

COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS EM POROS CILÍNDRICOS COM PAREDES LISAS

Pinto, Leonel T.⁽¹⁾; Biscaia Jr., Evaristo C.⁽²⁾

RESUMO - O movimento difusivo de um fluido no interior de poros cilíndricos depende de vários parâmetros estruturais. Para o estudo desta dependência são propostos dois modelos, um teórico e outro computacional, ambos apoiados na teoria cinética dos gases. São estudados poros isolados e associações de dois poros com diferentes diâmetros. O coeficiente de difusão efetivo é calculado para poros com diversos diâmetros e para dois tipos de associações. Os resultados mostram que a difusividade efetiva depende das características da estrutura e da direção do fluxo. As limitações dos modelos são discutidas.

INTRODUÇÃO

O movimento difusivo de um fluido no interior de um sólido poroso tem sido estudado por muitos pesquisadores, em razão da sua importância para os processos que envolvem reações gás-sólido, sejam ou não catalíticas (Brenner e Gaydos, 1977; Evans et al., 1980; Burganos e Sotirchos, 1988 e 1989 a,b; Melkote e Jensen, 1989). Estes trabalhos estão apoiados no entendimento de que existe uma importante relação de dependência entre as propriedades de transporte e os detalhes geométricos do meio. Uma abordagem comum nestes estudos é a utilização do movimento browniano no interior de estruturas porosas simuladas em computador. Os problemas que têm sido enfrentados são de duas espécies; a construção da própria estrutura porosa e a simulação do movimento difusivo na fase fluida. Para o primeiro existem muitos modelos, normalmente utilizando uma geração randômica de poros cilíndricos com acidentes irregulares e uma dada distribuição de probabilidade dos seus diâmetros. Para o segundo, várias soluções estão baseadas em estruturas reticulares e no movimento browniano. Tem recebido muita ênfase na última década a modelagem estatística destes sistemas, normalmente usando estruturas em rede (reticulares, Bhete, etc) ou formando mosaicos com diversos tipos de poliedros (cubo, voronoi, etc). Sahimi, Gavalas e Tsotsis (1990) elaboraram uma extensa revisão sobre o assunto, descrevendo os modelos contínuos e estatísticos usados.

O objetivo desta linha de trabalhos tem sido o estudo da influência dos principais parâmetros estruturais, tais como porosidade, distribuição dos diâmetros dos poros, rugosidade e tortuosidade, nos mecanismos de transporte. Com relação à primeira, Melkote e Jensen (1989) discutem os valores da difusividade efetiva em poros tridimensionais retangulares a partir da porosidade acessível do meio. A metodologia está

(1) Departamento de Engenharia Química, UFSC

(2) Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ

apoiada no movimento browniano e na Teoria Cinética dos Gases. Diversos modelos de estrutura estão baseados na distribuição randômica de poros capilares, com vários números de coordenação (Burganos e Sotirchos, 1988 e 1989a,b). É abordado o regime de difusão de Knudsen, onde são desprezados os choques entre as moléculas.

O número de fatores que influenciam as reações gás-sólido em meio poroso é muito elevado. Diversas questões ainda não foram abordadas ou o foram de modo incompleto. Um problema que tem sido deixado de lado é o fato de que o regime de difusão molecular é predominante nos macroporos. Esta consideração exige que se leve em conta os choques moleculares. Além disso, as estruturas porosas reais associam poros com diferentes diâmetros. Pode-se imaginar que nas associações de um macroporo com um microporo o regime de difusão passa de molecular para Knudsen. Este trabalho discute estas questões, procurando avaliar a influência de estreitamentos (associações macro-micro poros) e alargamentos (associações micro-macro poros) nos valores da difusividade efetiva. Com este objetivo serão usados poros cilíndricos com paredes lisas em cujo interior existem moléculas submetidas ao movimento browniano.

MODELO TEÓRICO

A utilização de uma abordagem simplificada da teoria cinética dos gases leva às expressões apresentadas no quadro 1, que servirão de base para este trabalho. As temperaturas e pressões envolvidas atendem a condição $\Delta\varepsilon \ll kT$ e garantem a sua aplicabilidade (Hirschfelder et al., 1954; Hill, 1960).

$n = \frac{\bar{p}}{k.T} \quad (1)$	$t_c = \frac{\bar{l}}{v} \quad (4)$
$\bar{v}^2 = \frac{3.k.T}{m} \quad (2)$	$\phi_T = \frac{\bar{p}}{\sqrt{2.\pi.m.k.T}} \quad (5)$
$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}.\pi.n.d^2} \quad (3)$	

QUADRO 1 - Expressões importantes da Teoria Cinética dos Gases

Serão considerados poros cilíndricos de paredes internas lisas, cujos cortes são mostrados na Figura 1, imersos no interior de uma fase fluida composta por um soluto (componente A) diluído em gás inerte. Para o caso (a), em que o poro é um cilindro de diâmetro constante, pode ser deduzida uma expressão teórica para o fluxo de moléculas no seu interior.

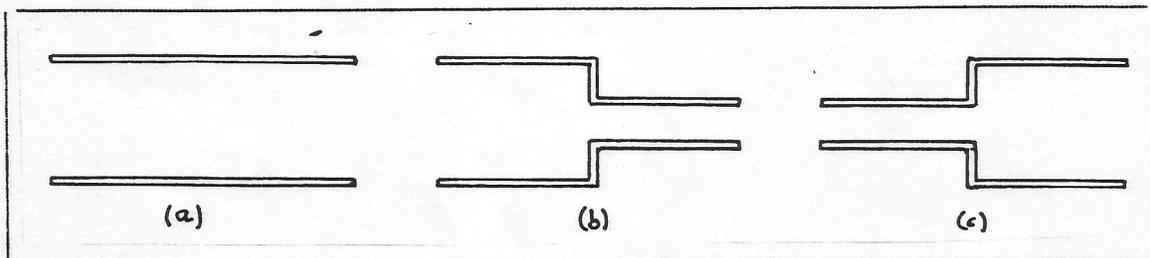


FIG.1 - CORTES DE POROS CILÍNDRICOS COM PAREDES LISAS. (a) diâmetro constante, (b)(c) associações macro-micro poros.

A partir de medidas macroscópicas da pressão e temperatura na fase fluida externa ao poro e do conhecimento da sua composição, é possível calcular a fração de moléculas do componente A existentes.

$$c = \frac{n_a}{n} \quad (6)$$

Sendo desconsiderada a existência de perfil radial de composição ao longo do poro, a variação da composição é função unicamente do eixo axial e $c = c(x)$. Assim, o número de choques de moléculas de A num plano imaginário perpendicular ao eixo axial, x , do poro, é

$$\phi_a(x) = \phi_T \cdot c(x) \cdot S(x) \quad (7)$$

onde $S(x)$ é a seção plana perpendicular ao eixo axial do poro, na coordenada x . O fluxo de moléculas de A através do poro é dado por:

$$F = -2 \cdot \bar{l} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left[\phi_a(x) \right] \quad (8)$$

que representa a dedução da Lei de Fick para o caso de gases ideais. Por outro lado, a formulação macroscópica desta lei é

$$F = -D_{AB} \cdot \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (9)$$

A comparação entre estas equações (8) e (9), aliada a consideração de um perfil de composição linear no interior do poro, leva a uma expressão teórica que permite o cálculo do coeficiente de difusão

$$D_{AB} = 2 \cdot \left[\frac{KT}{\pi} \right]^{3/2} \cdot \left[\frac{N_0}{\bar{M}} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{\bar{p} \cdot d^2} \quad (10)$$

Esta expressão é encontrada na literatura, normalmente escrita sob a forma (Hirschfelder et al., 1954; Skelland, 1974)

$$D_{AB} = b \cdot \frac{T^{3/2}}{P \cdot d^2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (11)$$

onde a constante b pode ser calculada de diversas maneiras, dependendo do modelo de teoria molecular dos gases considerada. A expressão (10) foi deduzida a partir de uma teoria cinética simplificada, onde foi considerada uma distribuição Maxwelliana de velocidades. Para d em Angstroms e P em atmosferas, (10) pode ser escrita como

$$D_{ef} = D_{AB} = 2,231 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{T^{3/2}}{P} \cdot \frac{1}{\bar{M}^{1/2} d^2} \quad (12)$$

Para os casos (b) e (c), em que são associados macroporos e microporos, o estreitamento ou alargamento é dado pelo fator f , de modo que $r_1 = r_2 \cdot f$.

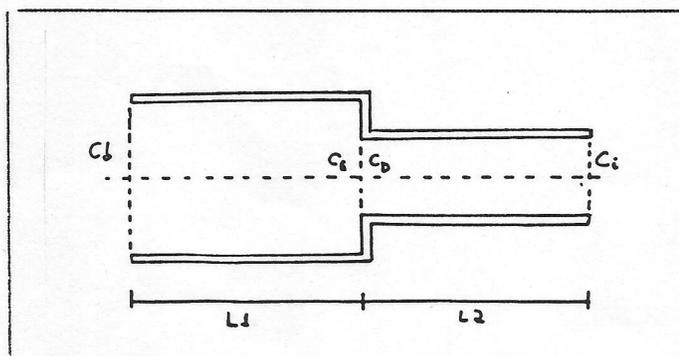


FIG. 2 - ASSOCIAÇÃO MACRO-MICRO PORO

considerando:

$$C_b = C_{bulk} = cte$$

$$C_i = 0$$

$$C_E = C_D$$

$$L_1 = L_2$$

obtem-se

$$D_{ef} = 4 \cdot D_{AB} \cdot \left(\frac{f}{1 + f^2} \right)^2 \quad (13)$$

onde $f \in (0, 1)$ para poros com estreitamento
 $f \in (1, \infty)$ para poros com alargamento

A consideração de que $L_1 = L_2$ foi usada para eliminar o efeito de comprimentos diferenciados entre os poros e destacar a influência da razão entre os seus raios. Nestas condições, pode-se observar que, quando $f \in (1; \infty)$, $D_{ef} \in (0; D_{AB})$.

MODELO COMPUTACIONAL

Existem duas abordagens possíveis para a modelagem matemática do movimento difusivo no interior de poros cilíndricos com paredes lisas, segundo se estuda o problema sob uma escala macroscópica ou microscópica. A forma mais conhecida é o modelo macroscópico baseado nos balanços de massa ao longo do poro. Neste modelo usa-se valores experimentais para a difusividade. A

outra possibilidade é um modelo estocástico, no qual o movimento das moléculas é simulado de acordo com a teoria cinética dos gases. Neste caso, o modelo permite obter-se o valor da difusividade efetiva em função dos parâmetros estruturais do meio.

Para o modelo usado neste trabalho as considerações básicas foram as seguintes:

1. não existe resistência à transferência de massa nas extremidades do poro;
2. as moléculas são representadas por esferas duras e os choques são perfeitamente elásticos;
3. o componente A está presente no fluido em baixa concentração, de modo que são desprezados os choques A-A e considerados apenas os choques A-B e A-parede do poro;
4. o intervalo de tempo entre dois choques da mesma molécula é constante e dado pela expressão (4);
5. os valores da velocidade molecular e da distância percorrida entre dois choques podem atender à uma distribuição uniforme ou a uma distribuição gaussiana.

O poro é representado por um cilindro aberto nas duas extremidades, com diâmetro e comprimento definidos em termos do livre caminho médio das moléculas, \bar{l} , conforme a Figura 3. O diâmetro foi escolhido de modo a favorecer o mecanismo de difusão molecular, em detrimento da difusão de Knudsen.

A extremidade da esquerda do poro foi bombardeada com moléculas à uma taxa constante e prefixada calculada pela eq.(5). Este procedimento considera a composição do 'bulk' nas imediações do poro como constante. A molécula que penetra no poro pode sair por qualquer uma de suas extremidades, levada unicamente pelo movimento aleatório que executa.

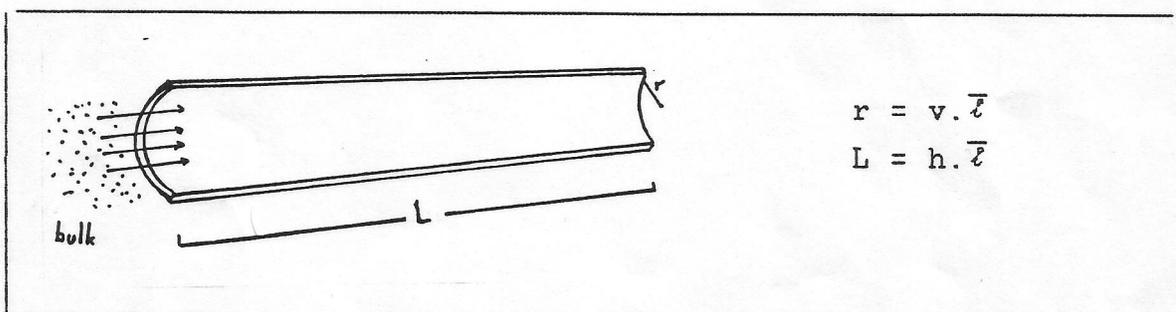


FIG. 3 - CORTE LONGITUDINAL DE PORO CILÍNDRICO USADO NA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

O movimento browniano executado pelas moléculas é simulado com o uso de três números randômicos, de modo que a nova posição da molécula após um salto de dimensão s é calculada por:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \pi \cdot \text{RANDOM1} \\ \beta &= 2 \cdot \pi \cdot \text{RANDOM2} \\ s &= \bar{l} \cdot \text{RANDOM3} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

onde $RANDON1$ e $RANDON2$ são gerados por uma subrotina de números randômicos igualmente distribuídos e variam entre (0,1). Por outro lado, $RANDON3$ pode pertencer à uma distribuição uniforme ou gaussiana (esta última procura reproduzir a distribuição maxwelliana usada no desenvolvimento teórico anterior). As novas coordenadas da molécula são:

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= X_0 + s \cdot \cos(\alpha) \\ Y_1 &= Y_0 + s \cdot \sin(\alpha) \cdot \sin(\beta) \\ Z_1 &= Z_0 + s \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\beta) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Deste modo fica eliminada a necessidade do uso de uma rede no interior do poro e a molécula pode se dirigir livremente para qualquer direção do espaço.

Os choques das moléculas com as paredes do poro são especulares, segundo o mostrado na Fig.6. Pelo desenho pode-se notar que, dependendo do ângulo de incidência, uma molécula pode realizar mais de um choque com a parede no mesmo salto.

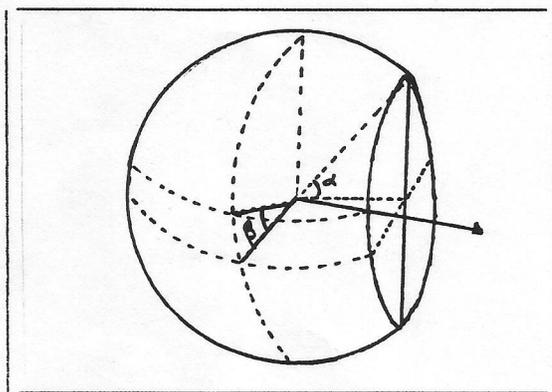


FIG. 4 - DETALHES DO SALTO MOLECULAR

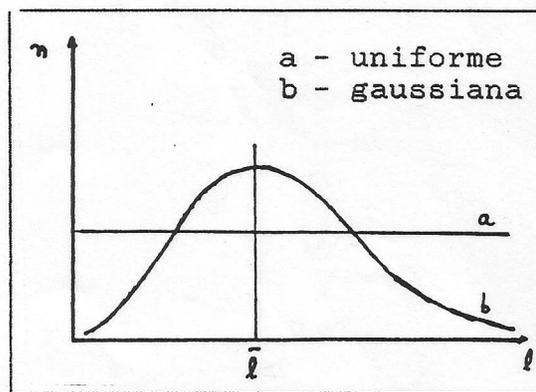


FIG.5 - DISTRIBUIÇÕES DE PROBABILIDADE PARA ℓ

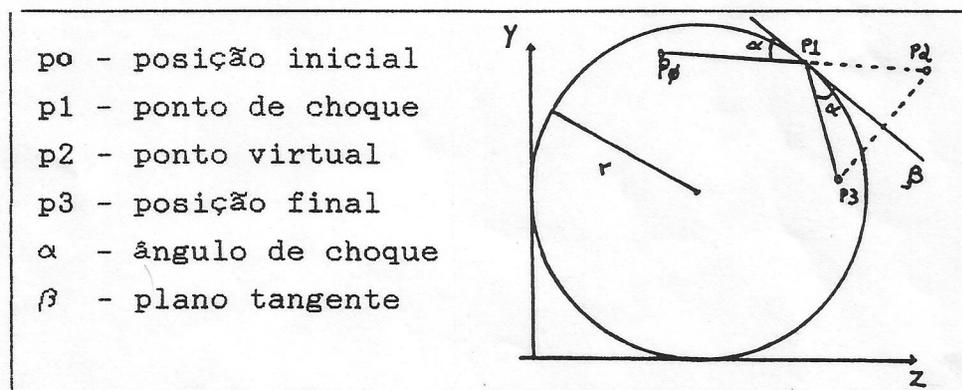


FIG. 6 - REFLEXÃO ESPECULAR NA PAREDE INTERNA DO PORO

- p_0 - posição inicial
- p_1 - ponto de choque
- p_2 - ponto virtual
- p_3 - posição final
- α - ângulo de choque
- β - plano tangente

SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

As primeiras simulações foram realizadas num computador PC-XT com o uso da tela gráfica de alta resolução, de modo a

possibilitar um acompanhamento visual da dinâmica do processo. A Fig.7 mostra a evolução da distribuição de moléculas no interior do poro e evidencia que o movimento difusivo nos gases ocorre como um resultado natural do movimento browniano. Os pontos mostrados na figura representam apenas as moléculas do componente A que estão se difundindo no interior do solvente.

O resultado de uma simulação na qual o poro foi bombardeado com 8.000 moléculas de A é mostrado na Fig.8. No final do processo estavam ativas 828 moléculas (moléculas em movimento no interior do poro). O tempo computacional gasto foi de 4.502 segundos.

Apesar da confusão aparente, as curvas mostradas na figura não se cruzam e evidenciam um comportamento qualitativo semelhante ao da difusão. No entanto, dado o pequeno número de moléculas geradas e o caráter altamente discreto do modelo, as curvas são muito irregulares. Isto é fácil de compreender quando consideramos que a aparente continuidade da matéria é originada pelo alto número de moléculas por unidade de volume (vide o número de Avogadro, N_0). Para solucionar o problema do tempo computacional consumido e aumentar o número de moléculas, é necessária a utilização de equipamento de maior porte. Neste trabalho foi usado o Convex-C210 da UFSC.

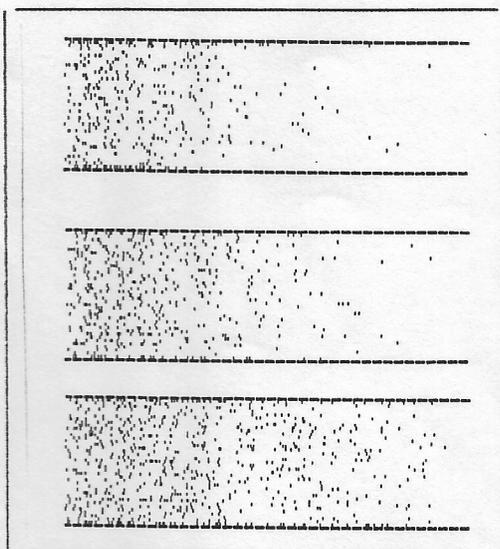


FIG. 7 - DIFUSÃO BROWNIANA DE A NO INTERIOR DO PORO

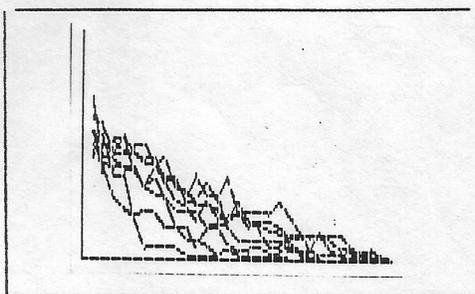


FIG. 8 - PERFIS DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO PORO

Os novos perfis obtidos após a geração de 1.200.000 moléculas são mostrados nas Fig. 9 e 10. No final do processo 59.606 estavam ativas e tinham sido executados 146 milhões de saltos randômicos. O tempo computacional consumido foi de 2.700 segundos. Uma comparação entre as Fig. 8 e 9 mostra que o caráter discreto do modelo foi reduzido pela geração de um maior número de moléculas.

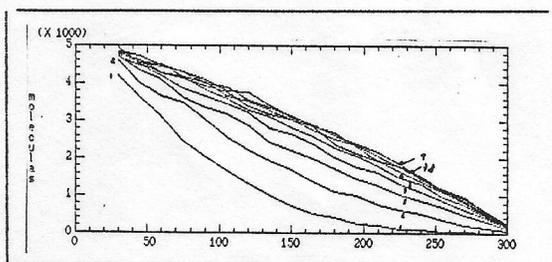


FIG. 9 - CONCENTRAÇÃO NO INTERIOR DO PORO PARA VÁRIOS TEMPOS (CONVEX-C210)

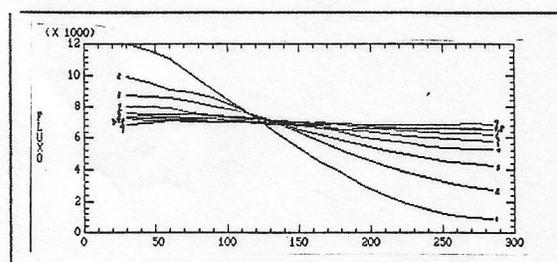


FIG. 10 - FLUXO DE MOLÉCULAS DE A NO INTERIOR DO PORO PARA VÁRIOS TEMPOS (CONVEX-C210)

RESULTADOS

Poros lisos com diâmetros constantes

O modelo computacional proposto neste trabalho foi testado para os sistemas físicos $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{-CO}_2$, nas condições apresentadas no quadro 2. Os resultados estão sintetizados nas Fig. 11 e 12.

As simulações realizadas mostram que os valores da difusividade efetiva são independentes das dimensões do poro e da composição 'bulk' do componente A. Por outro lado, o aumento do número de moléculas geradas tende a suavizar o perfil de composição no interior do poro. As características macroscópicas contínuas da natureza passam a ser melhor reproduzidas a medida que se aumenta simultaneamente o diâmetro dos poros e o tempo real da simulação.

Apesar do uso de uma teoria cinética dos gases simplificada e dos problemas encontrados para a reprodução das distribuições de probabilidade teóricas da velocidade das moléculas, os resultados são muito próximos dos valores experimentais encontrados na literatura. As curvas teóricas mostradas nas Fig. 11 e 12 foram calculadas com o uso da Eq.(12), na qual a massa molecular média das moléculas, \bar{M} , foi substituída por M_A , para se adequar à consideração de perfeita elasticidade dos choques. Na região de temperatura considerada por este estudo o comportamento de $\text{Def}=\text{Def}(T)$ é aproximadamente linear.

Os valores experimentais de D_{AB} encontrados na literatura são comparados com os resultados teóricos e computacionais no Quadro 3.

T	∈ [273,16; 373,16]	Kelvin
P	= 1	atm
v	∈ [1; 4]	
h	∈ [20; 200]	
t	= 1,4 × 10 ⁻⁵	seg
d	= 3,938 (CO ₂ -N ₂ O)	angstrom
	3,444 (H ₂ -CO ₂)	angstrom

QUADRO 2 - VALORES NUMÉRICOS DOS PARÂMETROS

sistema	temp.	literatura	teóricos equação 12	computacionais	
				1c	1d
CO ₂ - N ₂ O	273,16	0,096 a	0,0979	0,0939	0,0942
	313,16	0,130 b	0,1202	0,1196	0,1204
H ₂ - CO ₂	273,16	0,544 a	0,5874		0,5757
	393,16	0,616 a	0,6531		0,6197

QUADRO 3 - COMPARAÇÕES ENTRE OS VALORES DE DAB

a -Hirschfelder et al.; b -Reid et al. 1-valores de RANDON3 segundo uma distribuição (c) uniforme, (d) gaussiana

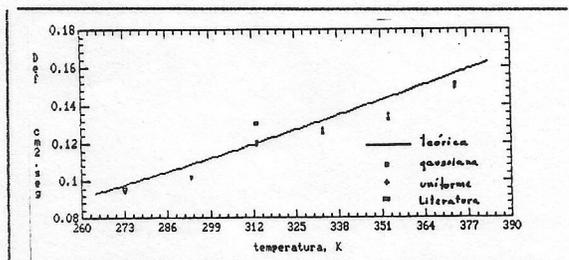


FIG. 11 - DIFUSIVIDADE EFETIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA CO₂-N₂O.

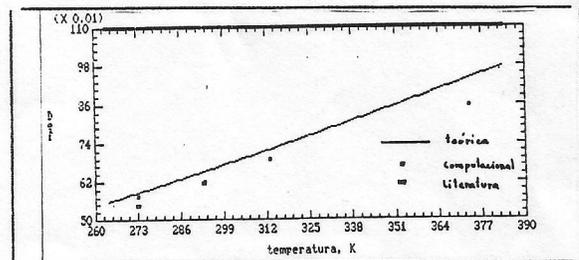


FIG. 12 - DIFUSIVIDADE EFETIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA H₂-CO₂.

Associações de poros com diferentes diâmetros

A aplicação desta metodologia às associações de poros com diâmetros diferenciados, conforme os cortes apresentados nas Figs. 1b,c e 2 produziu os resultados mostrados nas Figs. 13 e 14. As curvas teóricas foram calculadas pelo uso das Eqs.(12) e (13). As modificações nos valores das constantes do Quadro 2 e as considerações básicas são mostradas no Quadro 4.

T	= 273,16	Kelvin
v1	∈ [1,4]	
v2	= v1.ℓ	
L1 = L2	= 20	
ℓ	∈ (0,1]	Macroporo × Microporo
	[1,5]	Microporo × Macroporo

QUADRO 4 - VALORES DOS PARÂMETROS NOS POROS DUPLOS

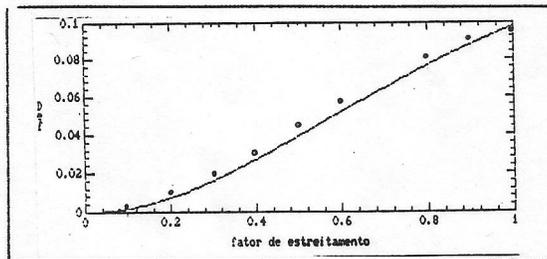


FIG. 13 - DIFUSIVIDADE EFETIVA ASSOCIAÇÕES MACRO x MICROPORO

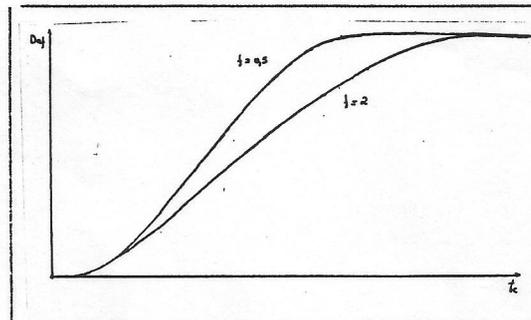


FIG. 14 - HISTERESE NA ETAPA DINÂMICA DO PROCESSO DIFUSIVO $f = 0,5$ (MACROPOROxMICROPORO), $f = 2,0$ (MICROPOROxMACROPORO)

Os resultados evidenciam que uma associação entre dois poros sempre age no sentido de reduzir o fluxo difusivo, efeito que se reflete nos valores da difusividade efetiva, D_{ef} . Por outro lado, um estudo da etapa dinâmica do processo mostrou que uma das causas da conhecida histerese nos processos de adsorção e desorção pode ser estrutural. A Figura 14 mostra que a evolução dos valores de D_{ef} ao longo do tempo depende da direção do fluxo difusivo com relação aos detalhes geométricos do poro.

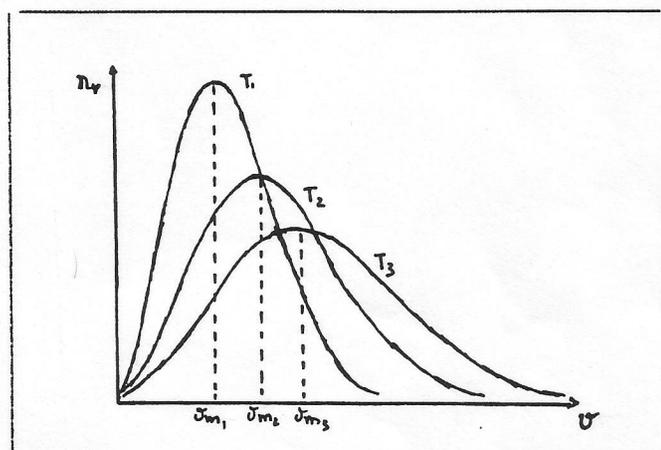


FIG. 15 - COMPORTAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DAS VELOCIDADES MOLECULARES COM A TEMPERATURA (POINTON, 1967)

Finalmente, as Figs. 11 e 12 mostram que os resultados das simulações computacionais divergem das curvas teóricas de modo diferente nas diversas temperaturas usadas. Isto evidencia que o modelo não pode reproduzir o comportamento da difusão em todas as

temperaturas, usando sempre as mesmas distribuições de probabilidade para a velocidade das moléculas. Como mostra a Fig. 15, esta distribuição é função da temperatura e precisa ser equacionada para que o modelo possa ser usado em temperaturas que se afastem muito das aqui consideradas.

CONCLUSÕES

Neste estudo foi proposto um modelo computacional apoiado no movimento browniano, para ser usado na investigação da influência dos parâmetros estruturais nos mecanismos de transporte no interior de meios porosos. A aplicação deste modelo em poros lisos isolados ou em associação permitiu as seguintes conclusões:

1. é possível a avaliação quantitativa das difusividades molecular e efetiva, D_{AB} e D_{ef} , por meio de simulações computacionais;

2. as dimensões dos poros lisos isolados não influenciam os valores de D_{ef} ;

3. na associação de poros com diferentes diâmetros o comportamento do coeficiente de difusão efetivo, D_{ef} , depende da direção de fluxo. Deste modo, a estrutura pode ser uma das causas da histerese nos processos que envolvem difusão, tais como a adsorção-desorção;

4. os resultados obtidos podem melhorar com a consideração de que a distribuição das velocidades moleculares é uma função da temperatura;

Finalmente, o modelo computacional proposto mostrou que pode ser muito útil para a investigação de outros parâmetros estruturais, tais como a rugosidade, nos processos que envolvem reações gás-sólido.

NOTAÇÃO

A, B	-	componentes da fase fluida gasosa (soluto e solvente);
C_b, C_i	-	conc. do componente A no bulk e na saída do poro;
C_E, C_D	-	conc. do componente A nas vizinhanças da união entre poros de diferentes diâmetros;
d	-	diâmetro característico das moléculas;
D_{AB}, D_{ef}	-	difusividade molecular e efetiva de A em B;
F	-	fluxo de massa por difusão de A no interior do poro;
f	-	razão entre os poros associados, $f = r_1/r_2$;
h	-	número de livres caminhos médios no eixo x do poro;
k	-	$= R/N_0$, constante de Boltzmann;
\bar{l}	-	livre caminho médio das moléculas de um gás;
L	-	comprimento do poro (Fig. 1 e 2);
m	-	massa de uma molécula;
\bar{M}	-	massa molecular média do gás;
n	-	número de moléculas por unidade de volume;
N_0	-	número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol;
p	-	pressão, em dinas por cm^2 ;
P	-	pressão em atmosferas;
r_1, r_2	-	raios dos poros associados, relacionados por $r_1 = r_2 \cdot f$;

$S(x)$ - seção do poro;
 s - dimensão do salto molecular;
 t - tempo;
 T - temperatura, Kelvin;
 t_c - tempo médio entre duas colisões de uma molécula;
 $\frac{v}{v^2}$ - número de livres caminhos médios no raio do poro;
 v - velocidade média quadrática das moléculas de um gás;
 x - coordenada longitudinal do poro;
 X, Y, Z - coordenadas das moléculas no interior do poro;

LETRAS GREGAS

ϕ_T - número total de choques numa superfície, por unidade de área e de tempo (fluxo total molecular);
 α, β - ângulos que definem a direção do salto molecular.

BIBLIOGRAFIA

- BRENNER, H.; GAYDOS, L.J. (1977) "The constrained Brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius, *J. Colloid Interf. Sci.*, 58(2), 312-356
- BURGANOS, V.N.; SOTIRCHOS, S.V. (1989), "Knudsen diffusion in parallel multi dimensional or randomly oriented capillary structures", *Chem. Engng. Sci.*, 44(11), 2451-2462
- BURGANOS, V.N.; SOTIRCHOS, S.V. (1989), "Effective diffusivities in cylindrical capillary-spherical-cavity pore structures", *Chem. Engng. Sci.*, 44(11), 2629-2637
- BURGANOS, V.N.; SOTIRCHOS, S.V. (1988), "Simulation of Knudsen diffusion in random networks of parallel pores", *Chem. Engng. Sci.*, 43(7), 1685-1694
- EVANS, J.W.; ABBASI, M.H.; SARIN, A. (1980) "A Monte Carlo simulation of the diffusion of gases in porous solids", *J. Chem. Phys.*, 72(5), 2967-2973
- HILL, T.L. (1960) *An introduction to statistical thermodynamics*, Addison-Wesley, USA
- HIRSCHFELDER, J.O.; CURTISS, C.F.; BIRD, R.B. (1954) *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley, New York
- MELKOTE, R.R.; JENSEN, K.F. (1989) "Gas diffusion in random fiber substrates", *AIChE J.*, 35(12), 1942-1952
- POINTON, A.J. (1967) *An introduction statistical physics for students*, Longmans, London
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. (1987) *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 4th ed.
- SAHIMI, M.; GAVALAS, G.R.; TSOTSIS, T.T. (1990) "Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media", *Chem. Engng. Sci.*, 45(6), 1443-1502
- SAHIMI, M.; TSOTSIS, T.T. (1988) "Statistical modeling of gas solid reaction with pore volume growth: kinetic regime", *Chem. Engng. Sci.*, 43(1), 113-121
- SIDDIQUI, H.; SAHIMI, M. (1990) "Computer simulations of miscible displacement processes in disordered porous media", *Chem. Engng. Sci.*, 45(1), 163-182
- SKELLAND, A.H.P. (1974) *Diffusional mass transfer*, John Wiley