
Presión de cubrimiento de N₂ y CO₂ sobre carbones activados. Comparación con propiedades energéticas de la superficie de los sólidos

L. Giraldo¹, J. C. Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. ²Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes

Pressió de cobriment de N₂ i CO₂ sobre carbons activats . Comparació amb propietats energètiques de la superfície dels sòlids

Spreading pressure N₂ and CO₂ on activated carbons. Comparison with energy properties of surface solids

Recibido: 21 de marzo de 2013; revisado: 27 de enero de 2014; aceptado: 28 de enero de 2014

RESUMEN

Se determina la presión de cubrimiento, π , para tres carbones activados obtenidos a partir de cuesco de palma africana por activación física con CO₂ a 900 °C para tiempos de activación entre 4 y 10 horas, a partir de isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C. Los carbones activados son sólidos microporosos con valores de área superficial entre 795 y 1280 m²g⁻¹ y de volúmenes de microporo entre 0,36 y 0,48 cm³g⁻¹.

Los resultados obtenidos para la presión de cubrimiento de los adsorbatos sobre los carbones activados se encuentran entre 60 y 139 mN m⁻¹ para el N₂ y entre 77 y 113 mN m⁻¹ para el CO₂.

Se determina la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, con resultados entre 96 y 130 Jg⁻¹, con el propósito de establecer su relación con la presión de cubrimiento. El carbón activado con los valores más altos de área superficial y de entalpía de inmersión presenta el menor valor para la presión de cubrimiento tanto de nitrógeno como de dióxido de carbono.

Palabras clave: carbones activados, isothermas de N₂ y de CO₂, presión de cubrimiento, entalpía de inmersión, energía característica de adsorción.

SUMMARY

The spreading pressure, π , for three activated carbons obtained from African palm stone by physical activation with CO₂ at 900 °C for activation times between 4 and 10 hours is determined, from N₂ at -196 °C and CO₂ at 0 °C adsorption isotherms. The activated carbons are microporous solids with surface area values between 795 and 1280 m²g⁻¹ and micropore volume between 0.36 and 0.48 cm³g⁻¹.

The results obtained for the adsorbates spreading pressure on the activated carbons are between 60 and 139 mN m⁻¹ for N₂ and between 77 and 113 mN m⁻¹ for CO₂.

The immersion enthalpy of the activated carbons in benzene is determined, with results between 96 and 130 Jg⁻¹, in order to establish its relationship with the spreading pressure. Activated carbon with higher values of surface area and immersion enthalpy has the lowest spreading pressure value both nitrogen and carbon dioxide.

Key words: activated carbons, N₂ and CO₂ isotherm, spreading pressure, immersion enthalpy, adsorption characteristic energy.

RESUM

Es determina la pressió de cobriment, π , per a tres carbons activats obtinguts a partir de pinyol de palma africana per activació física amb CO₂ a 900 °C per a temps d'activació entre 4 i 10 hores, a partir d'isotermes d'adsorció de N₂ a -196 °C i CO₂ a 0 °C. Els carbons activats són sòlids microporosos amb valors d'àrea superficial entre 795 i 1280 m²g⁻¹ i de volums de microporus entre 0,36 i 0,48 cm³g⁻¹.

Els resultats obtinguts per la pressió de cobriment dels adsorbats sobre els carbons activats es troben entre 60 i 139 mN m⁻¹ per al N₂ i entre 77 i 113 mN m⁻¹ per al CO₂. Es determina l'entalpia d'immersió dels carbons activats en benzè, amb resultats entre 96 i 130 Jg⁻¹, amb el propòsit d'establir la seva relació amb la pressió de cobriment. El carbó activat amb els valors més alts d'àrea superficial i d'entalpia d'immersió presenta el menor valor per a la pressió de cobriment tant de nitrogen com de diòxid de carboni.

Mots clau: carbons activats, isotermes de N₂ i de CO₂, pressió de cobriment, entalpia d'immersió, energia característica d'adsorció.

*Autor para la correspondencia:
jumoreno@uniandes.edu.co

INTRODUCTION

Los adsorbatos que más se utilizan en la caracterización de sólidos porosos son el N_2 y CO_2 que al ser adsorbidos en la superficie del sólido generan una cantidad de energía que se puede evaluar por diferentes modelos a partir de la determinación de isothermas o medir directamente por medio de técnicas calorimétricas ⁽¹⁾. En el proceso de adsorción sobre un sólido la cantidad adsorbida es una propiedad extensiva, que se puede expresar en relación al área superficial y se obtiene la concentración superficial de exceso, Γ :

$$\Gamma = \frac{n}{A} \quad (1)$$

donde n corresponde a las moles adsorbidas y A al área superficial del sólido ⁽¹⁾.

A partir de la isoterma que proporciona los valores de concentración superficial, Γ , y las presiones de equilibrio se puede obtener la presión de cubrimiento, π , que se define como:

$$\pi = \gamma^s - \gamma \quad (2)$$

Donde γ^s y γ corresponden a la tensión superficial del sólido limpio y del sólido con la sustancia adsorbida respectivamente; la presión de cubrimiento, π , es una variable intensiva que caracteriza la fase adsorbida a una concentración superficial de exceso dada ^(2,3).

Como se presenta un equilibrio entre la fase adsorbida y la fase gas, el potencial químico de las dos fases, μ_a y μ_g fase adsorbida y fase gas respectivamente, se iguala y así el cambio en el potencial químico de la fase adsorbida se expresa en función de la presión de cubrimiento ⁽⁴⁾ de la siguiente forma:

$$d\mu^a = -\frac{S^a}{n^a} dT + \frac{A}{n^a} d\pi \quad (3)$$

Para la fase gas, el potencial químico tiene una forma similar en función de la presión:

$$d\mu^g = -\frac{S^g}{n^g} dT + \frac{V^g}{n^g} dP \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones ⁽³⁾ y ⁽⁴⁾, se obtiene una relación entre la presión de recubrimiento y la presión en la fase gas ⁽⁵⁾

$$\frac{1}{\Gamma} d\pi = V_m^g dP \quad (5)$$

Donde $1/\Gamma$ es el recíproco de la concentración superficial de exceso y V_m^g es el volumen molar del gas. Si se presenta comportamiento ideal en la fase gaseosa, se puede integrar la expresión anterior y calcular la presión de cubrimiento, π ^(6,7).

$$\pi = RT \int_0^P \frac{\Gamma}{P} dP \quad (6)$$

La presión de cubrimiento se relaciona con la tensión superficial del sólido que en semejanza con lo que sucede en los líquidos tiende a minimizar el área superficial, así la tensión superficial se puede aplicar a la superficie de los sólidos y disminuye con la fisiorción.

Los procesos de mojado y cubrimiento se presentan con frecuencia en el estudio de superficies que generan trabajos que se realizan para varios sistemas en diferentes fases y se hace uso de técnicas de simulación para su entendimiento ⁽⁸⁻¹¹⁾. La interacción del adsorbato con la

superficie del sólido es importante en varios tipos de procesos entre los que se pueden mencionar la cromatografía ⁽¹²⁾, el cubrimiento de líquidos en sólidos ⁽¹³⁾, reducir la evaporación de agua ⁽¹⁴⁾ entre otros.

Las entalpías de inmersión de un sólido en diferentes líquidos normalmente son diferentes; ya que ésta no sólo está relacionada con al área superficial aprovechable por el líquido, sino por las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión ⁽¹⁵⁾.

La presión de cubrimiento se puede relacionar con las entalpías de inmersión ya que las dos propiedades representan interacciones del adsorbato con la superficie del sólido poroso, dichas propiedades se determinan por técnicas experimentales diferentes, que establecen cambios en la energía del sistema sólido-gas y sólido-líquido respectivamente. Así como la entalpía de inmersión es función del área superficial del sólido ^(16,17), la presión de cubrimiento, que se produce en la superficie del sólido debido a la adsorción del adsorbato, tiene relación con la interacción energética del sólido con la fase que lo rodea.

En este trabajo se determinan isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ y CO_2 a $0^\circ C$ para tres muestras de carbón activado obtenidas a partir de cuesco de palma africana por activación con CO_2 a diferentes tiempos; se obtiene a partir de los datos de adsorción la presión de cubrimiento para cada gas en los diferentes sólidos. Se determina la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno.

La presión de cubrimiento, para cada gas, se relaciona con los valores de área superficial y de entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno. El propósito de determinar la presión de cubrimiento para tres carbones activados con diferente porosidad es observar la variación de la interacción entre el adsorbato y la superficie del sólido en términos de fuerzas moleculares ejercidas sobre tales superficies y compararlas con efectos térmicos obtenidos al contacto de los sólidos con una fase líquida

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los carbones activados

El cuesco de palma africana se somete a un proceso de molienda y tamizado para obtener partículas con un tamaño entre 4 y 5 mm de diámetro, que se carbonizó en un horno horizontal, Carbolite, utilizando una celda de cuarzo con una capacidad aproximada de 150 gramos del precursor; la carbonización se realizó a $450^\circ C$, con un flujo de nitrógeno de 150 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, durante 1 hora.

El carbonizado se somete a activación con CO_2 a una temperatura de $900^\circ C$ ⁽¹⁸⁾, durante 4, 7 y 10 horas con el fin de obtener carbones activados con diferentes propiedades porosas; la velocidad de flujo del agente activante es de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La denominación de los carbones activados obtenidos es: CAP, carbón activado de palma, seguido por el tiempo de activación.

Determinación de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2

Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ y CO_2 a $0^\circ C$ de los carbones activados se determinan en un equipo semiautomático Autosorb 3B; después de desgasificar las muestras a $150^\circ C$ durante 3 horas. Las áreas superficia-

les aparentes se calculan a partir del modelo BET y el volumen de microporo por el modelo DR, tomando los datos de adsorción de la isoterma de N₂

Determinación de la entalpía de inmersión.

Para determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable⁽¹⁹⁾. Se colocan en la celda alrededor de 10 mL de benceno, que se ha mantenido en un termostato a 25 °C; se pesa una muestra, de cada carbón activado, del orden de 50 a 100 mg y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampollita de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 25 °C, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos, se procede a realizar el rompimiento de la ampollita de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los valores del área superficial, determinada por el modelo de BET, el volumen de microporo y la energía característica de adsorción determinados por el modelo de Dubinin-Radushkevich, para los carbones activados.

Tabla 1. Características físicas de los carbones activados

Carbón activado	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	Energía Característica (kJ mol ⁻¹)
CAP4	795	0,36	17,5
CAP7	1050	0,43	16,2
CAP10	1280	0,48	11,7

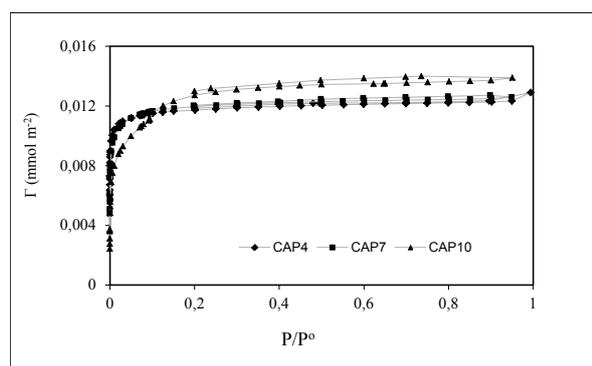


Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C sobre los carbones activados

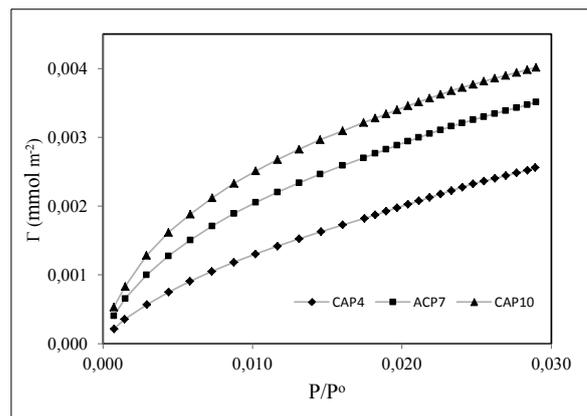


Figura 2. Isoterma de adsorción de CO₂ a 0 °C sobre los carbones activados

Al presentar los resultados de adsorción por medio de la concentración superficial de exceso, se observa que para la adsorción de N₂ se presenta una coincidencia para los carbones activados ACP4 Y ACP7, ya que las moles adsorbidas de nitrógeno en relación al área superficial son similares en tanto que para el carbón activado a mayor tiempo cambia el valor del volumen de microporo y hace que la representación sea diferente, indicando la influencia de una mayor microporosidad en la adsorción^(21, 22)

En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂, que se obtienen para presiones relativas menores, con respecto al N₂, en las que se determinan los volúmenes de microporos estrechos, se observa que las cantidades superficiales de exceso también son menores y se muestra la separación entre las curvas de los carbones activados que se estudian marcando su diferencia, lo que no se observa para las isotermas de nitrógeno⁽²³⁾. La muestra ACP10 presenta un codo más amplio en la isoterma que indica una mayor distribución de poro. A partir de los puntos experimentales de la isoterma se puede encontrar la relación entre Γ/P en función de la presión que se presenta en las Figuras 3 y 4 para la adsorción de N₂ y CO₂ respectivamente.

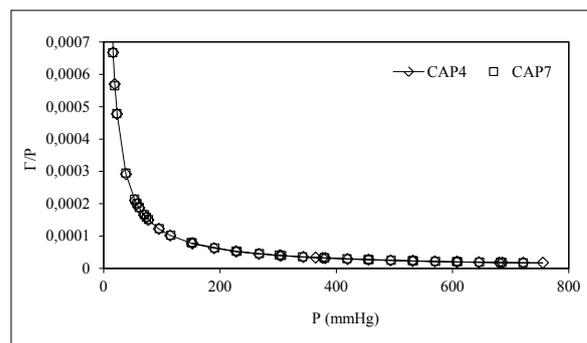


Figura 3. Relación Γ/P en función de la presión para la adsorción de N₂

Las curvas que se obtienen cuando se realiza la relación de Γ/P en función de la presión para los tres carbones activados tienen la misma tendencia, los valores de la relación concentración superficial sobre presión tiende a cero para las presiones mayores, tal como se observa en la Figura 3, para los puntos provenientes de los datos experimentales, este comportamiento es comparable con

el que presenta Domingo-García ⁽²⁴⁾ para la adsorción de n-alkanos sobre grafito y negro de carbón.

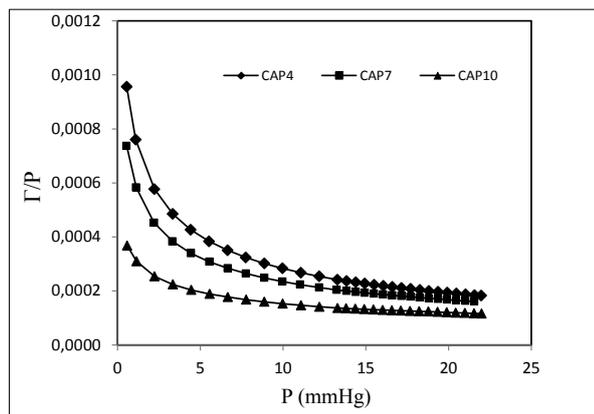


Figura 4. Relación Γ/P en función de la presión para la adsorción de CO_2

De nuevo se observa que las curvas de Γ/P en función de la presión para la adsorción de CO_2 , marcan diferencias para los tres carbones activados, aunque la forma es similar a la que se obtiene para la adsorción del nitrógeno, para el carbón activado CAP10 se presenta la curva con los menores valores de la relación Γ/P a medida que aumenta la presión.

De la integración de las curvas anteriores se calculan los valores de la presión de cubrimiento, π , a diferentes valores de presión. En las Figuras 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos para los valores de la presión de cubrimiento a diferentes presiones y se muestra que la presión de cubrimiento es diferente para cada uno de los adsorbatos.

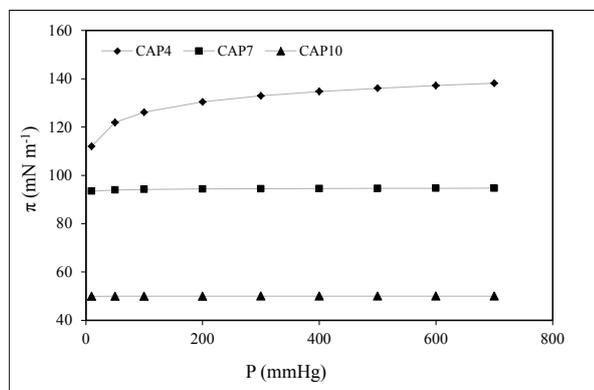


Figura 5. Presión de cubrimiento, π , en función de la presión para la adsorción de N_2

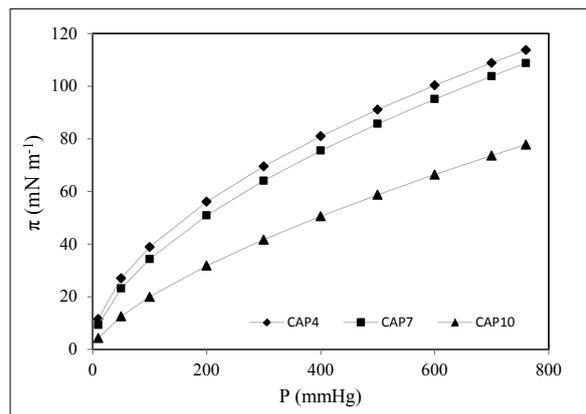


Figura 6. Presión de cubrimiento, π , en función de la presión para la adsorción de CO_2

En la Figura 5 se presentan las curvas de la presión de cubrimiento, π , en función de la presión para los carbones activados cuando se adsorbe N_2 , se observa que a medida que aumenta la presión los valores de π aumentan siguiendo una tendencia logarítmica, con valores para la presión de 1 atmósfera entre 60,3 y 138,6 mN m^{-1} . La Figura 6 muestra los resultados de la presión de cubrimiento cuando se adsorbe CO_2 sobre los carbones activados, las curvas presentan valores de π más cercanos cuya diferencia se aprecia con la escala de la gráfica que se ha escogido; los valores más bajos de la presión de cubrimiento se observan para el carbón activado CAP10, que es el que presenta un valor de área superficial mayor, los valores de π para la adsorción de CO_2 sobre los carbones se encuentran, para la presión de 1 atmósfera, entre 77,8 y 113,7 mN m^{-1} .

Conociendo las entalpías de inmersión se pueden evaluar características texturales y algunos parámetros asociados a la química superficial del sólido. En la evaluación de la estructura porosa se emplean líquidos de naturaleza no polar, como el benceno. Para los carbones activados se determina la entalpía de inmersión en benceno que manifiesta la interacción superficial de carácter no específico y que para carbones activados microporosos es directamente proporcional al área superficial del sólido carbonoso. Los valores para las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno están entre 96 y 130 Jg^{-1} . En la Figura 7 se presentan los termogramas obtenidos en la inmersión de los carbones activados en benceno.

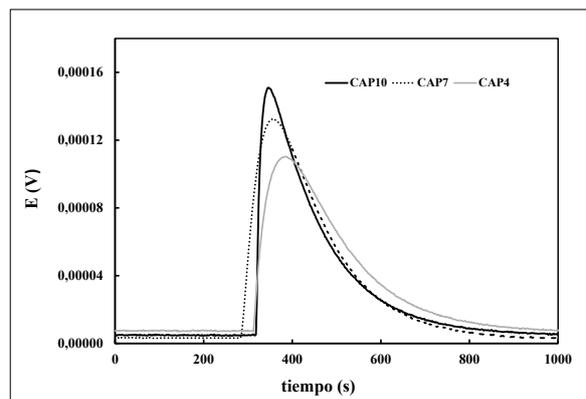


Figura 7. Termogramas de la inmersión de los carbones activados en benceno

La presión de cubrimiento, π , se determina en fase gas teniendo como molécula que interactúa con el sólido el nitrógeno o el dióxido de carbono y la entalpía de inmersión en benceno corresponde a una interacción con el sólido en fase líquida. Tanto la presión de cubrimiento como la entalpía de inmersión caracterizan el sólido en condiciones específicas de temperatura, presión y la molécula de interacción y son indicativo de la interacción energética que tiene lugar en el proceso de adsorción y los factores que la favorecen. En las Figuras 8 y 9 se relacionan los valores de la presión de cubrimiento para los dos gases con el área superficial y con las entalpías de inmersión en benceno.

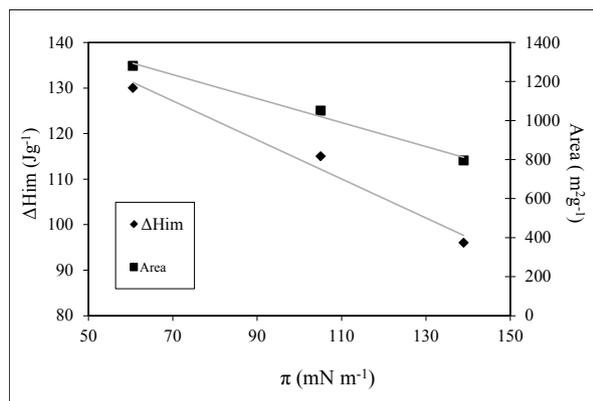


Figura 8. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, el área superficial y la presión de cubrimiento para el N_2

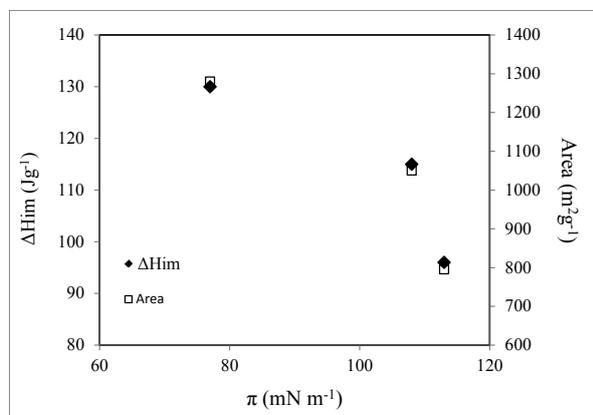


Figura 9. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, el área superficial y la presión de cubrimiento para el CO_2

Se observa que para el carbón activado con los valores más altos de área superficial y de entalpía de inmersión se presenta el menor valor para la presión de cubrimiento; las dos relaciones siguen tendencias lineales similares para el caso de la adsorción de N_2 , en tanto que para la adsorción del CO_2 sigue un comportamiento polinomial. Como la presión de cubrimiento, π , es la diferencia entre la tensión superficial del sólido limpio y cuando está adsorbido, una mayor adsorción corresponderá a un valor menor de π y por tanto la entalpía de inmersión en benceno que refleja la interacción energética con la superficie del sólido será mayor cuando la presión de cubrimiento sea menor. Resultados similares en cuanto a la tendencia entre área superficial y presión de cubrimiento son obtenidos por

Kimura ⁽²⁵⁾ que estudia la energía libre superficial de sílice modificada por cromatografía de gas inversa.

La comparación entre la entalpía de inmersión del sólido en el solvente apolar y la presión de cubrimiento resulta interesante porque indica como la presencia del adsorbato en la superficie del sólido genera un efecto energético y hace que la tensión superficial del sólido sea menor.

CONCLUSIONES

Para los carbones activados obtenidos por activación física con valores de área superficial entre 795 y 1280 m²g⁻¹ y volumen de microporo con valores entre 0,36 y 0,48 cm³g⁻¹ respectivamente; se estudia la adsorción de N_2 y CO_2 .

A partir de las isotermas de adsorción expresadas como concentración superficial de exceso, Γ , en función de la presión relativa se obtienen los valores de la presión de cubrimiento para los carbones activados con valores que se encuentran entre 60,3 y 138,6 mN m⁻¹ para la adsorción de N_2 y entre 77,8 y 113,7 mN m⁻¹ para la adsorción de CO_2 .

Se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno con valores entre 96 y 130 Jg⁻¹.

Las relaciones entre el área superficial y la entalpía de inmersión con respecto a la presión de cubrimiento muestran una tendencia lineal inversamente proporcional que indica que la adsorción de los adsorbatos sobre los carbones activados genera energía al ocupar la superficie que disminuye la tensión en la superficie del sólido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido los departamentos de Química de ambas Universidades. Un agradecimiento especial a la Facultad de Ciencias y a la Vice-rectoría de Investigaciones de la Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia) por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación y al proyecto de la Dirección de Investigación de la DIB 16021 de la Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá).

BIBLIOTECA

1. Levine, I. Físicoquímica. 5 ed. McGraw-Hill, Madrid. 2004
2. Roque-Malherbe, R. Adsorción física de gases. Enpes, La Habana. 1987
3. Adamson, A.W.; Gast, A.P. Physical Chemistry of surface. 6 ed. John Wiley & sons, New Cork.1997
4. Shaw, D. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterwoeth, London. 1970.
5. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. Academic Press., San Diego. 1999
6. Busscher, H.J.; Kip, G.A.M.; Van Silfhout, A.; Arends, J. Spreading Pressures of Water and n-Propanol on Polymer Surfaces. *J. Colloid and Interf. Sci.*, **114**, 308-313 (1986)

-
7. Rezaei-Gomari, K.A.; Denoyel, R.; Hamouda, A.A. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C18 acids). *J. Colloid and Interface Science*, **297**, 470-479 (2006)
 8. S. Nag, T. Dutta, S. Tarafdar. Spreading of fluids on solids under pressure: Slip and stick effects. *J. Colloid and Interface Science*, **356**, 293-297 (2011)
 9. (9) Pham, D.T.; Hirasaki, G. J. Wettability/spreading of alkanes at the water-gas interface at elevated temperatures and pressures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **20**, 239-246 (1998)
 10. (10) Wasan, D.; Nikolov, A.; Kondiparty, K. The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16**, 344-349 (2011)
 - 11.
 12. Tondeur, D.; Yu, F.; Bonnot, K.; Luo, L. *J. Colloid and Interface Science*, **293**, 342-352 (2006)
 13. Yamamoto, S.; Okada, T.; Abe, M.; Yoshimoto, N. Peak spreading in linear gradient elution chromatography with a thin monolithic disk. *Journal of Chromatography A.*, **1218**, 2460-2466 (2011)
 14. Gu, Y.; Li, D. A model for a liquid drop spreading on a solid surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **142**, 243-256 (1998)
 15. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces*, **187-188**, 151-165 (2001)
 16. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35**, 1097-1100 (1997)
 17. Dragoi, B.; Rakic, V.; Dumitriu, E.; Auroux, A. Adsorption of organic pollutants over microporous solids investigated by microcalorimetry techniques. *J Therm Anal Calorim.*, **99**, 733-740 (2010)
 18. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Activated carbon from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, **30**, 1111-1118 (1992)
 19. Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Evaluación de la señal calorimétrica en una unidad de conducción de calor, como herramienta en la caracterización de carbones activados. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*, **68**, 33-37 (2011)
 20. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **89**, 589-594 (2007)
 21. Rachel V. R. A. Rios, Joaquín Silvestre-Albero, Antonio Sepúlveda-Escribano, Miguel Molina-Sabio, and Francisco Rodríguez-Reinoso. Kinetic Restrictions in the Characterization of Narrow Microporosity in Carbon Materials. *J. Phys. Chem. Letters A.*, **111**, 3803-3805 (2007)
 22. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Spreading Pressure in Activated Carbons with Different Surface Properties and its Relation with the Immersion Enthalpy. *International Review of Chemical Engineering (IRECHE)*, **3**, 668-673 (2011)
 23. Sing, K. S. W. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces*, **38**, 113-124 (1999)
 24. Domingo-García, M.; López-Garzón, F.J.; López-Garzón, R.; Moreno-Castilla, C. Gas chromatographic determination of adsorption isotherms, spreading pressures, london force interactions and equations of state for n-alkanes on graphite and carbon blacks. *Journal of Chromatography*. **324**, 19-28 (1985)
 25. Kimura, M.; Kataoka, S.; Tsutsumi, K. A study on the surface free energy of modified silica fillers and poly (ethylene terephthalate) fibers by inverse gas chromatography. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 448-454 (2000)