

## ARTÍCULO TÉCNICO

## Uso de la espectroscopía ATR-FTIR para el estudio de especies adsorbidas y su interacción con superficies adsorbentes

Gentile, Mariana Belén<sup>1</sup>,, Luengo, Carina Vanesa<sup>1</sup>, y Avena, Marcelo Javier<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Universidad Nacional del Sur, Instituto de Química del Sur. Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.  
@mariana.gentile@uns.edu.ar

Recibido: 16/05/2025  
Aceptado: 28/11/2025

**Resumen.** La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) es una técnica rápida, sensible, versátil y no destructiva, capaz de evaluar in situ la adsorción de iones y moléculas en la interfaz sólido-líquido. Esta técnica permite realizar estudios en medios acuosos, tarea que es imposible de llevar a cabo con FTIR normal por las interferencias que causan las señales del agua. La información molecular adquirida por esta técnica permite la determinación del modo de adsorción, incluyendo, en algunos casos, cambios conformacionales y estructurales de la sustancia adsorbida. Además, en situaciones correctamente controladas, la espectroscopía ATR-FTIR puede usarse como una herramienta cuantitativa, para evaluar la cinética de adsorción y desorción, y la adsorción en condiciones de equilibrio. En este trabajo, a modo de ejemplo, se muestra la utilización de la espectroscopía ATR-FTIR para el estudio de la cinética de adsorción-desorción de diferentes aniones sobre goethita. La cinética fue monitoreada in situ con un control preciso del pH, la temperatura y la concentración del adsorbato durante todo el experimento mediante la utilización de una celda de flujo. Los resultados obtenidos son comparables con los obtenidos por la técnica batch, con la ventaja de ser una técnica más rápida, que permite obtener información en los primeros minutos de reacción y conocer la identidad de las especies superficiales a lo largo del tiempo de reacción.

**Palabras clave:** ATR-FTIR; espectros; especies; adsorción; cinética.

**Abstract. Use of ATR-FTIR spectroscopy for studying adsorbed species and their interaction with adsorbent surfaces.** Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) is a fast, sensitive, versatile, and non-destructive technique capable of an in situ evaluation of the adsorption of ions and molecules at the liquid-solid interface. This technique allows for studies in aqueous media, a task impossible with conventional FTIR due to interferences caused by water signals. The molecular information acquired by this technique allows the determination of the adsorption mode, including, in some cases, conformational and structural changes of the adsorbed substance. Furthermore, under properly controlled conditions, ATR-FTIR spectroscopy can be used as a quantitative tool to evaluate adsorption and desorption kinetics, and adsorption under equilibrium conditions. In this work, as an example, the ATR-FTIR spectroscopy is used to study the adsorption-desorption kinetics of different anions on goethite. The kinetics were monitored in situ with precise control of pH, temperature, and adsorbate concentration throughout the experiment using a flow cell. The results obtained are comparable with those obtained by the batch technique, with the advantage of being a faster technique, allowing information to be obtained in the first minutes of reaction and monitoring the identity of the surface species throughout the reaction time.

**Key words:** ATR-FTIR; spectra; species; adsorption; kinetics.

## INTRODUCCIÓN

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) es una técnica que utiliza la radiación infrarroja para estudiar la estructura química de una muestra, basándose en el principio de reflectancia interna total (Ismail et al., 1997; Smith, 2011). Específicamente, un haz de radiación infrarroja interactúa con la muestra a través de un cristal de ATR, lo que permite obtener información sobre las propiedades químicas y estructurales de la misma en condiciones donde la espectroscopía IR convencional no puede hacerlo (Harrick, 1967).

La espectroscopía ATR-FTIR tiene la ventaja de ser una técnica rápida, no destructiva, sensible y versátil. Se puede aplicar a una amplia gama de materiales como sólidos, líquidos, semisólidos, polvos, pellets, lodos, fibras, materiales sólidos blandos, capas superficiales y películas de polímeros. Se considera una técnica extremadamente robusta y confiable para estudios cuantitativos que involucran líquidos, presentando excelente reproducibilidad entre muestras (Simonescu, 2012). Esta se utiliza en

*Cómo citar este trabajo:*

Gentile, M. B., Luengo, C. V. y Avena, M. J. (2026). Uso de la espectroscopía ATR-FTIR para el estudio de especies adsorbidas y su interacción con superficies adsorbentes. *Semiárida*, 36(1), 71-80.

diversos campos, incluyendo química (análisis de polímeros, materiales orgánicos, y reacciones químicas) (Barbeş et al., 2012; Yan et al., 2020), ciencia de materiales (caracterización de superficies y capas delgadas) (Andersson et al., 2008), biología y medicina (estudio de células, tejidos y biomateriales) (Kazarian et al., 2006), industria alimentaria (control de calidad y análisis de productos) (Andrade et al., 2019), ciencia de superficies (caracterización y cuantificación de sustancias adsorbidas, catálisis), ciencia del suelo (interacción de sustancias húmicas y herbicidas con minerales) (Arroyave et al., 2018, 2022; Gentile et al., 2025), y ciencias ambientales (presencia de contaminantes en cuerpos de agua y sedimentos) (Dilshad et al., 2022).

La espectroscopía ATR-FTIR está siendo últimamente utilizada para investigar *in situ* la adsorción de diferentes sustancias sobre la superficie de material particulado, especialmente nanomateriales y minerales, en la interfaz sólido-líquido. En muchos casos, esta técnica brinda valiosa información sobre la especiación superficial de las sustancias adsorbidas, permitiendo también determinar el grado de cubrimiento superficial, constantes de velocidad de adsorción y desorción, así como parámetros termodinámicos (Mudunkotuwa et al., 2014). Es en este campo de la investigación donde se enfoca este trabajo.

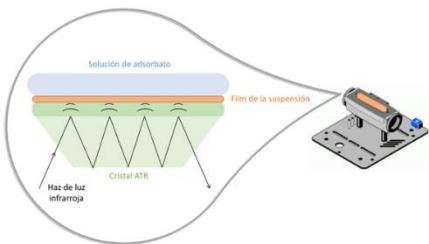
El objetivo de este trabajo es introducir al lector en la aplicación de la espectroscopía ATR-FTIR como herramienta poderosa para el estudio detallado de procesos de adsorción en la interfaz sólido-solución acuosa. Se pretende mostrar cómo esta técnica permite identificar las especies adsorbidas y sus modos de interacción con la superficie, lo que la convierte en una alternativa especialmente valiosa para el análisis de mecanismos de adsorción y desorción. El trabajo es principalmente del tipo técnico, y describe en detalle la metodología experimental y el tratamiento de datos, con énfasis en estudios de cinética de adsorción, desorción y condiciones cercanas al equilibrio. Para ejemplificar el tipo de datos que se pueden obtener con esta técnica, se presentan, finalmente, resultados obtenidos con sistemas de relevancia para la agricultura y el medio ambiente, como lo son la adsorción y desorción de fosfato, glifosato y moléculas afines sobre nanopartículas del mineral goethita ( $\alpha$ -FeOOH), sistemas ampliamente estudiados por el grupo de investigación.

## METODOLOGÍA

### *Fundamento de la espectroscopía ATR-FTIR*

En ATR, la radiación infrarroja es dirigida hacia un cristal de alto índice de refracción, que actúa como un elemento de reflexión interna (IRE). Se puede optar por diferentes cristales para actuar como IRE (ZnSe, Ge, diamante, etc.). La elección del cristal de ATR depende del tipo de muestra, la profundidad alcanzada del haz y el pH de estudio. La radiación IR se refleja internamente en el cristal y genera una onda evanescente que penetra en la muestra, depositada sobre el mismo, con una profundidad que suele estar entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$  (Blum y John, 2012). La onda evanescente interactúa con la muestra, absorbiendo la radiación IR a ciertas frecuencias características de los enlaces químicos presentes. La parte de la radiación que no es absorbida por la muestra, es reflejada y detectada por el espectrómetro FTIR. El espectro IR resultante permite identificar los enlaces químicos y grupos funcionales presentes en la muestra, así como obtener información sobre su estructura molecular. Si el objetivo del experimento es estudiar sustancias adsorbidas sobre una muestra sólida en la interfaz sólido-solución acuosa, por encima de la muestra se coloca la solución con la sustancia a adsorber, para que el equipo detecte las especies adsorbidas. Un esquema del cristal de ATR, con el film del material a estudiar depositado sobre el mismo, y la solución acuosa de la sustancia a adsorber, se muestra en la Figura 1.

La posibilidad de realizar mediciones con soluciones acuosas es una importante ventaja de esta espectroscopía por sobre el infrarrojo convencional. La profundidad de penetración de la onda evanescente es muy pequeña, como se indicó más arriba, lo que evita muchas interferencias que suelen causar las intensas señales del agua.



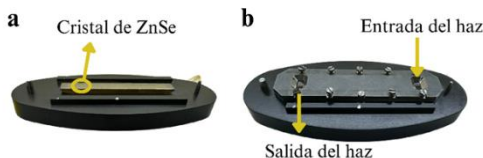
**Figura 1.** Imagen esquemática del cristal de ATR con el film del material utilizado y la solución del adsorbato.

**Figure 1.** Schematic image of ATR crystal with the suspension film used and adsorbate solution.

**Configuración del sistema ATR-FTIR in situ y protocolo de adsorción-desorción**

La espectroscopía ATR-FTIR puede aplicarse *in situ*, lo que permite monitorear en tiempo real la cinética de los procesos de adsorción y desorción. Asimismo, las mediciones prolongadas pueden considerarse representativas de condiciones cercanas al equilibrio, ofreciendo información relevante sobre las especies adsorbidas bajo esas condiciones.

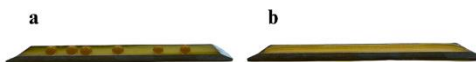
Para el monitoreo in situ de la cinética de adsorción-desorción se utiliza, en general, una celda de flujo acoplada al espectrómetro. Los resultados que se muestran en este trabajo fueron obtenidos con una celda de flujo ARK de Thermo Fisher Scientific, equipada con un cristal de ZnSe, y acoplada a un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50. Fotos de la celda de flujo con el cristal se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Celda de flujo con cristal de ZnSe: a) abierta, donde se puede observar el cristal de color dorado en el centro, y b) cerrada herméticamente. Las aperturas en la parte superior, por donde se ve el cristal, corresponden a las zonas de entrada (proveniente del equipo) y salida (hacia el detector) del haz de IR

**Figure 2.** Flow cell with ZnSe crystal: a) open, where the gold-colored crystal can be seen in the center, and b) hermetically closed. The openings at the top, where the crystal can be seen, correspond to the entrance (from the equipment) and exit (to the detector) zones of the IR beam.

La preparación del film de nanopartículas a estudiar, goethita en este caso, comienza con el depósito gota a gota de la suspensión de nanopartículas sobre el cristal de ZnSe al pH deseado y, si es necesario, se distribuye uniformemente con una espátula. La suspensión de goethita se lleva al pH en la que se llevará a cabo el estudio, se deja estabilizar unos minutos y se controla nuevamente antes de realizar el film. La suspensión se deja secar entre dos y tres días a temperatura ambiente en un desecador, para que se genere una película de nanopartículas que recubra la superficie del cristal. Posteriormente, el cristal de ZnSe se coloca cuidadosamente en la celda de flujo y se sella herméticamente con la tapa y los tornillos, como se observa en la Figura 2b. Fotos del cristal con las gotas de suspensión de goethita y luego del secado pueden observarse en la Figura 3.

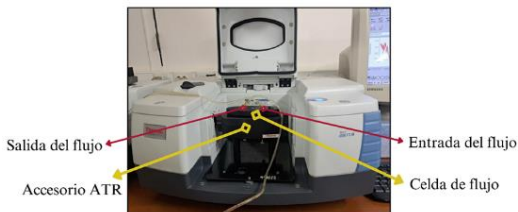


**Figura 3.** Cristal de ZnSe: a) con gotas de la suspensión de goethita, b) con el film de goethita luego del secado.

**Figure 3.** ZnSe crystal: a) with drops of the goethite suspension, b) with the goethite film after drying.

El dispositivo se arma colocando la celda de flujo en el espectrómetro, que debe contar con un accesorio de ATR específicamente para este tipo de mediciones. La Figura 4 presenta una fotografía de la celda ya colocada en el equipo. El sistema, así montado, es muy estable y permite realizar estudios de adsorción-desorción durante días.

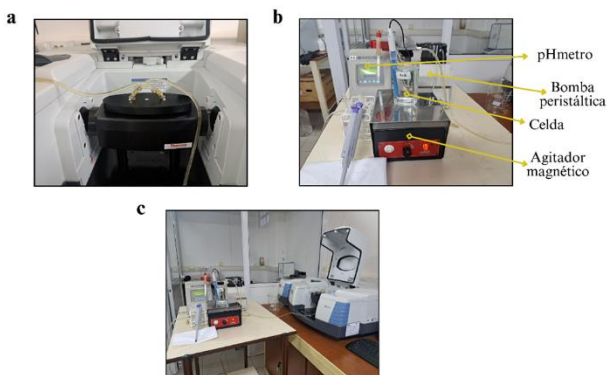
Luego de alinear el accesorio, se procede a seleccionar las condiciones de operación del espectrómetro. Normalmente se utiliza una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y se adquieren espectros en el rango de números de onda entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Se debe seleccionar también la cantidad de barridos que se promedian automáticamente con el equipo para la obtención de cada uno de los espectros. Cuanto mayor es la cantidad de barridos, mejor es la calidad del espectro obtenido, pero mayor es el tiempo que se tarda en adquirir los datos. En cinéticas relativamente rápidas es conveniente utilizar no más de 32 barridos, con lo que se obtiene aproximadamente un espectro por minuto de reacción (Schmidt et al., 2020). Para cinéticas mucho más lentas, que transcurren en varias horas de reacción, o en condiciones de equilibrio, es posible promediar 128 o 256 barridos, lo que permite obtener espectros de alta calidad, con buena señal y poco ruido.



**Figura 4.** Celda de flujo colocada sobre el accesorio ATR e incorporada al espectrofotómetro para realizar las mediciones

**Figure 4.** Flow cell positioned on the ATR accessory and integrated into the spectrophotometer for measurements.

Para producir la adsorción de la sustancia en estudio es necesario hacer fluir una solución de la misma sobre el film de goethita preparado. Esta solución, cuyo volumen normalmente es de  $250\text{ mL}$ , se lleva al pH de trabajo y se introduce en un recipiente de vidrio que está siempre bajo agitación magnética y donde es posible medir y controlar de manera continua el pH, la temperatura y burbujear gas inerte, si es necesario. Por medio de una bomba peristáltica se hace fluir la solución por la celda de flujo a la velocidad deseada. El caudal utilizado en los estudios que se muestran fue de  $3,0\text{ mL min}^{-1}$ , y se lo inyectó con una bomba peristáltica Gilson Minipuls 8. El dispositivo puede armarse como un sistema de flujo abierto o de flujo cerrado. En el sistema de flujo abierto el líquido que sale de la celda de flujo se descarta, es decir que siempre ingresa nuevo líquido a la celda. En el sistema de flujo cerrado el líquido saliente vuelve al recipiente contenedor. Esta opción puede ser utilizada cuando se dispone de poca cantidad de adsorbato. Imágenes del dispositivo completo, listo para realizar las mediciones, se muestran en la Figura 5.



**Figura 5.** Armado del equipo para realizar la adquisición de datos: a) accesorio de ATR con la celda de flujo; b) disposición del recipiente (celda) con la solución del adsorbato y todos los elementos necesarios para mantener el control del flujo, pH y agitación; c) equipo completo

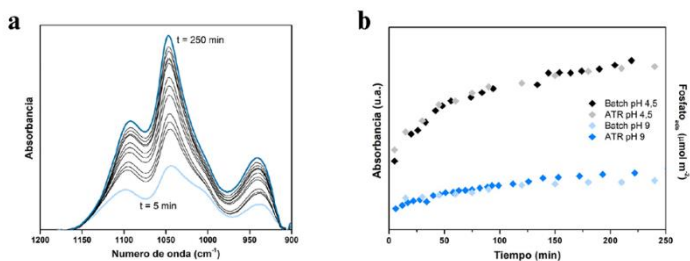
**Figure 5.** Equipment assembly for data acquisition: a) ATR accessory with the flow cell; b) arrangement of the vessel (cell) containing the adsorbate solution along with all necessary elements to maintain control of flow, pH and stirring; c) full equipment.

## RESULTADOS

La técnica permite, como se ha mencionado, llevar a cabo un seguimiento espectroscópico de una sustancia adsorbida sobre la superficie de un mineral y/o material, mediante la observación de

la forma y la intensidad de los espectros IR. La Figura 6a muestra los resultados que se obtienen cuando se hace fluir una solución acuosa de fosfato sobre el film de goethita. Esos datos fueron adquiridos utilizando 256 barridos para cada espectro. A medida que transcurre el tiempo de reacción la intensidad (absorbancia) de los espectros aumenta, mientras que la forma de los mismos se mantiene. El aumento en la intensidad indica un aumento en la cantidad adsorbida. La invariabilidad en la forma de los espectros indica, por otra parte, que la especie que se está adsorbiendo es siempre la misma. Si la identidad de la especie fuera cambiando con el tiempo de reacción, se observarían significativos cambios en la forma de los espectros. Este tipo de cambio en la forma es común cuando la sustancia se adsorbe, por ejemplo, inicialmente por interacción electrostática con la superficie, y que posteriormente comienza a formar enlaces covalentes con los grupos superficiales del adsorbente. La especie que se adsorbe inicialmente tiene un espectro, y la que se genera luego de formar enlaces covalentes con los grupos superficiales tiene otro, resultando en cambios espectrales durante el proceso.

La intensidad del espectro es proporcional a la cantidad adsorbida, por lo que el experimento puede fácilmente utilizarse para cuantificar una cinética de adsorción. La figura 6b compara las intensidades de las bandas de fosfato adsorbido en función del tiempo en un experimento de ATR-FTIR con una cinética medida en las mismas condiciones por el método clásico, del tipo batch. Este se basa en la determinación de la cantidad adsorbida en función del tiempo cuando el adsorbato se pone en contacto con el adsorbente en una celda de reacción controlando el pH y la temperatura durante la reacción. Se toman alícuotas del sobrenadante y se determina la cantidad adsorbida como diferencia entre la concentración inicial del adsorbato y la concentración en el sobrenadante a cada tiempo de reacción. Así, con la metodología batch sólo puede conocerse la cantidad adsorbida de una sustancia, y cómo varía esta cantidad adsorbida en función del tiempo. La buena concordancia obtenida a los pH investigados demuestra que la cinética de adsorción de fosfato en goethita puede seguirse mediante ATR-FTIR. La técnica se muestra muy poderosa comparada con los métodos en batch clásicos. Con ATR-FTIR, además de la cantidad adsorbida y su variación en función del tiempo, se obtiene información acerca del tipo de especies que se adsorben, si es una sola o son más especies, y también si una de esas especies se va transformando en otra especie a medida que la adsorción transcurre. Esta información es extremadamente valiosa para un mejor conocimiento del mecanismo de adsorción.

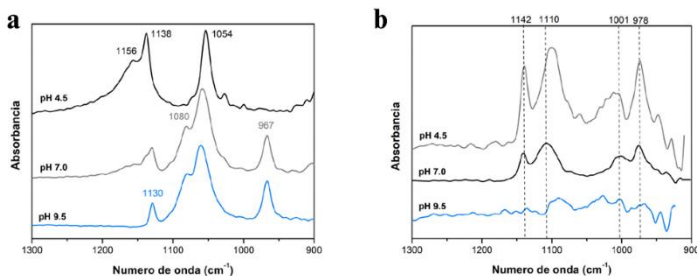


**Figura 6. a)** Espectros ATR-FTIR de fosfato adsorbido sobre goethita a pH 4,5 a diferentes tiempos. Se marcan en la figura los espectros correspondientes al primer espectro (5 min) y al último espectro (250 min). Los espectros intermedios corresponden a tiempos intermedios de reacción. **b)** Comparación de la cinética de adsorción de fosfato por mediciones batch y ATR-FTIR

**Figure 6. a)** ATR-FTIR spectra of phosphate adsorbed on goethite at pH 4.5 over different times. The spectra corresponding to the first spectrum (5 min) and the last spectrum (250 min) are indicated in the figure. The intermediate spectra correspond to intermediate reaction times. **b)** Comparison of phosphate adsorption kinetics using batch and ATR-FTIR methods measurements.

La Figura 7 representa otro ejemplo de los datos que pueden ser obtenidos por ATR-FTIR, y la información que puede ser obtenida con respecto al tipo de especie que se genera en la superficie. En este caso particular, se trabajó con adsorción de ácido fenilfosfónico (FF) en goethita. La figura compara los espectros del FF en solución acuosa a distintos pH (Figura 7a) con los espectros del

FF adsorbido a los mismos pH (Figura 7b). Sólo se muestra la zona del IR entre 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ , donde se encuentran las bandas asociadas a las vibraciones del grupo fosfonato, que en este caso es el que interacciona con la superficie del sólido durante la adsorción.



**Figura 7.** Espectros IR del ácido fenilfosfónico a diferentes pH: a) soluciones de FF 0,25 M, b) FF adsorbido a una concentración  $1 \times 10^{-5}$  M.

**Figure 7.** IR spectra of phenylphosphonic acid at different pH: a) 0.25 M FF solutions, b) FF adsorbed at  $1 \times 10^{-5}$  M concentration.

En primera medida es necesario remarcar que la concentración de FF para la obtención de los espectros en solución de la Figura 7a fue de 0,25 M a todos los pH. Concentraciones menores a  $10^{-2}$  M no generaron espectros detectables. Por el contrario, la concentración de FF para la obtención de los espectros de FF adsorbido de la Figura 7b fue de  $10^{-5}$  M, y, aun así, a estas bajas concentraciones, los espectros resultaron detectables y de buena calidad. La primera conclusión que se obtiene del análisis de la Figura 7 es que los espectros de la Figura 7b corresponden exclusivamente a FF adsorbido porque lo que puede haber en solución ( $10^{-5}$  M), no produce señal alguna. Como segunda observación importante, es necesario remarcar que hay grandes diferencias en la posición de las bandas entre los espectros del FF en solución y los espectros del FF adsorbido. Estas diferencias son una clara evidencia de que el grupo fosfonato cambia su estructura y enlaces cuando se adsorbe, caso típico de formación de complejos de esfera interna, donde el ligando (el grupo fosfonato en este caso) se une directamente a los Fe(III) de la superficie de la goethita formando enlaces Fe-O-P. Si los complejos superficiales hubieran sido de esfera externa, sin cambios en la estructura del grupo fosfonato y sin formación de enlaces Fe-O-P, los espectros del FF adsorbido hubiesen sido muy similares a los del FF en solución.

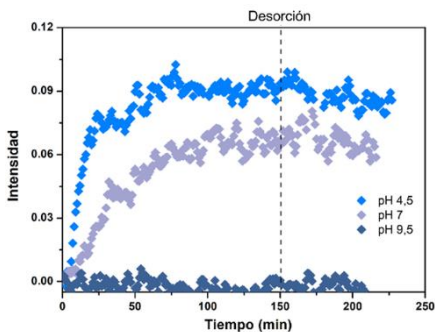
Una tercera observación importante que puede hacerse a partir de la Figura 7 es la que corresponde a la magnitud de la adsorción a diferentes pH. La intensidad de la señal en el IR es mayor a pH 4,5 que a pH 7,0 y, a su vez, que a pH 9,5. De hecho, a este último pH la señal es muy débil y se encuentra muy afectada por ruido instrumental. Suponiendo que la masa de sólido depositado sobre el cristal de ATR fue la misma en los tres casos, la comparación de absorbancias permite deducir que la adsorción es mayor a pH 4,5 que a pH 7,0 y 9,5.

El cuarto y último punto importante que se desprende del análisis de la Figura 7 tiene que ver con la identidad de las especies adsorbidas a diferentes pH. El espectro a pH 7,0 es muy similar al espectro a pH 4,5. La única diferencia importante corresponde a la intensidad de la absorbancia. El hecho que los espectros tengan la misma forma a esos dos pH indica que la especie adsorbida es la misma, sin importar cómo era la especiación del FF en solución a cada uno de esos pH. De hecho, en solución acuosa, el FF a pH 7,0 está más deprotonado que a pH 4,5. Sin embargo, cuando se adsorbe, la especie superficial resultante es la misma a ambos pH. Este resultado es muy común en estudios de adsorción e indica que en ciertas condiciones el ion o molécula sufre cambios estructurales antes o durante su unión a la superficie, brindando nuevamente valiosa información mecanística que no puede obtenerse mediante el método batch.

Las bandas con mayores absorbancias fueron las utilizadas para hacer el seguimiento de las especies adsorbidas con el tiempo, en un estudio cinético. En este caso se utilizaron las bandas a

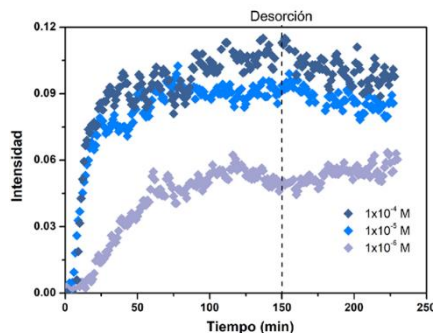
978, 1001, 1110 y 1142  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros (no mostrados aquí) mantuvieron su forma tanto durante la adsorción como durante la desorción, lo que indica claramente que la misma especie poblaba la superficie durante esos dos procesos. En la Figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, el seguimiento de la banda a 1142  $\text{cm}^{-1}$  a diferentes pH de estudio, resultando en una gran variación de la adsorción al variar el pH de reacción. Esta misma variación fue observada en estudios batch de adsorción de FF sobre goethita (Gentile, 2025). Los resultados cinéticos indican que la adsorción fue considerable a pH 4,5 y 7,0. La reacción fue relativamente rápida, alcanzándose el equilibrio, a lo sumo, a las dos horas de reacción. La desorción, sin embargo, fue mucho más lenta.

También se realizó un estudio de la adsorción de FF sobre goethita a diferentes concentraciones de FF a pH 4,5. Los resultados se muestran en la Figura 9. Se observa que a medida que aumenta la concentración de FF aumenta la intensidad de las bandas, indicando un aumento de la adsorción al aumentar la concentración. Aunque no se muestran aquí, los espectros obtenidos en estos experimentos fueron siempre iguales, demostrando que la identidad de la especie adsorbida fue siempre la misma, a todas las concentraciones de FF y a todos los tiempos de adsorción.



**Figura 8.** Cinética de adsorción-desorción de FF sobre goethita a diferentes pH a partir de datos ATR-FTIR. La línea punteada indica el comienzo de la etapa de desorción por el flujo de electrolito.

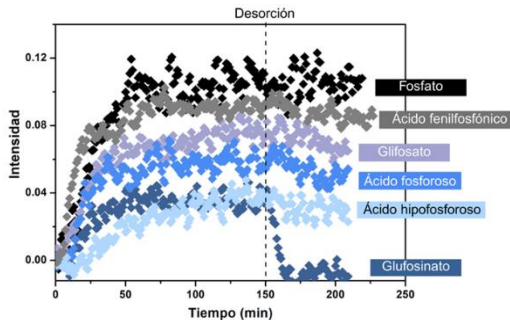
**Figure 8.** Adsorption-desorption kinetics of FF on goethite at different pH from ATR-FTIR data. The dashed line indicates the beginning of the desorption step by electrolyte flow.



**Figura 9.** Cinética de adsorción-desorción de FF sobre goethita a diferentes concentraciones de FF a partir de datos ATR-FTIR.

**Figure 9.** Adsorption-desorption kinetics of FF on goethite at different FF concentrations from ATR-FTIR data

Los datos obtenidos para cada molécula no sólo resultan relevantes de forma individual, sino que también permiten comparar la afinidad superficial entre compuestos estructuralmente relacionados o seleccionados para su contraste. Tal como se muestra en la Figura 10, al disponer de varias moléculas de interés, es posible identificar cuáles presentan una mayor adsorción y comprender los factores que sustentan dichos comportamientos.



**Figura 10.** Cinética de adsorción-desorción seguida mediante ATR-FTIR de diferentes compuestos sobre goethita a la misma concentración de trabajo.

**Figure 10.** Adsorption-desorption kinetics followed by ATR-FTIR of different compounds on goethite at the same working concentration.

En este caso, todas comparten un grupo fosforado, cuya afinidad por la superficie de la goethita varía según el tipo de sustituyentes que lo acompañan.

Como se ha descrito a lo largo de este trabajo, una vez que no se evidencian cambios significativos en las bandas a lo largo del tiempo, se procede a analizar la desorción del compuesto. Con esto, no sólo es posible concluir que la afinidad por la superficie resulta significativa o no, sino que además se puede evaluar cuál es el tipo de interacción.

Para ello, en el sistema utilizando goethita como adsorbente, se utiliza una solución de KSCN y se hacen ciclos de adsorción-desorción para evaluar la velocidad de entrada y salida del mismo a través del film de goethita. Este anión forma complejos de esfera externa con los grupos funcionales del adsorbente y, por ende, debido a la ausencia de enlaces de coordinación, su formación es muy rápida y la cinética es controlada por difusión. Como se puede ver en la Figura 11, que los aniones SCN<sup>-</sup> difundan por el film toma aproximadamente 10 minutos y si se compara este tiempo con los requeridos para desorber las moléculas de interés, se puede concluir si la cinética de desorción de los mismos está siendo controlado por procesos difusionales o no.

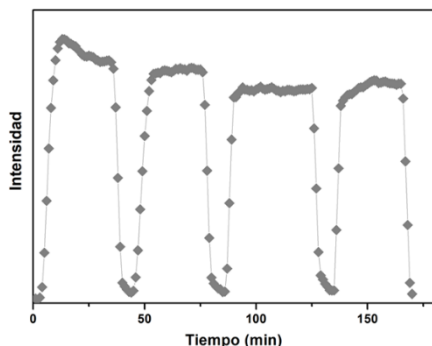


Figura 11. Ciclos de adsorción-desorción seguida mediante ATR-FTIR de KSCN sobre goethita.

Figure 11. Adsorption-desorption cycles followed by ATR-FTIR of KSCN on goethite.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La cinética de adsorción de un compuesto de interés puede analizarse por medio de ATR-FTIR y resulta comparable con los resultados en batch, como se ha evidenciado en trabajos previos (Arroyave et al., 2016, Arroyave et al., 2018, Gentile et al., 2025, Luengo et al., 2006, Puccia et al., 2009, Zenobi et al., 2010). Sin embargo, la espectroscopía ATR-FTIR con celda de flujo resulta ser una técnica más valiosa por dos razones principales: 1) adquisición de datos más rápida; la técnica ATR-FTIR permite una recopilación de datos más rápida que la técnica por batch, lo que permite la captura de más puntos de datos durante las etapas iniciales del proceso de adsorción. Esto proporciona información crucial sobre el comportamiento del sistema al inicio de la reacción; 2) evolución espectral; la ATR-FTIR permite el seguimiento de la evolución temporal de los espectros de las especies adsorbidas. Estos espectros ofrecen información detallada sobre la identidad de los complejos superficiales, lo que proporciona información valiosa sobre el mecanismo de las reacciones de adsorción-desorción. Por el contrario, la técnica por batch sólo cuantifica la cinética de adsorción midiendo la diferencia entre la concentración del compuesto en un tiempo de reacción específico y su concentración inicial, sin proporcionar información sobre la identidad de las especies adsorbidas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (Agencia I+D+i) por el financiamiento recibido.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andersson, P. O., Lind, P., Mattsson, A., & Österlund, L. (2008). A novel ATR-FTIR method for functionalised surface characterisation. *Surface and Interface Analysis*, 40(5), 623-626. <https://doi.org/10.1002/sia.2661>
- Andrade, J., Pereira, C. G., de Almeida Junior, J. C., Viana, C. C. R., de Oliveira Neves, L. N., da Silva, P. H. F., Valenzuela Bell, M. J., & dos Anjos, V. C. (2019). FTIR-ATR determination of protein content to evaluate whey protein concentrate adulteration. *LWT - Food Science and Technology*, 99, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.09.079>
- Arroyave, J. M., Waiman, C. C., Zanini, G. P., & Avena, M. J. (2016). Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite. Isotherms and kinetics. *Chemosphere*, 145, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.082>
- Arroyave, J. M., Puccia, V., Zanini, G. P., & Avena, M. J. (2018). Surface speciation of phosphate on goethite as seen by InfraRed Surface Titrations (IRST). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 199, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.043>
- Arroyave, J. M., Avena, M., & Tan, W. (2022). The two-species phosphate adsorption kinetics on goethite. *Chemosphere*, 304, 135045. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.2755>
- Barbeș, L., Rădulescu, C., & Sthi, C. (2014). ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials. *Romanian Reports in Physics*, 66(3), 765–777. <https://www.researchgate.net/publication/256297992>
- Blum, M. M. & John, H. (2012). Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Testing and Analysis*, 4, 298–302. <https://doi.org/10.1002/dta.374>
- Carabante, I., Grahm, M., Holmgren, A., Kumpiene, J., & Hedlund, J. (2009). Adsorption of As(V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.05.032>
- Dilshad, A., Taneez, M., Younas, F., Jabeen, A., Rafiq, M. T., & Fatimah, H. (2022). Microplastic pollution in the surface water and sediments from Kallar Kahar wetland, Pakistan: occurrence, distribution, and characterization by ATR-FTIR. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194, Article 511. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10171-z>
- Gentile, M. B., Gómez, S. R., Avena, M. J. & Luengo, C. V. (2025). The interaction of phenylphosphonic acid with the surface of goethite: Isotherms, kinetics, electrophoretic mobility and ATR-FTIR spectroscopy. *Environmental Pollution*, 371, 125938. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.125938>
- Grdadolnik, J. (2002). ATR-FTIR Spectroscopy: Its advantages and limitations. *Acta chimica Slovenica*, 49, 631–642.
- Harrick, N. J. (1967). *Internal Reflection Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York.
- Hind, A. R., Bhargava, S. K. & McKinnon, A. (2001). At the solid/liquid interface: FTIR/ATR — the tool of choice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 91-114. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00079-8)
- Ismail, A. A., van de Voort, F. R. & Sedman, J. (1997). Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 18, 93-139. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3)
- Kazarian, S. G., & Chan, K. L. A. (2006). Applications of ATR-FTIR spectroscopic imaging to biomedical samples. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1758(7), 858–867. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2006.02.011>
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J. & Avena, M. (2006) Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 511-518. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.015>
- McQuillan, A. J. (2001). Probing Solid–Solution Interfacial Chemistry with ATR-IR Spectroscopy of Particle Films. *Advanced Materials*, 13, 1034-1038. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200107\)13:12/13<1034::AID-ADMA1034>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<1034::AID-ADMA1034>3.0.CO;2-7)
- Mudunkotuwa, I. A., Minshid, A. A. & Grassian, V. H. (2014). ATR-FTIR spectroscopy as a tool to probe surface adsorption on nanoparticles at the liquid–solid interface in environmentally and biologically relevant media. *Analyst*, 139, 870-881. <https://doi.org/10.1039/c3an01684f>
- Puccia, V., Luengo, C., & Avena, M. (2009). Phosphate desorption kinetics from goethite as induced by arsenate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.026>
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T. & van Riemsdijk, W. H. (2006). Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite–solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 403–416. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.003>
- Rivera, D., Poston, P. E., Uibel, R. H. & Harris, J. M. (2000). In Situ Adsorption Studies at Silica/Solution Interfaces by Attenuated Total Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Examination of Adsorption Models in Normal-Phase Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, 72, 1543-1554. <https://doi.org/10.1021/ac990968h>

- Schmidt, M. P., Siciliano, S. D., & Peak, D. (2020). Spectroscopic Quantification of Inner- and Outer-Sphere Oxyanion Complexation Kinetics: Ionic Strength and Background Cation Effect on Sulfate Adsorption to Hematite. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4, 1765–1776. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00149>
- Simonescu, C. M. (2012). Capítulo 2: Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies. En M. A. Farrukh (Ed.), *Advanced Aspects of Spectroscopy* (pp. 49-84). InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/48331>
- Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press.
- Yan, C., Huang, W., Ma, J., Xu, J., Lv, Q., & Lin, P. (2020). Characterizing the SBS polymer degradation within high content polymer modified asphalt using ATR-FTIR. *Construction and Building Materials*, 233, Article 117708. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117708>
- Zenobi, M. C., Luengo, C. V., Avena, M. J., & Rueda, E. H. (2010). An ATR-FTIR study of different phosphonic acids adsorbed onto boehmite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, 1283–1288. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.12.059>