

Estudio de la Recuperación de Au(III) en sistemas acuosos con MS-N_x-Fe Gold (Au(III)) Recovery from aqueous system with MS-N_x-Fe

LESLIE PALAFOX RIVAS¹; INGRID TORRES VILLANUEVA¹; XIMENA YAMILE DELGADILLO CASTAÑÓN¹; KAREN ANDREA CAUDILLO LANDEROS¹; ANDREA TERESA JIMENEZ JACOBO¹; MARIO CORONA-ARROYO²; MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ².

¹Departamento de Química; DCNyE; Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N; C.P. 36050; Guanajuato, Gto.

²Departamento de Ingeniería en minas, Metalurgia y Geología. Ex Hacienda de San Matías S/N; C.P. 36020; Guanajuato, Gto. merce@ugto.mx^{1,2}

Resumen

La recuperación de los diversos iones metálicos de los procesos de extracción hidrometalúrgicos ya sea a partir del mineral o del reciclaje de los metales, implican diversos procesos que permitan la recuperación selectiva del ion metálico de interés de las soluciones ricas de lixiviación; en ese sentido el desarrollo de nuevos adsorbentes es un área de interés para estos procesos, un tipo de adsorbentes que se muestran cierto interés son los materiales magnéticos que son recuperados después de la etapa de adsorción del ion metálico de interés por concentración magnética evitando así el uso de columnas de adsorción-desorción para la recuperación del ion metálico de interés. El presente trabajo muestra la síntesis y caracterización de una familia de sílices amino funcionalizadas y modificadas con magnetitas denominada MS-N_x-Fe, donde x indica el número de grupos amino presentes en el grupo orgánico funcionalizante del material y toma los valores de 1, 2 y 3, dichos materiales fueron caracterizados por FTIR, RMN CPMAS de ¹³C y ²⁹Si y SEM-EDS. Se evaluó la capacidad de remoción de Au(III) en sistemas H₂O/HCl con concentraciones iniciales de oro de 50 a 500 mgL⁻¹, los tres materiales mostraron una capacidad de remoción del Au cuantitativa de arriba del 95% en todo el rango de concentración evaluada, el análisis de la cinética de adsorción mostró en todos los casos sistemas tendientes drásticamente al equilibrio, lo que demuestra la viabilidad del proceso de adsorción del [AuCl₄]⁻ con las MSN_x-Fe.

Palabras clave: Remoción de Au(III); Sílice-Magnetita; Amino funcionalización.

Introducción

El uso de materiales mesoporosos funcionalizados de sílice u otros óxidos no metálicos en la remoción de diversos contaminantes como iones metálicos, no metálicos, fármacos, hidrocarburos y colorantes de sistemas acuosos ha sido ampliamente documentado [1-9]. Específicamente la extracción de oro en medio ácido con materiales funcionalizados se ha mostrado como una de las aplicaciones de este tipo de materiales; el uso de distintos grupos funcionales como el amino, mercapto, y urea entre otros se ha propuesto para la recuperación selectiva del oro de sus lixiviados de desechos electrónicos [6, 10-12], estos trabajos muestran la viabilidad de la recuperación del oro en medios acuosos con materiales mesoporosos funcionalizados.

Reciente mente el uso de compósitos magnéticos funcionalizados de sílice-magnetita, o sílice- γ -Fe₂O₃, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄, se han propuesto como una alternativa de recuperación magnética de iones metálicos (Ag, Au, Pd, Pt) y otros contaminantes en sistemas acuosos [10-14]. En general la síntesis de estos compósitos se realiza recubriendo las nano-partículas magnéticas de Fe, Co, Mn, V, etc. con sílice, la cual puede ser modificada con diversos grupos funcionales que permiten la remoción selectiva del contaminante (analito), esta extracción se lleva a cabo mediante una adsorción física o una inmovilización covalente del analito con los grupos funcionales que modifican al material [14].

Como ya se ha mencionado el uso de diversos adsorbentes magnéticos en la remoción de contaminantes y recuperación de centros metálicos ha sido ampliamente reportado y hasta la fecha es un tema de estudio

para el desarrollo de nuevas tecnologías que faciliten la recuperación de dichos contaminantes y centros metálicos; Yao Ma y col. reportaron en el 2023 el usos de nuevas membranas magnéticas en base a poliacrilatos-magnetita para la recuperación magnética selectiva del 4,4'-dibromodifeniléter de efluentes provenientes del lavado de suelos contaminados, estos adsorbentes permiten recuperar cuantitativamente (99.9%) el surfactante (TritonZ-100) de estabilización para que el contaminante orgánico se mantenga en disolución, presentó una eficiencia de adsorción del contaminante en un 95% hasta 5 ciclos de adsorción-desorción, así como una capacidad de adsorción de $164 \mu\text{molg}^{-1}$ [1].

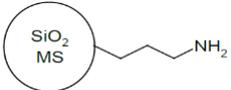
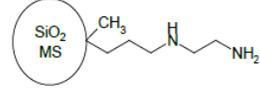
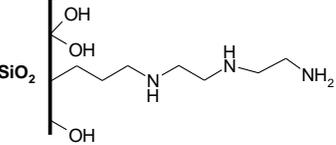
El presente trabajo, muestra la síntesis y caracterización de sílices amino-funcionalizadas y modificadas con magnetita como posibles nuevos adsorbentes magnéticos, así como su uso para la recuperación de oro (III) en sistemas acuosos en medios ácidos.

Experimentación

Síntesis de sílice modificada con grupos amino (MS-Nx).

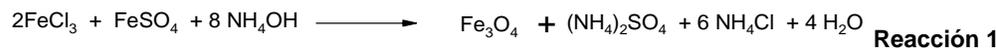
La sílice mesoporosa, es obtenida a partir de silicato de sodio, la modificación fue realizada con un 20% mol del agente modificante (Tabla 1). En un matraz de 250 mL son suspendidos 166.66 mmol de la MS en 100 mL de etanol y se mantiene en agitación por 5 minutos, al término de este tiempo, son adicionados bajo agitación constante 33.33 mmoles del precursor orgánico (Tabla 1) y 0.5 mL de NH_4OH , el sistema es colocado bajo reflujo por 12 h. El sólido resultante es recuperado por filtración y lavado con 2 porciones de etanol de 5 mL y secado en la estufa por 12 h a 75°C

Tabla 1. Precursores Orgánicos

Material	Estructura del Material	Precursor
MS-N		3-(aminopropil)trimetoxisilano
MS-N2		3-(diaminopropil)metildimetoxisilano
MS-N3		N^1 -(3-trimetoxisililpropil) dietilentriamina

Síntesis de magnetita

La síntesis de la magnetita, se realizó mediante técnicas de precipitación de acuerdo a la reacción 3.1, en una relación $2\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ [9,10]. En un matraz de 250 mL son disueltos en 200 mL de agua 5.27 g de FeSO_4 y 2.7 g de FeCl_3 bajo agitación constante, posteriormente se ajusta el pH a 10-11 con NH_4OH y el sistema es colocado a reflujo por 24h, al término de este tiempo, es recuperada la magnetita por filtración y secada a 75°C por 12 h.



Modificación de las sílices mesoporosas modificadas con grupos amino con magnetita.

La obtención de la sílices modificadas con magnetita, se realizó suspendiendo 10 g de la sílica modificada con grupos amino (MS-N, MS-N₂ o MS-N₃) en 100 mL de agua en un matraz de 250 mL y se adicionan 1.5 g de Fe₃O₄, el sistema es colocado a reflujo por 24 h y el sólido rojizo es recuperado por filtración y lavado con 2 porciones de 5 mL de etanol y secado a 75°C por 12 h.

Caracterización de los Materiales

La caracterización físico-química de los materiales se llevó a cabo mediante técnicas como FTIR, MEB-EDS y RMN CPMAS de ²⁹Si y ¹³C.

Estudios de Adsorción de Au(III).

La evaluación de la capacidad de adsorción de oro (III) fue realizada mediante la determinación de las cinéticas de adsorción en intervalos de 10 minutos por 1 hora con soluciones estándares de [AuCl₄]⁻ a diferentes concentraciones (15-365ppm). Se colocaron 0.1 g del material con 10 mL de una solución de Au(III) a evaluar y se determinó a los tiempos antes mencionados la concentración residual de plata en la disolución mediante espectrometría de absorción atómica.

La capacidad de adsorción de la plata fue determinada mediante la ecuación 1, en donde q_t es la carga al tiempo t, C_o y C_t, son las concentraciones de plata en la disolución iniciales y al tiempo t en mgL⁻¹, V el volumen de muestra utilizada (L) y m la masa de material utilizado en g.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{m} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Resultados y Discusión

Síntesis y Caracterización de la MS-N_x y MS-N_x-Fe

La Figura 1, muestra la caracterización por FTIR de las sílices modificadas con los diversos grupos amino evaluados, así como los materiales modificados con magnetita. La presencia de la materia orgánica se observa en el rango de los 3000-2500 cm⁻¹ y de 1600-1200cm⁻¹, en todos los casos para las muestras modificadas con la magnetita, se observa un desplazamiento de la vibración de δ C-N que sugiere la interacción N→Fe en los materiales. La Caracterización por resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN CPMAS ¹³C) en estado sólido de las sílices amino funcionalizadas, se muestra en la Figura 2, la señal Si-C en las muestras se observó a 9.12, -2.94 y 8.39 ppm para la MS-N, MS-N₂ y MS-N₃ respectivamente. La caracterización por RMN CPMAS ²⁹Si, se muestra en la Figura 3, en todos los casos, se observan los grupos T del Si-C de las muestras modificadas a -67.58, -19.97 y -67.28 ppm para la MS-N, MS-N₂ y MS-N₃ respectivamente, todos los materiales mostraron la presencia de grupos Q² (-101 ppm) y Q⁴ (-110 a -111 ppm) lo que indica una red de sílice hidratada.

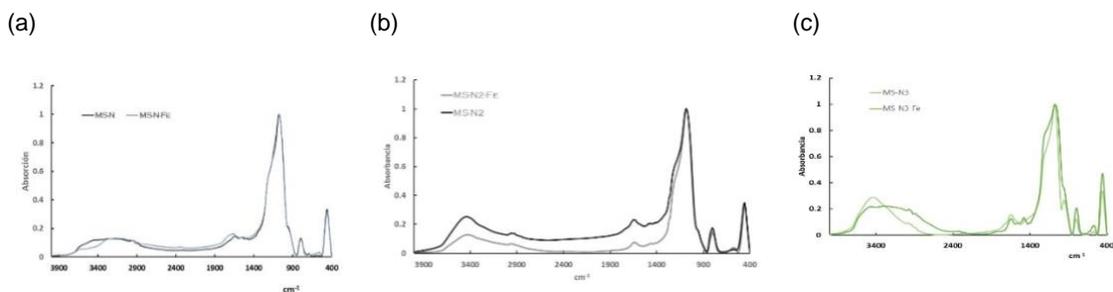


Figura 1. Espectros comparativos de FTIR (a) MS-N y MS-N-Fe; (b) MS-N₂ y MS-N₂-Fe y (c) MS-N₃ y MS-N₃-Fe

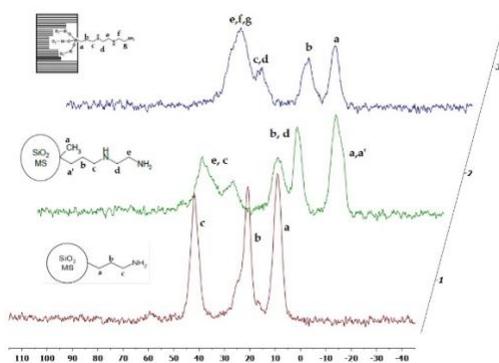


Figura 2. RMN CP-MAS ¹³C de: MS-N, MS-N₂ y MS-N₃

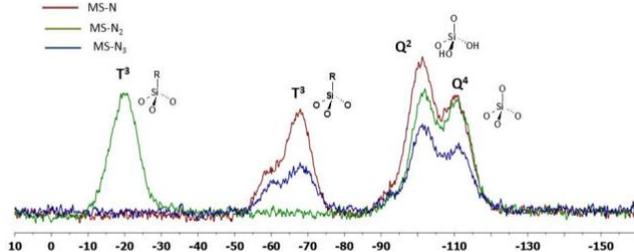


Figura 3. RMN CP-MAS ²⁹Si de: MS-N, MS-N₂ y MS-N₃

La MEB-EDS de los materiales modificados con magnetita, se muestran en la Figura 4, en donde se puede observar una distribución del hierro no totalmente homogénea en el material y asociada a la sílica

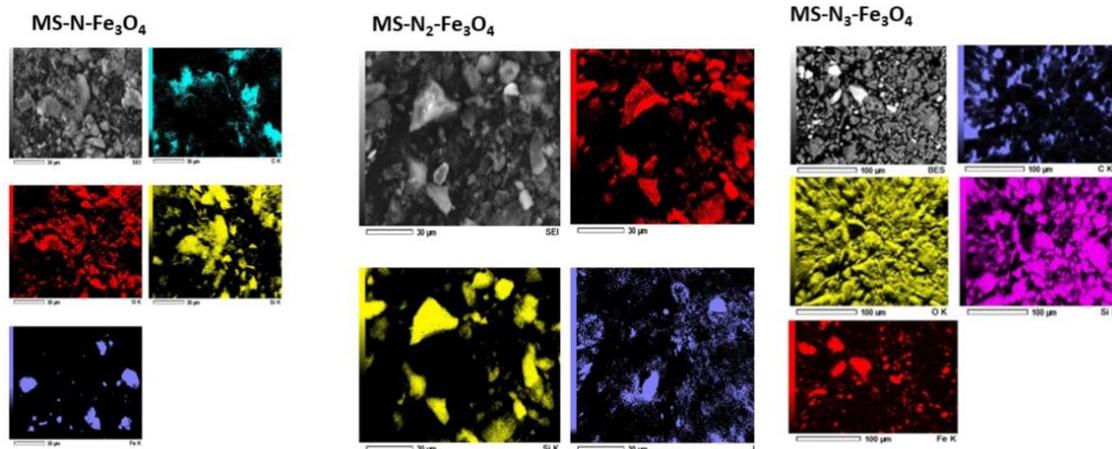


Figura 4. MEB-EDS de los materiales modificados con magnetita: MS-N, MS-N₂ y MS-N₃

Estudios de Adsorción de Au(III)

La Figura 5, muestra las isotermas de adsorción de Au(III) en un rango de concentración de 50 a 500mgL⁻¹, para los materiales evaluados modificados con 1, 2 y tres grupos aminos, no se observó diferencia significativa en su capacidad de adsorción, en todos los casos se observó una remoción cuantitativa arriba del 90% (Figura 6), así como el equilibrio de la adsorción a partir de los 20 minutos.

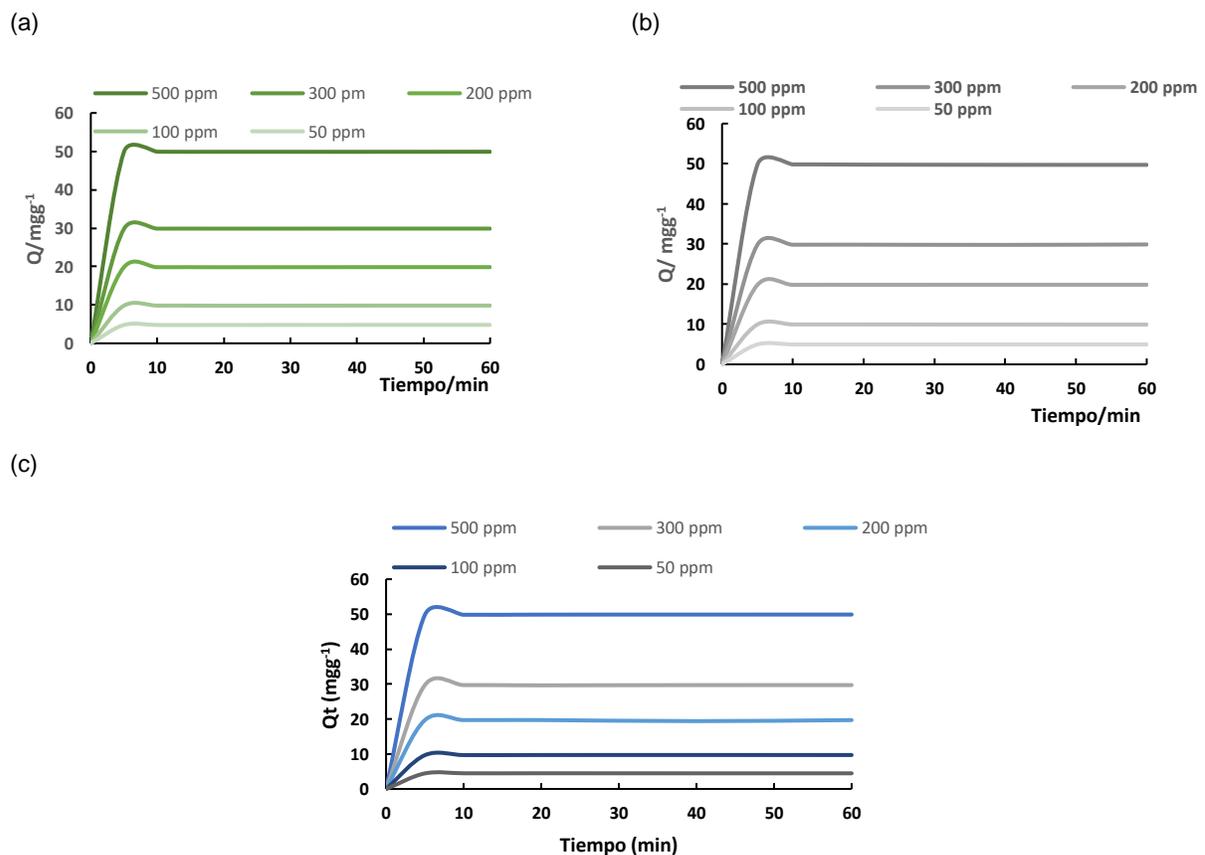


Figura 5. Isotermas de Adsorción de Au(III) con (a) MS-N-Fe; (b) MS-N₂-Fe y (c) MS-N₃-Fe.

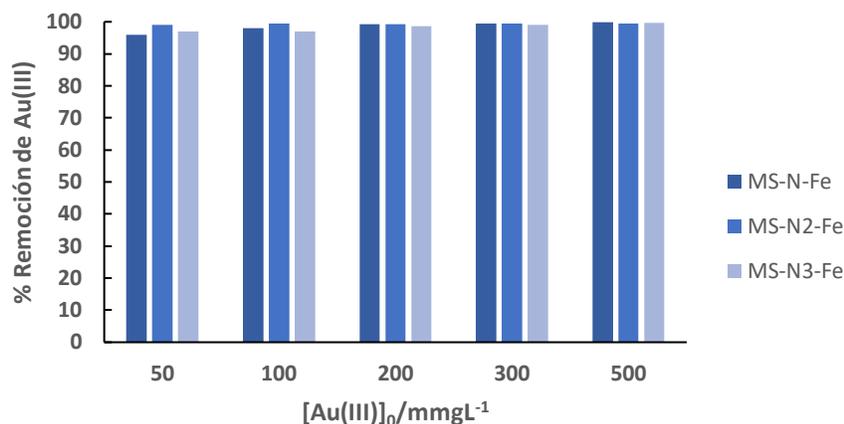


Figura 6. Capacidad de Adsorción de Au(III) con MS-N-Fe, MS-N₂-Fe y MS-N₃-Fe.

El modelo cinético de adsorción de segundo pseudo orden (PSO, Ecuación 2), contempla la evaluación del coeficiente R_w que es un parámetro que permite fácilmente identificar la tendencia al equilibrio del sistema y la viabilidad del proceso de adsorción. La ecuación 3 muestra la definición de dicho coeficiente el cual es dependiente de la carga al equilibrio y la constante cinética del modelo PSO, así como de un tiempo de referencia suficientemente largo en el cual el sistema ya se encuentra en el equilibrio [15].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Ecuación 2}$$

$$R_w = \frac{1}{1 + Q_e K_2 t_{ref}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

Q_e , es la carga al equilibrio en mg g^{-1} , determinada a partir del modelo PSO y t_{ref} , es un tiempo de referencia suficientemente largo que se selecciona dependiendo de la cinética en estudio.

El parámetro R_w del sistema, definirá el equilibrio presente en el proceso de adsorción, de tal forma que si $R_w=1$, para una curva cinética lineal, donde la magnitud del $K_2 Q_e t_{ref} \ll 1$, implica que el proceso de adsorción no se lleva a cabo favorablemente, esto puede deberse a diversos factores como: 1) la K_2 es muy pequeña, lo que desfavorece el proceso de adsorción, 2) la Q_e es muy pequeña y 3) el t_{ref} es muy largo. Estos factores indican un proceso de adsorción no favorable y que el sistema llega pobremente al equilibrio. La curvatura de la curva de adsorción suele aumentar cuando la R_w disminuye y este es un indicativo de la aproximación del sistema al equilibrio y de la viabilidad del proceso de adsorción [15]. La Tabla 2 resume las características de las curvas de adsorción en función a la magnitud del R_w de un sistema y su aproximación al equilibrio, por lo que este parámetro nos permite evaluar fácilmente la viabilidad del proceso de adsorción que se estudie.

Tabla 2. Características de las curvas de adsorción para un sistema de PSO y la aproximación del factor del equilibrio R_w [15]

R_w	Tipo de curva cinética	Aproximación al equilibrio	Zona
1	Lineal	No se aproxima al equilibrio	0
$1 > R_w > 0.1$	Curvatura Leve	Aproxima al equilibrio	I
$0.1 > R_w > 0.01$	Amplia curvatura	Buena aproximación al equilibrio	II
$R_w < 0.01$	Seudo rectangular	Drásticamente aproximada al equilibrio	III

La Tabla 3, resume los parámetros cinéticos observados de los datos experimentales de cada sistema evaluado al modelo PSO, en todos los casos se observó un buen ajuste al modelo. El análisis de la R_w , mostró sistemas tendientes drásticamente al equilibrio, lo que indica que el proceso de adsorción de Au(III)

en los materiales MS-N_x-Fe es favorable, por otro lado la capacidad de adsorción que mostraron los materiales es cuantitativa (>90%; figura 6) y no se aprecia un claro efecto de la capacidad de adsorción del material con el número de grupos aminos en el mismo. Sin embargo la constante de velocidad K₂ del sistema si muestra una dependencia con el número de grupos aminos presentes en el material, se observa que para los materiales poliaminados con 2 y 3 grupos amino (MS-N₂-Fe y MS-N₃-Fe), la constante de velocidad tiende a disminuir con el aumento de la concentración inicial de oro el sistema, esta tendencia sugiere que el proceso de adsorción es gobernado tanto por la difusión externa como intra-particular, siendo esta última la que gobierna el proceso cinético a altas concentraciones. Para el caso del material mono aminado MS-N-Fe la constante de velocidad aumenta de concentraciones bajas a moderadas (50-200 mgL⁻¹) y disminuye de concentraciones moderadas a altas (200-500 mgL⁻¹), esta tendencia sugiere que la difusión intra-particular podría ser un factor más remarcable con el aumento de la concentración inicial del ión que en el caso de los materiales poliaminados. El parámetro K₂Q_e, que refleja la capacidad de trabajo del material y está relacionado con el t_{1/2} del sistema (t_{1/2}=1/K₂Q_e), esto implica que a mayor K₂Q_e, el sistema es más rápido cinéticamente o bien alcanza a menor tiempo el tiempo de vida media. En ese sentido a mayor K₂Q_e el sistema será más rápido; en ese sentido se observa claramente que los sistemas poli-aminados (MS-N₂-Fe y MS-N₃-Fe) son cinéticamente más rápidos el sistema Ms-N-Fe, esto posiblemente por la presencia de un mayor número de grupos amino que representan sitios activos.

Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo PSO y la aproximación del factor del equilibrio R_w [15]

MS-N-Fe							
[Au(III)]/ mgL ⁻¹	Qe ^{cal} /mgg ⁻¹	Qe ^{exp} / mgg ⁻¹	K ₂ / gmg ⁻¹ min ⁻¹	R _w	K ₂ Qe/ min ⁻¹	t _{1/2} /min	Observación al sistema
50	4.80	4.8	0.426	0.023	2.0471	0.488	Aproxima al equilibrio
100	9.83	9.8	1.045	0.005	10.272	0.0973	Drásticamente aproximada al equilibrio
200	19.84	19.8	25.401	9.91E-05	504	0.00197	Drásticamente aproximada al equilibrio
300	29.85	29.9	11.22	0.00015	335	0.00298	Drásticamente aproximada al equilibrio
500	50	49.8	20	4.99E-05	1000	0.001	Drásticamente aproximada al equilibrio
MS-N ₂ -Fe							
[Au(III)]/ mgL ⁻¹	Qe ^{cal} /mgg ⁻¹	Qe ^{exp} / mgg ⁻¹	K ₂ / gmg ⁻¹ min ⁻¹	R _w	K ₂ Qe/ min ⁻¹	t _{1/2} /min	Observación al sistema
50	4.962	4.95	9.228	0.0011	45.795	0.0218	Drásticamente aproximada al equilibrio
100	9.920	9.94	3.277	0.0015	32.516	0.0307	Drásticamente aproximada al equilibrio
200	19.841	19.8	12.7008	0.00019	252	0.00396	Drásticamente aproximada al equilibrio
300	29.850	29.8	1.8704	0.00089	55.833	0.0179	Drásticamente aproximada al equilibrio
500	49.751	49.8	1.347	0.00074	67	0.01492	Drásticamente aproximada al equilibrio
MS-N ₃ -Fe							

[Au(III)] ₀ / mgL ⁻¹	Qe ^{cal} /mgg ⁻¹	Qe ^{exp} / mgg ⁻¹	K ₂ / gmg ⁻¹ min ⁻¹	Rw	K ₂ Qe/ min ⁻¹	t _{1/2} /min	Observación al sistema
50	4.4742	4.48	20.8134	0.00053662	93.125	0.01074	Drásticamente aproximada al equilibrio
100	9.708	9.7	6.631	0.0007761	64.375	0.01553	Drásticamente aproximada al equilibrio
200	19.607	19.7	8.67	0.00029403	170	0.00588	Drásticamente aproximada al equilibrio
300	29.673	29.7	5.678	0.00029665	168.5	0.00593	Drásticamente aproximada al equilibrio
500	50	49.86	2	0.00049975	100	0.01	Drásticamente aproximada al equilibrio

Conclusión

Se sintetizó y caracterizó una serie de sílices mesoporosas amino-funcionalizadas y modificadas con magnetita, con 1, 2 y 3 grupos amino denominados MS-N-Fe, MS-N₂-Fe y MS-N₃-Fe respectivamente; la caracterización por FTIR, RMS CPMAS de ¹³C y ²⁹Si, garantizan la presencia del grupo funcional en cada material, mientras que la SEM-EDS muestra la presencia de la Fe₃O₄ en el material lo que lo potencializa a su uso en concentraciones magnéticas. Los tres materiales mostraron una capacidad de remoción de Au(III) cuantitativa por encima del 90% en un rango de concentración de 50-500 mgL⁻¹, los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden (PSO), mostrando en todos los casos sistemas tendientes drásticamente al equilibrio, lo que muestra un proceso de adsorción favorable, el análisis de los parámetros cinéticos del sistema muestra una mayor rapidez en la adsorción de Au(III) con el aumento del número de grupos amino presentes en el material, lo que sugiere que los grupos amino son sitios activos para el proceso de adsorción.

Bibliografía/Referencias

- [1] Yao Ma, Changyu Mao, Xiaodong Du, Chunsheng Xie, Jiangmin Zhou, Xueqin Tao, Zhi Dang, Guining Lu, "Insight into the application of magnetic molecularly imprinted polymers in soil-washing effluent: Selective removal of 4,4'-dibromodiphenyl ether, high adaptivity of material and efficient recovery of eluent" *Chemosphere* (2023) 334: 138990. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138990>.
- [2] Yuwei Hua, Donghui Xu, Zhongxiao Liu, Jie Zhou, Jiatong Han, Zhihao Lin, Dan Xu, Ge Chen, Xiaodong Huang, Jing Chen, Jun Lv, Guangyang Liu, "Effective adsorption and removal of malachite green and Pb²⁺ from aqueous samples and fruit juices by pollen-inspired magnetic hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads" *Journal of Cleaner Production*, (2023) 411: 137233. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137233>.
- [3] Sulieman Ibraheem Shelash Al-Hawary, Azhar Kamel, Sherzod Shukhratovich Abdullaev, A.K. Kareem, Khalid A. Alkhuzai, Rosario Mireya Romero-Parra, Alireza Hossein Amini, Taif Alawsi, Munther Abosooda, Mohsen Dejaverdi, "Optimization of ultrasound-assisted removal of crystal violet dye, Cu(II), and Cd(II) ions by magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles using central composite design" *Alexandria Engineering Journal* (2023), 74: 737-749. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.05.066>.
- [4] Huan Zhang, Xin Fan, Xiangyu Liu, Qingdong He, Wenting Zhao, Lei Han, Jingjing Cui, Fang Guo, Wenbo Wang, "Green and cost-efficient functionalized clay adsorbent enables one-step ultraefficient removal of Pb(II) at very low and high concentrations" *Applied Clay Science* (2023), 238: 106934. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106934>.

- [5] Chaoké Bulin, "Adsorption mechanism and removal efficiency of magnetic graphene oxide-chitosan hybrid on aqueous Zn(II)" *International Journal of Biological Macromolecules* (2023) 241: 124588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124588>.
- [6] Behrad Barzegar, Seyed Jamaledin Peighambardoust, Hassan Aghdasinia, Rauf Foroutan, "Multi-characteristic optimization and modeling analysis of Cu²⁺ removal from wastewater using activated coke/MnFe₂O₄ magnetic composite" *Journal of Water Process Engineering*, (2023), 53: 103803. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103803>.
- [7] Gang Chen, Feiyin Ge, Yao Wang, Pei Liu, Shuai He, Hao Shi, Zhongbiao Tan, "Dissolved-selenium removal using magnetic nanoparticles: A state-of-the-art review" *Journal of Water Process Engineering*, (2023) 53: 103831. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103831>.
- [8] Huijin Li, Zhuodi Yuan, Shuang Ding, Jie Yuan, "Adsorption of lead ions by magnetic carbon: Comparison of magnetic carbon properties and modification methods" *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2023) 11(3): 110136. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110136>.
- [9] Jae H. Kwon, Lee D. Wilson, R. Sammynaiken "Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites" *Synthetic Metals* (2014) 197: 8-17
- [10] Jos J. M. Lenders, Guilia Mirabello, Nico A. J. Sommerdijk "Bioinspired magnetite synthesis via solid precursor phases" *Chem. Sci.* (2016) 7: 5624-5634
- [11] Jiyang Liu, Zheng Deng, Haojie Yu, Li Wang "Ferrocene-based metal-organic framework for highly efficient recovery of gold from WEEE" *Chemical Engineering Journal* (2021) 410: 128360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128360>.
- [12] Jiling Zhao, Chen Wang, Shixing Wang, Libo Zhang, Bing Zhang, "Selective recovery of Au(III) from wastewater by a recyclable magnetic Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles with mercaptothiadiazole: Interaction models and adsorption mechanisms" *Journal of Cleaner Production* (2019) 236: 117605. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117605>.
- [13] Syed S. "Silver recovery aqueous techniques from diverse source: hydrometallurgy in recycling" *Waste Management* (2016) 50: 234-256.
- [14] Elham Aghaei, Richard Diaz Alorro, Ashly N. Encila, Kyoungkeun Yoo "Magnetic adsorbents for the recovery of precious metals from leach solutions and wastewater" *Metals* (2017) 7: 529-560. DOI:10.3390/MET7120529
- [15] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Shang-Chieh Huang, Ruey-Shin Juang "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: Amini-review" *Chemical Engineering Journal* (2009) 151: 1-9.