del inglés 'Root Mean Square Error'. Estos datos (R2 y RMSE) los obtendremos cuando enfrentemos a los datos reales frente a los datos estimados por NIR en la validación. En este caso, enfrentaremos datos de temperatura real con los de temperatura estimada por NIR. Cuando se ha usado validación cruzada, al dato de RMSE se le añade CV (de 'cross-validation'), expresándose como RMSECV.

$$RMSECV = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Dif_i)^2 / n} \quad [4]$$

Siendo

$$Dif = Y(\text{real})_i - Y(\text{estimado en la validación})_i \quad [5]$$

siendo la Y_i en este caso la temperatura alcanzada en la muestra i , y n el número de muestras de la validación.

Uso del modelo (las estimaciones a través de la calibración)

Una vez se dispone del modelo o función de calibración b , realizar estimaciones de la temperatura alcanzada en las muestras de campo afectadas por el incendio forestal, es relativamente sencillo. Sólo tenemos que aplicar esta función a los espectros de estas muestras (Figura 3b). Si para realizar la calibración hemos preprocesado los espectros con la primera derivada, los espectros de las muestras desconocidas también deberán ser preprocesados con este algoritmo. Habitualmente los programas (software) espectroscópicos especializados ya realizan automáticamente estos procesos.

Antes de realizar la predicción de la variable dependiente (la temperatura máxima alcanzada), se debe de verificar que efectivamente el modelo es lo suficientemente representativo de las muestras 'problema' (las muestras del incendio a estudiar). Para ello se puede recurrir a una simple proyección de los espectros de las muestras en el espacio espectral de las muestras del modelo. Lo más cómodo es usar el espacio espectral generado por los primeros componentes principales, aunque lo más efectivo es recurrir a parámetros estadísticos tales como la distancia de Mahalanobis. Con esa distancia, podremos saber si el espectro de una muestra 'problema' queda dentro del dominio del modelo, y por tanto, podremos tener una estimación de si la predicción tiene una calidad aceptable. Por tanto esta distancia ofrece en cierto modo una medida de la fiabilidad de la predicción. Las predicciones en muestras que tengan una alta distancia de Mahalanobis podrán ser de baja calidad y probablemente incorrectas (Martens y Næs, 1989; Næs et al., 2002). Para ello, los paquetes estadísticos suelen incluir un análisis de 'outliers' basado en esta distancia. Cuando se construye el modelo se genera un espacio espectral, y para que una muestra pueda ser estimada adecuadamente debe quedar dentro de este espacio espectral. Espectros de muestras muy distintas a las usadas en el modelo quedarán pobremente representados en ese espacio espectral, de modo que la calidad de la predicción será baja. Como en cualquier tipo de modelo, trabajar fuera de los límites del modelo puede resultar en estimaciones erróneas o imprecisas.

RECOMENDACIONES Y OTROS USOS DE LOS ESPECTROS NIR

Puede ser recomendable construir diferentes modelos para realizar predicciones en muestras procedentes de las diferentes zonas del incendio. Estas zonas las podemos definir por orientación de laderas, por pendientes, o por otro criterio que supongamos que pueda tener un efecto en que se den suelos con características distintas.

En este capítulo sólo hemos investigado en la región NIR, pero es probable que también se puedan usar otros rangos espectrales. En este sentido, el visible y el mid-IR son buenos candidatos. En el caso del visible tampoco es necesario realizar diluciones de la muestra y también se escanea como es. En el caso del mid-IR, y dependiendo de las características del instrumento, también se podría llegar a trabajar sin la necesidad de realizar diluciones (pastillas de KBr), pero sí será necesario moler la muestra antes de escanearla, de modo que comenzaríamos a perder una de las principales ventajas, que es la rapidez. Tanto en el visible como en el NIR es posible obtener espectros directamente en campo, ya que se ha desarrollado bastante la tecnología de espectrofotómetros portátiles para uso en campo. Aunque es importante destacar que el análisis de los espectros de campo va ser mucho más complejo que el análisis de espectros de laboratorio, ya que durante el escaneo en campo se van a dar una gran cantidad de fenómenos que aportan ruido en los espectros.

También es importante resaltar que muchos de los cambios que se dan en los suelos por efecto de la temperatura (y el tiempo) no son lineales (Marcos et al., 2007), de modo que también será probable que otros métodos quimiométricos no lineales ofrezcan mejores resultados que la regresiones PLS.

En este capítulo sólo se han descrito aproximaciones cuantitativas. Pero a través de otras técnicas quimiométricas cualitativas, tales como clusters y análisis discriminantes (entre otras), también podremos usar los espectros NIR para la evaluación rápida de los efectos de los incendios forestales en los suelos (Guerrero et al., 2009).

CONCLUSIONES

La espectroscopia NIR es una técnica rápida y barata que puede permitir la estimación de la temperatura alcanzada en suelos quemados. Para ello debemos recurrir al uso de calibraciones, las cuales para que sean robustas deben ser representativas de la variabilidad de las muestras del incendio.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo aquí presentado ha sido posible a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación mediante la Red Temática "Efectos de los incendios forestales sobre los suelos" (CGL2007-28764-E/BTE; CGL2008-01632-E/BTE y CGL2009-06861-E/BTE).

REFERENCIAS

- Almendros, G., Polo, A., Lobo, M.C. y Ibáñez, J.J. 1984. Contribución al estudio de los incendios forestales en las características de la materia orgánica del suelo. II. Transformaciones controladas del humus por ignición en condiciones de laboratorio. *Révue d'Ecologie et Biologie du Sol*, 21, 145-160.
- Almendros, G., Martín, F. y González-Vila, F.J. 1988. Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. *Geoderma*, 42, 115-127.
- Almendros, G., González-Vila, F.J. y Martín, F. 1990. Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest: an experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Science*, 149, 158-168.
- Arcenegui, V., Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Mataix-Beneyto, J., Zornoza, R., Morales, J. y Mayoral, A.M. 2008. The presence of ash as an interference factor in the estimation of the maximum temperature reached in burned soils using near-infrared spectroscopy (NIR). *Catena*, 74, 177-184.
- Ben-Dor, E., y Banin, A. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 59, 364-372.
- Blanco, M., y Villarroya, I. 2002. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 240-250.
- Bradstock, R.A., Auld, T.D., Ellis, M.E. y Cohn, J.S. 1992. Soil temperatures during bushfires in semi-arid, mallee shrublands. *Australian Journal of Ecology*, 17, 433-440.
- Burns, D.A. y Ciurczak, E.W. 2008. *Handbook of near-infrared analysis*. Third edition. Edita CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, 808 pp.
- Certini, G. 2005. Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia*, 143, 1-10.
- Cécillon, L., Barthes, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V., Hedde, M., Stevens, A. y Brun, J.J. 2009. Assessment and monitoring of soil quality using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *European Journal of Soil Science*, 60, 770-784.

- De Santis, A. y Chuvieco, E. 2007. Burn severity estimation from remotely sensed data: Performance of simulation versus empirical models. *Remote Sensing of Environment*, 108, 422-435.
- Fernández, I., Cabaneiro, A. y Carballas, T. 2001. Thermal resistance to high temperatures of different organic fractions from soils under pine forest. *Geoderma*, 104, 281-298.
- Fritze, H., Järvinen, P. y Hiukka, R. 1994. Near-infrared characteristics of forest humus are correlated with soil respiration and microbial biomass in burnt soil. *Biology and Fertility of Soils*, 18, 80-82.
- Gimeno-García, E., Andreu, V. y Rubio, J.L. 2004. Spatial patterns of soil temperatures during experimental fires. *Geoderma*, 118, 17-38.
- González-Pérez, J.A., González-Vila, F.J., Almendros, G. y Knicker, H. 2004. The effect of fire on soil organic matter – a review. *Environmental International*, 30, 855-870.
- Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Gómez, I., García-Orenes, F. y Jordán, M.M. 2005. Microbial recolonization and chemical changes in a soil heated at different temperatures. *International Journal of Wildland Fire*, 14, 385-400.
- Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Arcenegui, V., Mataix-Beneyto, J. y Gómez, I. 2007. Near-infrared spectroscopy to estimate the maximum temperatures reached on burned soils. *Soil Science Society of America Journal*, 71, 1029-1037.
- Guerrero, C., Arcenegui, V., Mataix-Solera, J., Pérez-Bejarano, A., Zornoza, R., Mayoral, A.M. y Morales, J. 2009. Near infrared spectroscopy for the evaluation of burned soils. En: 2nd International Meeting of Fire Effects on Soil Properties. Marmaris.
- Guerrero, C., Viscarra Rossel, R.A. y Mouazen, A.M. 2010. Special issue 'Diffuse reflectance spectroscopy in soil science and land resource assessment'. *Geoderma*, 158, 1-2.
- Keeley, J.E. 2009. Fire intensity, fire severity and burn severity: a brief review and suggested usage. *International Journal of Wildland Fire*, 18, 116-126.
- Kennard, D.K., Outcalt, K.W., Jones, D. y O'Brien, J.J. 2005. Comparing techniques for estimating flame temperature of prescribed fires. *Fire Ecology*, 1; 75-84.
- Ketterings, Q.M., Bigham, J.M. y Laperche, V. 2000. Changes in soil mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1108-1117.
- Kokaly, R.F., Rockwell, B.W., Haire, S.L. y King, T.V.V. 2006. Characterization of post-fire surface cover, soils, and burn severity at the Cerro Grande Fire, New Mexico, using hyperspectral and multispectral remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 106, 305-325.
- Lewis, S.A., Wu, J.Q., y Robichaud, P.R. 2006. Assessing burn severity and comparing soil water repellency, Hayman Fire, Colorado. *Hydrological Processes*, 20, 1-16.
- Lugassi, R., Ben-Dor, E., y Eshel, G. 2010. A spectral-based method for reconstructing spatial distributions of soil surface temperature during simulated fire events. *Remote Sensing of Environment*, 114, 322-331.
- Marcos, E., Tárrega, R. y Luis, E. 2007. Changes in a Humic Cambisol heated (100-500 °C) under laboratory conditions: The significance of heating time. *Geoderma*, 138, 237-243.
- Martens, H. y Næs, T. 1989. *Multivariate calibration*. Edita John Wiley and Sons, Chichester, 419 pp.
- McBratney, A.B., Minasny, B. y Viscarra Rossel, R. 2006. Spectral soil analysis and inference systems: a powerful combination for solving the soil data crisis. *Geoderma*, 136, 272-278.
- Mouazen, A.M., Kuang, B., De Baerdemaeker, J. y Ramon, H. 2010. Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy. *Geoderma*, 158, 23-31.
- Næs, T., Isaksson, T., Fearn, T. y Davies, T. 2002. *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification*. Edita NIR Publications, Chichester, 344 pp.
- Neary, D.G., Klopatek, C.C., DeBano, L.F. y Ffolliott, P.F. 1999. Fire effects on belowground sustainability: a review and synthesis. *Forest Ecology and Management*, 122, 51-71.
- Pérez, B. y Moreno, J.M. 1998. Methods for quantifying fire severity in shrubland-fires. *Plant Ecology*, 139, 91-101.

- Pietikäinen, J., Hiukka, R. y Fritze, H. 2000. Does short-term heating of forest humus change its properties as a substrate for microbes? *Soil Biology & Biochemistry*, 32, 277-288.
- Raison, R.J. 1979 Modifications of the soil environment by vegetation fires, with particular reference to nitrogen transformations: a review. *Plant and Soil*, 51, 73-108.
- Reeves III, J.B. 2010. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? *Geoderma*, 158, 3-14.
- Saa, A., Trasar-Cepeda, C., Gil-Sotres, F. y Carballas, T. 1993. Changes in soil phosphorus and acid phosphatase activity immediately following forest fires. *Soil Biology & Biochemistry*, 25, 1223-1230.
- Savitzky, A. y Golay, M.J.E. 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36, 1627-1639.
- Terefe, T., Mariscal, I., Gómez, V. y Espejo, R. 2005. Relationship between soil color and temperature in the surface horizon of Mediterranean soils: a laboratory study. *Soil Science*, 170, 495-503.
- Terefe, T., Mariscal-Sancho, I., Peregrina, F. y Espejo, R. 2008. Influence of heating on various properties of six Mediterranean soils. A laboratory study. *Geoderma*, 143, 273-280.
- Torrent, J., Schwertmann, U., Fechter, H. y Alferez, F. 1983. Quantitative relationships between soil color and hematite content. *Soil Science*, 136, 354-358.
- Ulery, L., y Graham, R.C. 1993. Forest fire effects on soil color and texture. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 135-140.
- van Wagtenonk, J.W., Root, R.R. y Key, C.H. 2004. Comparison of AVIRIS and Landsat ETM+ detection capabilities for burn severity. *Remote Sensing of Environment*, 92, 397-408.
- Vergnoux, A., Dupuy, N., Guiliano, M., Vennetier, M., Theraulaz, F. y Doumenq, P., 2009. Fire impact on forest soils evaluated using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 80, 39-47.
- Viscarra Rossel, R.A. y Behrens, T. 2010. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. *Geoderma*, 158, 46-54.
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J. y Skjemstad, J.O. 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131, 59-75.
- Viscarra Rossel, R.A., Jeon, Y.S., Odeh, I.O.A. y McBratney, A.B. 2008. Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. *Australian Journal of Soil Research*, 46, 1-16.
- Wold, S., Trygg, J., Berglund, A. y Antti, H. 2001. Some recent developments in PLS modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58, 131-150.
- Zornoza, R., Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Scow, K.M., Arcenegui, V. y Mataix-Beneyto, J. 2008. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 40, 1923-1930.

