

COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS EM POROS CILÍNDRICOS COM PAREDES RUGOSAS.

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

RESUMO - A rugosidade é um dos parâmetros estruturais das partículas sólidas porosas que influencia os mecanismos de transporte difusivos. Esta dependência para os processos de adsorção é estudada através de um modelo computacional apoiado na teoria cinética dos gases. O coeficiente de difusão efetivo é calculado para poros com diversos diâmetros e várias rugosidades. Os resultados mostram que a difusividade efetiva é fortemente dependente da rugosidade e da distribuição de diâmetros dos poros. As limitações do modelo são discutidas e alguns modelos fractais de geração de poros são propostos e detalhados.

INTRODUÇÃO

A idéia de que a descrição das propriedades de transporte em meio poroso exigem um bom conhecimento das suas características geométricas já está solidamente sedimentada na literatura. Existem muitos modelos de poros que procuram descer a um nível microscópico e descrever um ou mais dos coeficientes de transporte como uma função de parâmetros estruturais do meio poroso. Entre estes parâmetros se encontram a porosidade, a tortuosidade e a superfície específica. A abordagem clássica deste problema tem sido a geração de poros com detalhes geométricos regulares (Brakel, 1975), que são usados para a previsão do coeficiente de difusão efetivo, Def . Tem sido imaginado que

$$Def = \frac{\epsilon_p \cdot \delta}{\tau^2} \cdot D_{AB} \quad (1)$$

o que significa tentar prever o valor de Def a partir do conhecimento da geometria espacial do poro. Expressões deste tipo são muito rudimentares, já que não partem de um conhecimento real da influência de cada detalhe geométrico de modo individual e terminam usando um parâmetro de ajuste, no caso da eq.(1), δ , que adequa os resultados a um sistema físico específico, a partir de dados experimentais. Muitos autores tem procurado usar modelos computacionais de estruturas sólidas mais complexas, de modo a estudar a influência simultânea de diversos detalhes estruturais. Um exemplo é a proposta de uma estrutura porosa em rede, apresentada por Novy et. al. (1989), que é usada para estudar os efeitos da rugosidade e da distribuição do diâmetro dos poros. A Figura 1 mostra as suas características principais. Os autores estudaram arenitos e concluíram que este tipo de material representa um substrato **FRACTAL** onde existe inclusive uma característica de auto similaridade.

(1) Departamento de Engenharia Química, UFSC

(2) Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ

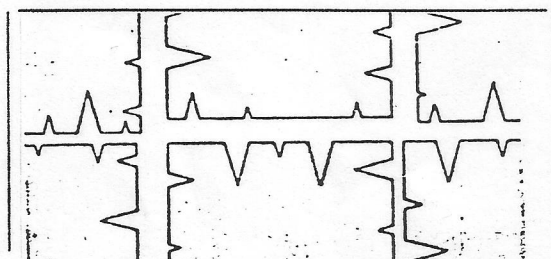


FIG. 1 - MODELO DE ESTRUTURA POROSA EM REDE (Novy et al., 1989)

Esta interpretação de que muitos processos de manufatura de materiais adsorventes e catalíticos levam a partículas com características de auto-similaridade estatística, que coincidem com as estruturas fractais descritas por Mandelbrot (1983) é relativamente recente. Nos últimos cinco anos vários modelos computacionais foram propostos para a geração de partículas com características consideradas "naturais", tais como a variação da porosidade e da densidade no sentido radial (Pape et al., 1984; Sheintuch e Brandon, 1989; Tassopoulos et al., 1989).

Muitos modelos fractais de processos randômicos têm sido sugeridos para representar a manufatura destes materiais, entre eles o Modelo de Agregação Limitada por Difusão (DLA - Witten e Sander, 1981), o Modelo de Agregação grupo a grupo (Cluster-Cluster Agregation, CCA - Meakin, 1983) e o Modelo de Agregação Limitada por Reação (RLA). São modelos conceitualmente simples e facilmente programáveis em computador e têm sido usados como uma maneira de descrever as propriedades físicas do sistema, de modo a eliminar muito da sua complexidade real. A partir deles é possível escrever expressões matemáticas que descrevam o comportamento dinâmico dos parâmetros existentes nos modelos macroscópicos usuais.

Esta metodologia tem indicado que é aparentemente impossível o estudo simultâneo da influência de todas as características geométricas da estrutura porosa (tortuosidade, rugosidade, diâmetro dos poros isolados, associações entre poros de diversos diâmetros, etc) sobre os mecanismos de transporte envolvidos. Por outro lado estas características não podem ser analisadas de modo separado em estudos apoiados unicamente em dados experimentais, pelas óbvias dificuldades de manipulação dos meios porosos reais. A alternativa é a utilização de um modelo computacional completo, envolvendo a geração da estrutura sólida e o movimento das moléculas, que permita o estudo dos mecanismos de transporte em poros isolados com diversas geometrias. Esta idéia já foi utilizada anteriormente para o caso de poros com paredes lisas (Pinto e Biscaia, 1990). O objetivo deste trabalho é a utilização desta metodologia no estudo da influência da rugosidade no comportamento dinâmico da difusividade efetiva.

MODELO COMPUTACIONAL

O modelo estocástico utilizado por Pinto e Biscaia (1990) para simular o movimento difusivo no interior de poros lisos é a

base do modelo computacional aqui apresentado. A incorporação dos efeitos da rugosidade exigem apenas modificações na forma de reflexão das moléculas após os choques com as paredes do poro. A superfície interna dos poros é imaginada coberta por cones com dimensões constantes. A rugosidade, τ , será definida como a razão entre a superfície interna (S_{real}) e sua projeção sobre um plano (S_{proj}).

$$\tau = \frac{S_{real}}{S_{proj}} = \frac{2 \cdot h}{b} \quad (2)$$

Neste trabalho a base dos cones é a mesma para todas as simulações. Deste modo a rugosidade é função unicamente da altura dos cones. A Figura 2 mostra o perfil da superfície para diversas rugosidades.

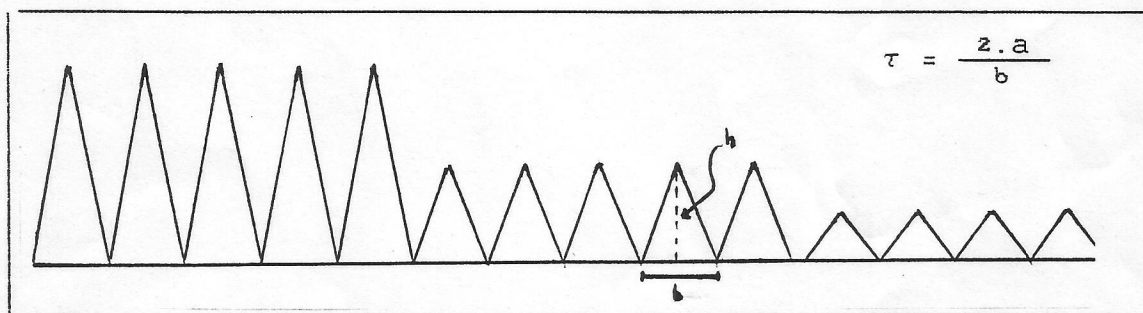


FIG. 2 - CORTES MOSTRANDO O PERFIL DA SUPERFÍCIE PARA DIVERSAS RUGOSIDADES.

Este tipo de modelo para a rugosidade, aliado à consideração de que todos os choques são perfeitamente elásticos, simula o efeito real de que parte da energia cinética é perdida pela molécula em cada choque. Da Figura 3 se conclui que o número de choques com a parede, por molécula e por salto molecular, aumenta com a rugosidade. Em outras palavras, a quantidade de energia cinética perdida pelas moléculas nos choques com a parede do poro é proporcional à rugosidade.

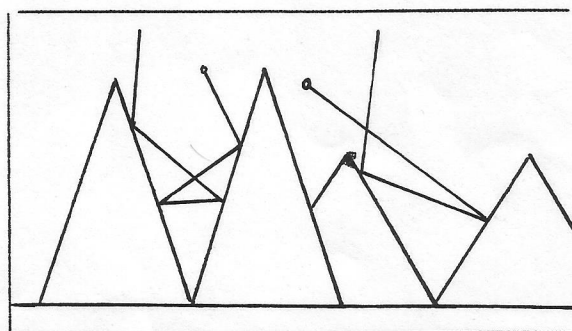


FIG. 3 - DETALHES DO CHOQUE COM A PAREDE

Destas considerações se pode tirar que a maneira mais simples de se simular os efeitos da rugosidade é imaginar que, quanto maior o seu valor numérico, mais energia a molécula consome no choque com a parede e menos se afasta dela na sua

posição final. Acrescentando a isto que a molécula modifica a direção do salto segundo o ângulo de incidência e o ponto de choque, pode-se calcular as coordenadas de sua posição final, após um choque com a parede, por:

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= X_p + [X_1 - X_p] \cdot \text{GAUSS} \cdot [1/\tau] \\ Y_1 &= Y_p - [Y_1 - Y_p] \cdot [1/\tau] \\ Z_1 &= Z_p - [Z_1 - Z_p] \cdot [1/\tau] \end{aligned} \right\} (3)$$

Deste modo fica eliminada a necessidade de se conhecer a posição de todos os pontos da superfície rugosa. As consequências são fáceis de se imaginar; é desnecessário o uso de uma rede no interior do poro, o que torna exequível a geração de um grande número de moléculas e uma melhor simulação do movimento browniano.

RESULTADOS

O modelo computacional proposto neste trabalho foi testado para o sistema físico CO₂-N₂O, nas condições apresentadas no Quadro 1. Os resultados estão sintetizados na Figura 4.

T = 273,16	Kelvin
P = 1	atm
$\tau \in [10; 100]$	
$v \in [0,2; 2]$	
h = 40	
t = 0,7	microsegundo
d = 3,938 (CO ₂ -N ₂ O)	angstroms

QUADRO 1 - VALORES NUMÉRICOS DOS PARÂMETROS

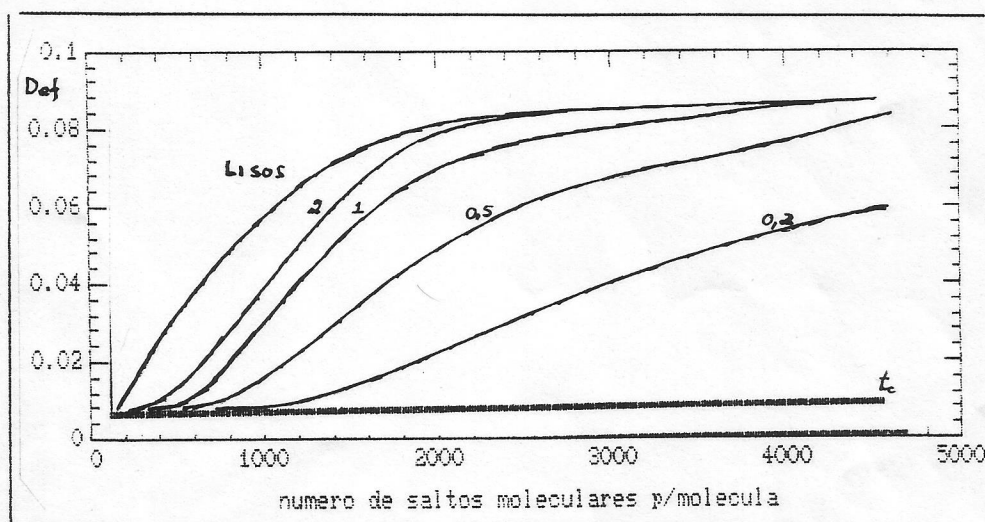


FIG. 4 - DIFUSIVIDADE EFETIVA EM POROS LISOS E RUGOSOS

As simulações realizadas mostram que os valores da difusividade efetiva atingidos no estado estacionário são sempre os mesmos (D_{AB}), quaisquer que sejam os diâmetros dos poros e as

suas rugosidades. O parâmetro constante em todas as simulações é a medida do eixo longitudinal dos poros, 40 livres caminhos médios. Estas considerações indicam que um dos parâmetros estruturais importantes para a previsão da difusividade efetiva em processos que operam em estado estacionário é a tortuosidade. Por outro lado, a duração da etapa dinâmica dos processos, no caso de poros rugosos, é fortemente dependente dos seus diâmetros.

Os resultados obtidos foram os mesmos para toda a faixa de rugosidade utilizada. No modelo computacional os poros são cilindros e os cones que representam a rugosidade não diminuem a sua seção livre, quaisquer que sejam as suas alturas.

Este trabalho discutiu de maneira qualitativa os efeitos da rugosidade em poros cilíndricos. Os efeitos produzidos por estreitamentos e alargamentos foram estudados em trabalho anterior (Pinto e Biscaia, 1990). Ambos os estudos mostram que a etapa dinâmica de processos como adsorção e catálise são fortemente dependentes das características estruturais do meio poroso.

O uso de poros com dimensões reduzidas, da escala do livre caminho médio das moléculas do gás, torna exequível a geração de um grande número de moléculas. Isto reduz as características discretas da natureza e permite a obtenção das curvas de composição no interior dos poros.

A inexistência de efeitos diferenciados para valores da rugosidade na faixa de 10 a 100 mostra as deficiências do modelo de rugosidade utilizado. Para que a rugosidade das superfícies reais sejam melhor reproduzidas o modelo deve apresentar características fractais. No caso de superfícies cobertas por cones, eles devem ser construídos segundo a idéia da curva de Koch, apresentada na Figura A3. No entanto, o ideal é que o modelo computacional associe uma rugosidade irregular com os efeitos de estreitamentos e alargamentos. São propostos a seguir três modelos de poros que reúnem estas características e que podem ser associados ao movimento molecular usado neste trabalho.

MODELOS FRACTAIS

Modelo de agregação limitada por difusão (DLA)

O modelo DLA, descrito no Apêndice A1 é usado para a construção da topografia interna dos poros. No modelo DLA a semente é substituída pelos limites laterais do poro e o círculo de raio R_0 , pelo seu eixo longitudinal central. Uma versão plana obtida com o uso de uma rede interna quadrada, com 9000 pontos, é mostrada na Figura 5.

Modelo de Eden

Novamente a semente descrita no Apêndice A1 é substituída pelos limites laterais do poro. Os resultados preliminares obtidos com sua versão plana são mostrados na Figura 6.

ALA

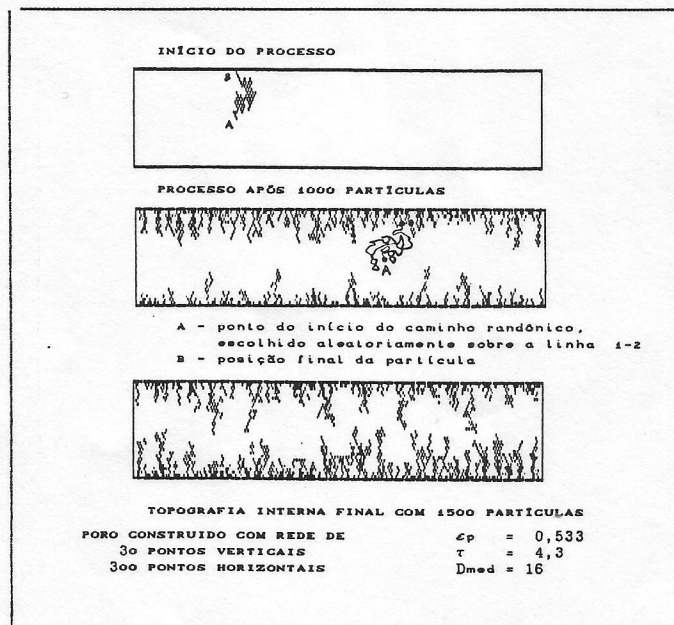


FIG. 5 - VERSÃO PLANA DE PORO FORMADO POR MODELO ESTOCÁSTICO DE DEPOSIÇÃO LIMITADA POR DIFUSÃO, EM REDE QUADRADA.

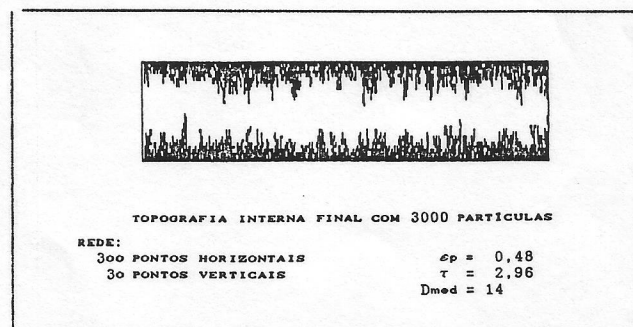


FIG. 6 - PORO GERADO PELO MODELO EDEN

Em ambos os modelos a rugosidade, τ , e a porosidade, ϵ_p , são calculadas por

$$\tau = \frac{S_{real}}{S_{proj}} \quad (4)$$

$$\epsilon_p = \frac{\text{sítios vazios acessíveis}}{\text{sítios vazios} + \text{sítios ocupados}} \quad (5)$$

A distância entre dois sítios adjacentes, na rede quadrada usada nestas simulações foram consideradas iguais à distância média existente entre os centros de moléculas contíguas na matriz sólida.

Modelos fractais por deformação

Uma maneira interessante de se construir a topografia interna dos poros atendendo aos valores de parâmetros experimentais, tais como a rugosidade e a área superficial

interna, é através do uso da superfície fractal descrita no Apêndice A2.

A versão plana é conseguida simplesmente com a utilização de duas linhas fractais como limites laterais do poro. Um exemplo é mostrado na Figura 7.

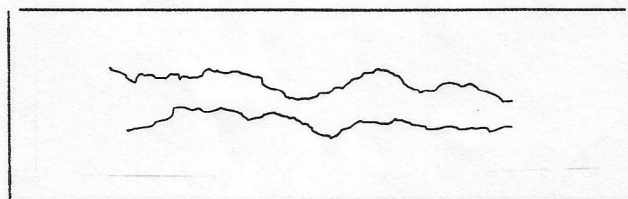


FIG. 7 - PORO CONSTRUÍDO COM LINHAS FRACTAIS NOS LIMITES LATERAIS

Uma das vantagens desta construção é que são conhecidas as coordenadas de todos os pontos extremos dos segmentos de reta que formam as paredes do poro. Este fato facilita a realização de simulações dos mecanismos de transporte no seu interior.

A versão em três dimensões é conseguida com a construção de uma superfície fractal em torno do poro. Uma sequência possível é mostrada na Figura 8.

1. Imagina-se um cilindro de comprimento e diâmetro desejados. A sua superfície lateral externa é dividida por n geratrizes;

2. cada geratriz é tratada como o segmento de reta descrito no Apêndice A2, para a construção de uma linha fractal;

3. cada iteração divide em duas partes todos os segmentos de reta existentes na superfície lateral da estrutura. Para fins computacionais são conservadas as coordenadas dos pontos extremos de cada um destes segmentos de reta. O número total de pontos, n_T , após m iterações, é dado por:

$$n_T = \left[2^{m+1} + 1 \right] \cdot n \quad (6)$$

A partir do conhecimento destes pontos é possível realizar cortes em diversos planos, de modo a estudar a estrutura formada. Por meio deles pode ser comparada a rugosidade obtida com a forma da função W utilizada na equação (A2). A continuação deste trabalho terá como um dos seus objetivos a proposição de modelos para esta função, de modo a gerar poros que melhor atendam aos valores experimentais dos diversos parâmetros.

Por outro lado, quando o modelo é usado na sua versão em três dimensões, torna-se uma estrutura ideal para o estudo da difusão no interior de poros rugosos.

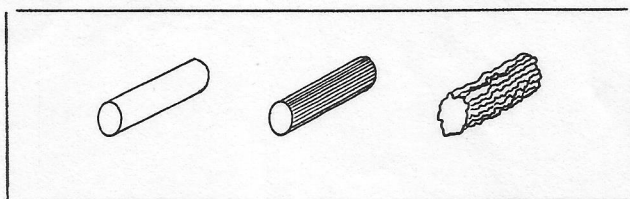


FIG. 8 - CONSTRUÇÃO DE UM PORO LIMITADO POR UMA SUPERFÍCIE FRACTAL

CONCLUSÃO

Os exemplos das simulações realizadas, Figuras 5-7, mostram que os modelos fractais permitem a construção de estruturas rugosas, cujas características se aproximam mais das estruturas naturais encontradas nos sólidos porosos. É possível a construção de poros que satisfaçam o conjunto dos parâmetros físicos experimentais de interesse (ρ , ϵ_p , S_{real} , τ). A leitura do Apêndice A1 e o exame da Fig.A1 evidenciam que a utilização destes modelos para a geração de uma partícula completa, ou de cortes planos dela, resultam em parâmetros físicos com perfis radiais, o que satisfaz uma das principais características das partículas reais.

Por outro lado, o modelo pode ser estendido de modo a incluir a etapa de adsorção, segundo a abordagem teórica proposta por Pinto e Biscaia (1990). Na superfície interna do poro, considerando-se o modelo de monocamada e sendo $\alpha(r)$ a fração ocupada por partículas adsorvidas, a taxa de adsorção será

$$G(r) = \phi_{ads}(r) \cdot \alpha(r) \cdot \beta \quad (7)$$

onde β é a probabilidade da molécula atingir a superfície em condições que permitam a adsorção.

Esta expressão acrescida do conjunto de equações propostas naquele trabalho, associadas às estruturas descritas nos tópicos anteriores formam um modelo computacional completo, que permite a previsão do perfil de composição no interior de poros fractais. A sequência de procedimentos é a seguinte:

1. o poro é construído segundo um dos modelos descritos neste trabalho, de modo a atender os valores experimentais para ϵ_p , S_{real} e τ ;
2. os vazios da estrutura sólida são ocupados por uma rede imaginária previamente selecionada;
3. as moléculas do adsorbato entram no poro segundo $\phi_{ads}(RO)$;
4. o movimento browniano das moléculas no interior do poro é simulado atendendo os valores de l e t_c ;
5. as moléculas que atingirem a superfície são agregadas segundo um taxa $G(r)$.

A continuação deste trabalho preve a aplicação destes modelos ao processo de adsorção. O objetivo é descrever as etapas de difusão intrapartícula e de adsorção. Para isto, serão usados os diversos modelos de crescimento de estruturas fractais, aqui detalhados, para procurar reproduzir a estrutura interna dos poros. A estrutura procurada é aquela que satisfaz simultaneamente os diversos parâmetros físicos envolvidos; mais exatamente, a porosidade, a densidade, a área superficial específica e o diâmetro médio dos poros. Para todos eles, o modelo deverá atender ainda o perfil existente no sentido radial da partícula adsorvente.

APÊNDICE A1
MODELOS FRACTAIS DE CRESCIMENTO

Modelo de agregação limitada por difusão (DLA)

O Modelo de Agregação Limitada por Difusão (DLA), foi proposto por Witten e Sander em 1981. É um modelo de agregação randômico, elaborado especificamente para simulação computacional, com o objetivo de produzir estruturas de baixa densidade, semelhantes a muitas encontradas na natureza. Ele já foi estudado por diversos pesquisadores (Witten e Sander, 1983; Hentschel, 1984; Witten e Cates, 1986; Sander, 1987; Jullien e Botet, 1987; Sheintuch e Brandon, 1989; Tassopoulos et al., 1989; Albano e Martin, 1989; etc) e pode, na sua versão plana, ser descrito pelas seguintes etapas:

1. considera-se uma rede quadrada simples sobre um plano e escolhe-se um ponto para ser a origem, ou semente, da estrutura que vai ser gerada;
2. toma-se um círculo de raio R_0 , centrado na origem, e seleciona-se randômicamente um ponto sobre ele. Uma partícula é imaginada criada no sitio mais próximo deste ponto;
3. esta partícula começa a movimentar-se sobre a rede, escolhendo sempre de modo aleatório, uma das quatro posições existentes na sua vizinhança;
4. quando a partícula atinge um dos sitios vizinhos da semente, fica agregada a ela. A estrutura central passa a contar com duas partículas;
5. O processo é reiniciado com uma nova partícula criada da mesma maneira que a anterior. Ela, por sua vez, ficará agregada quando atingir um dos sitios vizinhos a uma das partículas situadas no centro do círculo;
6. a operação prossegue até atingir o número desejado de partículas;
7. caso a partícula tome um rumo que a faça atingir os limites da rede finita utilizada na simulação, ela é abandonada, reiniciando-se o processo com outra partícula.

Este caminho randômico simula um movimento de difusão browniano da partícula num fluido. A rede usada na simulação pode sofrer modificações, influenciando diretamente na dimensão fractal. No exemplo foi usada uma rede quadrada.

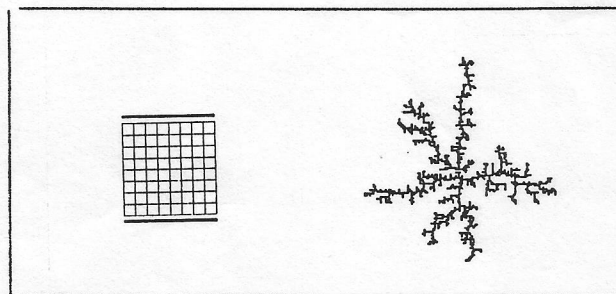


FIG. A1 - AGLOMERADO COM 1500 PARTÍCULAS EM REDE QUADRADA
DIMENSÃO FRACTAL, $D_f = 1,67$ (Chaves, 1989)

Modelo de Eden

O modelo de Eden foi proposto em 1961 com o objetivo de representar o crescimento dos tumores, foi estendido para outras situações físicas e atualmente é considerado como um modelo básico de agregação (Jullien e Botet, 1987; Chaves, 1989). Sua versão plana pode ser descrita pelas seguintes etapas:

1. considera-se uma rede quadrada simples sobre um plano e escolhe-se um ponto para ser a origem da estrutura que vai ser criada. Neste ponto se situa uma partícula como semente. O perímetro da estrutura possui então quatro pontos;
2. um dos sítios vizinhos à semente é escolhido aleatoriamente e nele se coloca uma outra partícula que passa a compor a estrutura em formação. O seu perímetro possui agora seis pontos;
3. um dos sítios vizinhos à estrutura existente é escolhido aleatoriamente e passa a conter nova partícula e compor a estrutura;
4. a etapa anterior é repetida sucessivamente até ser atingido o número de partículas desejado;
5. a cada passo, todos os pontos pertencentes ao perímetro da estrutura tem a mesma probabilidade de serem escolhidos.

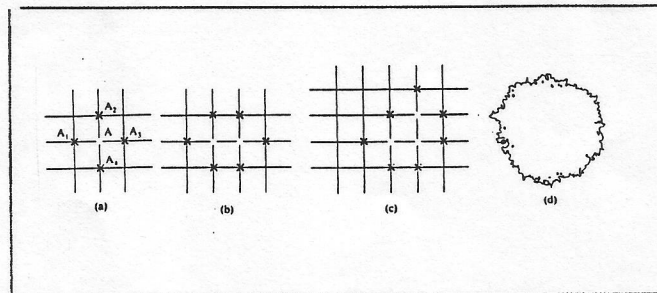


FIG. A2 - CONSTRUÇÃO DE UMA ESTRUTURA PELO MODELO DE EDEN.
O AGLOMERADO MOSTRADO TEM 8000 SÍTIOS (Chaves, 1989)

APENDICE A2 MODELOS FRACTAIS POR DEFORMAÇÃO

Muitas das figuras que atualmente são interpretadas através da dimensão fractal eram, a bem pouco tempo, chamadas de curvas patológicas. Elas tinham propriedades 'incômodas', tais como a possibilidade de uma figura com área finita possuir um perímetro infinito, ou não possuir derivada em nenhum de seus pontos. Estas são características da Curva de Koch, também chamada de Curva do Floco de Neve, cujos primeiros estágios são mostrados na Figura (A.3). Embora possua a característica de auto similaridade, este tipo de curva não pode representar as estruturas da natureza, já que nelas a auto similaridade é apenas estatística.

Para fins de simulação de estruturas naturais existem muitas maneiras de se gerar curvas com auto similaridade estatística em computador. Algumas delas podem ser estendidas para a geração de superfícies fractais (Harrington, 1987).

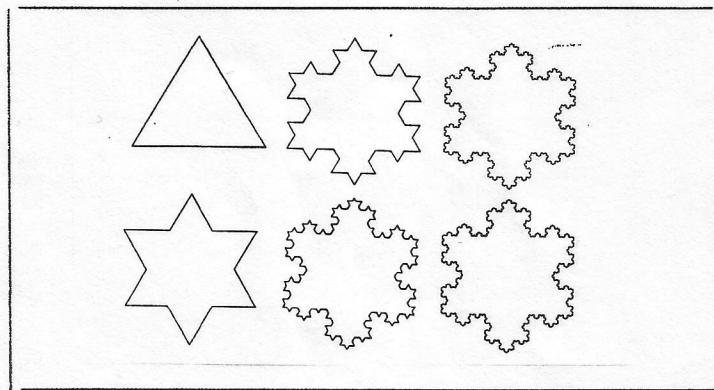


FIG. A3 - CURVA DE KOCH, ESTÁGIOS INICIAIS

Linhas fractais

A curva estatisticamente auto-similar mostrada na Figura (A4) foi gerada pelo seguinte método: toma-se um segmento de reta entre os pontos p_1 , com coordenadas (X_1, Y_1, Z_1) e o ponto p_2 , com coordenadas (X_2, Y_2, Z_2) . Ele é dividido em dois segmentos de reta, usando-se como ponto intermediário o ponto p_3 , cujas coordenadas são:

$$\left\{ \frac{X_1 + X_2}{2} + dx; \frac{Y_1 + Y_2}{2} + dy; \frac{Z_1 + Z_2}{2} + dz \right\} \quad (A1)$$

com

$$dx = L.W.GAUSS \quad (A2)$$

e com expressões idênticas para dy e dz .

O método é aplicado agora em cada um dos dois segmentos de reta resultantes e prossegue recursivamente. Naturalmente, a dimensão fractal esta entre 1 e 2 e é diretamente proporcional ao fator de rugosidade, W .

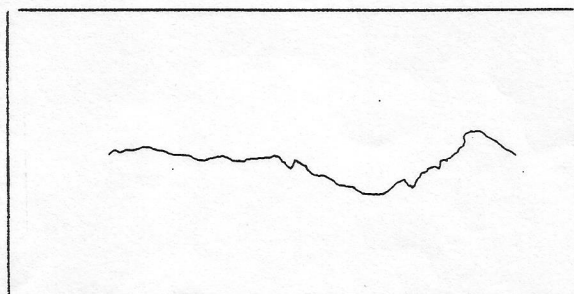


FIG. A4 - LINHA FRACTAL (Harrington, 1987)

Superfície fractal

O método descrito no tópico anterior pode ser usado para gerar uma superfície fractal. Um dos diversos modos de fazê-lo esta baseado em triângulos. Parte-se de um triângulo, conforme é

mostrado na Figura (A5) e aplica-se o método de geração de linhas fractais em cada um de seus lados. O polígono resultante é decomposto em triângulos e o método é reaplicado a cada um dos lados dos triângulos formados. Este processo é repetido recursivamente, de modo a produzir superfícies semelhantes aquela mostrada na Figura (A6).

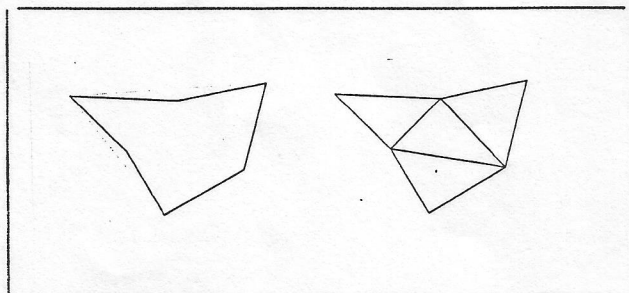


FIG. A5 - CONSTRUÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE FRACTAL (Harrington,87)

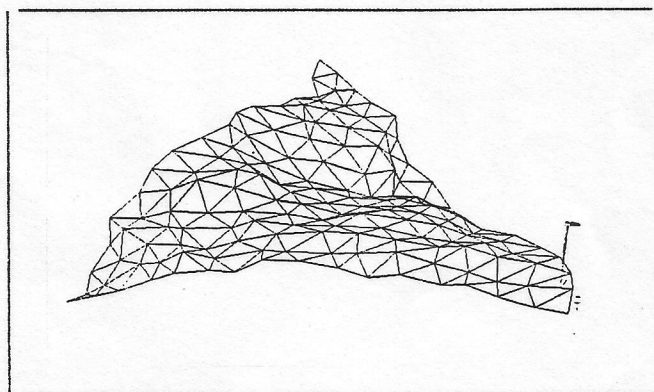


FIG. A6 - SUPERFÍCIE FRACTAL (Harrington,1987)

NOTAÇÃO

- a,b - altura e base dos cones na superfície dos poros;
- d - diâmetro característico das moléculas;
- D_{AB} - difusividade molecular de A em B;
- D_{ef} - difusividade efetiva no interior do poro rugoso;
- D_f - dimensão fractal;
- GAUSS - função que retorna uma variável entre -1 e +1, de acordo com uma distribuição gaussiana;
- h - número de livres caminhos médios no eixo x do poro;
- L - comprimento do segmento do poro;
- P - pressão em atmosferas;
- T - temperatura, Kelvin;
- t - tempo em microsegundo;
- v - número de livres caminhos médios no raio do poro;
- W - função peso relacionada com a rugosidade da curva e com a sua dimensão fractal;
- X,Y,Z- coordenadas da molécula, (P) ponto de choque com a superfície do poro, (i) posição final após o choque;
- GREGAS
- ϵ_p - porosidade da matriz sólida;
- δ - parâmetro que representa os efeitos derivados dos estreitamentos periódicos;
- τ - fator de rugosidade da superfície interna do poro.

BIBLIOGRAFIA

- ALBANO, E.V.; MARTIN, H.O. (1989) "Adsorption isotherms on fractal substrata", Phys.Rev. A, 39(11), 6003-6009
- BRAKEL, J. Van (1975) "Pore space models for transport phenomena in porous media. Review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport", Powder Technology, 11, 205-236
- CHAVES, C.M.G.F. (1989) "Fenômenos de agregação", Ciência Hoje, 10(55), 26-32, julho
- HARRINGTON, S. (1987) Computer graphics - a programming approach, McGraw Hill, New York, 2^a ed.
- HENTSCHEL, H.G.E. (1984) "Fractal dimension of generalized diffusion-limited aggregates", Phys.Rev.Letters, 52(3), 212-215
- JULLIEN, R.; BOTET, R. (1987) Aggregation and fractal aggregates, World Scientific, Singapura
- MANDELBROT, B.B. (1983) The fractal geometry of nature, Freeman, New York
- MEAKIN, P. (1983) "The Vold-Sutherland and Eden models of cluster formation", J.colloid Interf.Sci., 96(2), 415-424
- NOVY, R.A.; TOLEDO, P.G.; DAVIS, H.T.; SCRIVEN, L.E. (1989) "Capillary dispersion in porous media at low wetting phase saturation", Chem.Engng.Sci., 44(9), 1785-1797
- PAPE, H.; RIEPE, L.; SCHOPPER, J.R. (1984) "The role of fractal quantities as specific surface and tortuosities for physical properties of porous media", Part.Character., 1(1), 66-73
- PINTO, L.T.; BISCAIA Jr, E.C. (1990) "Coeficientes de difusão efetivos em poros cilíndricos com paredes lisas", XVIII Encontro sobre Escoamento em meios porosos, 23-25/outubro, Nova Friburgo, RJ.
- SANDER, L.M. (1987) "Fractal growth", Scient.Am., January, 81-88
- SHEINTUCH, M.; BRANDON, S. (1989) "Deterministic approaches to problems of diffusion, reaction and adsorption in a fractal porous catalyst", Chem.Engng.Sci., 44(1), 69-79
- TASSOPOULOS, M.; O'BRIEN, J.A.; ROSNER, D.E. (1989) "Simulation of microstructure/mechanism relationships in particle deposition", AIChE J., 35(6), 967-980
- WITTEN, T.A.; CATES, M.E. (1986) "Tenuous structures from disorderly growth processes", Science, 232(4758), 1607-1612
- WITTEN, T.A.; SANDER, L.M. (1981) "Diffusion-limited aggregation a kinetic critical phenomenon", Phys.Rev.Letters, 47(19), 1400-1403
- WITTEN, T.A.; SANDER, L.M. (1983) "Diffusion-limited aggregation", Phys.Rev. B, 27(9), 5686-5697