

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEIVID WILSON OLIVEIRA SANTANA

**Estudo da estrutura porosa de empacotamento compacto aleatório
de esferas rígidas.**

Vitória

2017

DEIVID WILSON OLIVEIRA SANTANA

**Estudo da estrutura porosa de empacotamento compacto aleatório
de esferas rígidas.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso

Vitória

2017

DEIVID WILSON OLIVEIRA SANTANA

**Estudo da estrutura porosa de empacotamento compacto aleatório
de esferas rígidas.**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 29 de setembro 2017

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Maury Duarte Correia
CENPES-PETROBRÁS / RJ

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito

Dedico este trabalho à minha mãe e mentora, Nalzi Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela força e esperança.

Agradeço humildemente à minha amada família: minha mãe, Nalzi Maria, meu pai, Jorge Wilson, minha irmã, Wingred Leila e minha sobrinha de quatro patas Luna, pelo carinho, dedicação e ajuda nas mais variadas atividades.

À minha namorada Luiza Sampaio, pela dedicação, afeto e horas de descontração.

Ao Professor Jorge Luis pela orientação e ensinamentos.

Aos amigos da pós-graduação de física, que ajudaram direta e indiretamente na conquista do conhecimento que tenho hoje.

À CENPES pelo fornecimento de material experimental.

À PETROBRAS pelo suporte financeiro ao longo destes dois anos.

À UFES e PPGFIS pelo suporte acadêmico.

“Eu não me mantenho equilibrado. Eu entro em pânico. E devo dizer que sobrevivi, basicamente, por reconhecer meus erros”

(George Soros)

RESUMO

Por volta do século XVI, os estudos dos empacotamentos compactos aleatórios de corpos rígidos tinham a simples função de otimização de espaço físico. Os estudos pioneiros obtiveram grandes resultados em empacotamentos de corpos com geometrias simples, proporcionado a utilização destes estudos para modelar a nascente estrutura atômica. Os estudos foram avançando até o ponto de serem utilizados para modelar estruturas complexas, como aglomerados de células e materiais heterogêneos porosos, sendo este último foco deste trabalho. Para esse objetivo, construímos empacotamentos compactos aleatórios de discos e esferas rígidas, gerados por algoritmos computacionais comumente reportados na literatura. Nossos estudos caracterizam do ponto de vista estatístico o meio poroso, formado pelas regiões vazias do empacotamento compacto aleatório de esferas. Seus descritores estatísticos, a função de autocorrelação estatística de *dois*-pontos $S_2(r)$ e distribuição de tamanho de poro foram calculados e analisados. Particular ênfase foi dada ao cálculo da entropia da distribuição de tamanho de poro e a sua interpretação em termos da proximidade do sistema ao limite de máxima densidade. Por último, fizemos a reconstrução da função de autocorrelação calculada na rocha natural da formação sedimentar Lagoa-Salgada a partir de medidas estatísticas realizadas sobre um empacotamento compacto aleatório de esferas interpenetráveis. Este último ponto estudado é relevante no sentido que os resultados mostraram que é possível reconstruir, mesmo que parcialmente, a estrutura porosa de um material poroso natural. De forma geral, os resultados encontrados neste trabalho reproduziram resultados abordados na literatura sobre a caracterização morfológica de meios heterogêneos, além de fornecer novas ideias acerca da possibilidade de utilizar ferramentas estatísticas visando reproduzir a morfologia porosa observada em rochas naturais.

Palavras chave: Empacotamento Compacto Aleatório. Materiais Heterogêneos Aleatórios. Algoritmos Computacionais, Função de Autocorrelação, Reconstrução.

ABSTRACT

Around the 16th century, the study of the close packing of bodies had the simple function of optimizing physical space. The pioneer studies obtained great results at packing of bodies with simple geometries, provided the use of this study to model the nascent atomic structure. The studies were advanced to the point of being used to model complex structures, such as cell clusters and porous heterogeneous materials, being this last focus of this work. For this objective, we constructed random close packing of spheres hard frictionless, generated by computational algorithms commonly reported in the literature. Our studies characterized from a statistical point of view the porous medium formed by the empty regions of the random packing the spheres. Its statistical descriptors, the two-point statistical autocorrelation function $S_2(r)$ and pore-size distribution were calculated and analyzed. Particular emphasis was given to the calculation of the entropy of the pore-size distribution and its interpretation in terms of the proximity of the system to the maximum density limit. Finally, we performed the reconstruction of the autocorrelation function calculated the natural rock the Lagoa-Salgada formation, based on statistical measurements performed on a random close packing of interpenetrable spheres. This last point is relevant in that the study showed that it is possible to reconstruct, even partially, the porous structure the natural porous material. In general, the results found in this work reproduced results presented in the literature about the morphological characterization of heterogenous media, as well as providing new ideas about the possibility of using statistical tools to reproduce the porous morphology observed in natural rocks.

Keywords: Random Close Packing. Heterogeneous Materials. Computational Algorithms. Autocorrelation Function. Reconstruction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Representação esquemática das componentes paralelas e transversais resultantes da colisão de dois discos.....	24
Figura 2.2 -	Esquema e passos de comandos do algoritmo na geração de pacotes compactos de discos.....	26
Figura 2.3 -	Empacotamento fechado aleatório de 2 000 discos contidos em uma estrutura quadrada, submetida a condições periódicas de contorno e 2×10^6 eventos, com fator de empacotamento igual a $\eta = 0,868$	27
Figura 2.4 -	Passos do funcionamento do algoritmo JT.....	28
Figura 2.5 -	Representação do raio interno.....	29
Figura 2.6 -	Etapas no processo de eliminação da superposição em um sistema de quatro discos com seus raios mostrados. (a) A maior sobreposição está relacionada aos discos de centros AB, lembrando que o algoritmo escolhe a pior sobreposição com base na interseção dos raios externos. (b) Depois que AB não estão mais sobrepostas é a vez dos centros CD, que eram o segundo par mais próximo na fila. (c) Como foi dito no texto acima, as esferas no processo de espalhamento na direção d podem penetrar em outros discos, reiniciando novas interações.....	29
Figura 2.7 -	Empacotamento compacto aleatória de 10 000 esferas monodispersas com fator de empacotamento de $\eta = 0,64$	30
Figura 3.1 -	(Lado direito) - Representa uma seção transversal de amostra de rocha reservatório. (Lado esquerdo) - Imagem de uma seção transversal de um empacotamento compacto aleatório de esferas rígidas.....	33
Figura 3.2 -	Estrutura cúbica de face centrada com grãos esféricos.....	34
Figura 3.3 -	Exemplo um material composto por duas fases, sendo V_1 a região correspondente a fase 1 (poro), e V_2 representando a fase 2 (grão).....	38
Figura 3.4 -	O esquema mostra as funções de correlações S_1, S_2 e S_3 em uma seção planar. Quanto mais pontos são relacionados, mais detalhes sobre o sistema se tem.....	39
Figura 3.5 -	Podemos ver nas imagens concentrações de densidades diferentes de discos com raios iguais, típico de meios não homogêneos, com a fase preta variando sua concentração radialmente no caso da figura da direita, e descendente na figura da esquerda.....	42
Figura 3.6 -	Dois exemplos de meios estatisticamente homogêneos, sendo a figura da esquerda um meio homogêneo anisotrópico (é nítida a dependência da posição dos vetores de localização), e a figura da direita um meio homogêneo isotrópico.	44
Figura 3.7 -	Função de correlação $S_2^1(r)$ na fase 1 (fase porosa).....	44
Figura 3.8 -	Função de probabilidade de dois-pontos de sistemas de discos de raio r e diâmetro R . Na figura superior temos um sistema de discos sem sobreposição. Na figura inferior temos um sistema de discos sobrepostos.....	46

Figura 3.9 -	Variação da entropia em função densidade do empacotamento de esferas rígidas e monodispersas.....	49
Figura 3.10 -	Função densidade de probabilidade de distribuição de raios para diferentes densidades de compactação de embalagem compacta de esferas.....	50
Figura 3.11 -	Esquema de rocha porosa.....	52
Figura 3.12 -	Plug de rocha sedimentar subdividida em voxels cúbicos. Na imagem tridimensional os voxels escuros representam as regiões de poros, as claras a matéria sólida.....	54
Figura 3.13 -	Figura 3.13- A imagem da esquerda representa uma imagem microtomografica após processamento no Matlab. A imagem da direita representa a mesma imagem, mas após segmentação utilizando algoritmo k-means.....	55
Figura 3.14 -	Sequência do processo de reconstrução de imagem a partir da função de correlação de probabilidade de dois pontos.....	57
Figura 4.1 -	(a)- Variação do fator de empacotamento em função do número de eventos de pacote de 800 discos submetida a 200 eventos.....	68
Figura 4.1 -	(b)- Variação do fator de empacotamento em função de número grande de eventos de pacote com 800 discos submetida a 100 000 eventos.....	68
Figura 4.2 -	Relação entre o FEA e o tempo computacional gasto no processo de empacotamento de 800 discos.....	69
Figura 4.3 -	Na figura (a) temos o empacotamento de 200 discos, 10^3 eventos e fator de empacotamento $\eta = 0.0146$. Na (b) temos o empacotamento de 200 discos, 10^5 eventos e fator de empacotamento $\eta = 0.798$	70
Figura 4.4 -	Variação da fração de empacotamento em função de diferentes taxas de incremento de variação do diâmetro dos discos.....	71
Figura 4.5 -	Empacotamento compacto aleatório monodisperso e isotrópico de 1 000 esferas sem atrito superficial, com fator de empacotamento de $\eta = 0,644$ e raio das bolas $r = 0,5362$	72
Figura 4.6 -	Corte transversal para $z = 3$ do empacotamento mostrado na Figura 4.5.....	73
Figura 4.7 -	Variação do raio interno e externo em função do número de eventos.....	74
Figura 4.8 -	Fator de empacotamento calculado através do método de Monte Carlos.....	75
Figura 4.9 -	Histograma do número de vizinhos com uma tolerância $\delta = 10^{-3}$	77
Figura 4.10 -	Evolução do fator de empacotamento em função da variação da taxa de contração.....	78
Figura 4.11 -	Empacotamento de esferas e corte transversal do mesmo ($z = 3$) para um empacotamento com taxa de compactação de 5×10^{-7} ($\eta = 0,637$ e $r = 0,5335$).....	79
Figura 4.12 -	Evolução temporal da taxa de contração no processo de compactação de esferas rígidas.....	80
Figura 4.13 -	Função densidade de probabilidade (PDF) de tamanho de poro para o empacotamento de esferas rígidas discutidas neste trabalho.....	85
Figura 4.14 -	Implementação do algoritmo para calcular a função de outocorrelação de <i>dois</i> -pontos.....	86

Figura 4.15 -	Função de correlação de dois pontos $S_2(r)$ em função diferentes distâncias r . Lembrando que a linha pontilhada ($r \rightarrow \infty$) nos retorna o valor de ϕ^2	87
Figura 4.16 -	Funções de autocorrelação calculadas com base em duas malhas de pontos com parâmetros de rede diferentes.....	87
Figura 4.17 -	À esquerda temos a função de autocorrelação $S_2(r)$, à direita a distribuição de tamanho de poro para empacotamento de esferas rígidas e monodispersas com $\eta = 0,637$	88
Figura 4.18-	Figura 4.18- Ajustes matemático feitos na distribuição de poros mostrado na Figura 4.13. A curva preta representa um ajuste com uma distribuição gaussiana. A curva sólida representa um modelo descrito no texto.....	90
Figura 4.19-	Figura 4.19- Função de autocorrelação e distribuição de tamanho de poro para um ECA com taxa de compactação de 10^{-6} ($\eta = 0,632$ e $r_{int} = 0,5317$).....	91
Figura 4.20 -	Figura 4.20- Função de autocorrelação calculada para os diferentes sistemas obtidos conforme discutido no texto. As curvas inferiores representam sistemas com $r = 0,6217$ (cor magenta) e $r = 0,6517$ (cor amarela).....	92
Figura 4.21-	Função de autocorrelação e distribuição de tamanho de poro para mostra com raios de esferas igual a $r = 0,6517$	93
Figura 4.22 -	Entropia em função da porosidade para os diferentes sistemas.....	94
Figura 4.23 -	À esquerda temos uma imagem de microtomografia de uma seção transversal de uma rocha do reservatório Lagoa Salgada. À direita sua representação geométrica do espaço poroso.....	96
Figura 4.24 -	Função de autocorrelação da estrutura porosa de uma rocha digitalizada.....	97
Figura 4.25 -	Função $S_2(r)$ para um sistema de esferas interpenetráveis e rocha natural. L é o tamanho do sistema.....	98
Figura 4.26 -	Reconstrução da função de autocorrelação de uma rocha com um sistema de esferas interpenetradas.....	100
Figura 4.27 -	Reconstrução da função de autocorrelação de uma rocha com um sistema de esferas interpenetradas para uma “temperatura” diferente.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1-	Comparação de vários modelos de empacotamentos	17
Tabela 4.1-	Número de primeiros vizinhos para diferentes critérios	76

SUMÁRIO

1. Introdução	15
1.1. História e características do empacotamento compacto aleatório (ECA)	16
1.2. Objetivos	20
2. Empacotamento compacto aleatório. Algoritmo	21
2.1. O Empacotamento compacto aleatório (ECA) de esferas está definido?	22
2.2. Algoritmos computacionais utilizados nos estudos de embalagem compacta aleatória	23
2.2.1. Algoritmo Lubachevsky-Stillinger (LT)	23
2.2.2. Algoritmo Jodrey-Tory (JT)	27
3. Descrição estatística de materiais porosos heterogêneos aleatórios	31
3.1. Definição de porosidade e fator de empacotamento	32
3.1.1. Porosidade efetiva	35
3.1.2. Fator de empacotamento	35
3.2. Descritores estatísticos na caracterização da microestrutura de materiais heterogêneos aleatórios	36
3.2.1. Descrição estatística do problema	37
3.2.2. Função de probabilidade de n-pontos	39
3.2.3. Simetria homogênea e não homogênea	42
3.2.4. Função de probabilidade de dois-pontos para meios porosos	44
3.2.5. Função distribuição de tamanho de poro	46
3.2.6. Entropia de tamanho de poro em empacotamento compacto aleatório	48
3.3. Caracterização experimental de estruturas porosas de rochas naturais	52
3.4. Reconstrução de meios aleatórios	55
3.5. Métodos computacionais.....	59
3.5.1. Algoritmo LS.....	59
3.5.2. Algoritmo JT.....	60
3.5.3. Porosidade e fator de empacotamento.....	61
3.5.4. Número de vizinhos geométricos	61
3.5.5. Distribuição de tamanho de poro.....	62

3.5.6. Função de autocorrelação de <i>dois</i> -pontos $S_2^i(r)$: Empacotamento compacto aleatório.....	62
3.5.7. Função de autocorrelação de <i>dois</i> -pontos $S_2^i(r)$: Formação sedimentar Lagoa Salgada.....	63
3.5.8. Técnica de reconstrução de meios aleatórios.....	64
4. Resultados	66
4.1. Algoritmos computacionais para gerar ECA	67
4.1.1. Algoritmo Lubachevsky-Stillinger (LT)	67
4.1.2. Estudos do algoritmo Jodrey-Tory (JT)	71
4.1.3. Influência da taxa de compactação no algoritmo JT.....	77
4.2. Caracterização da microestrutura porosa de ECA	81
4.2.1. Identificação da matriz porosa	82
4.2.2. Distribuição de tamanho de poro	84
4.2.3. Função de autocorrelação de dois-pontos $S_2(r)$	85
4.2.4. Cálculo de entropia do empacotamento	89
4.3. Simulação das propriedades de sistemas naturais a partir de ECA	94
4.3.1. Sistema simulado de Rocha reservatório: Lagoa Salgada	95
4.3.2. Descrição estatística de rocha porosa (materiais heterogêneos)	96
4.3.3. Reconstrução de rocha reservatório: Lagoa salgada	97
5. Conclusão	102
6. Referências	105

Capítulo 1

Introdução

1.1. História e características do empacotamento compacto aleatório (ECA)

Há muitos séculos cientistas de várias partes do mundo vêm tentando encontrar uma maneira mais eficiente de embalar corpos aleatoriamente em embalagens com geometria bem definida com o objetivo de minimizar o desperdício de espaço físico. Foi partindo do objetivo de maximizar a eficiência de pilhagem e embalagem uniforme de corpos que nasceu o interesse pelo estudo do empacotamento compacto. Nos tempos moderno e contemporâneo este estudo tomou impulso pela utilização destes sistemas na caracterização de estruturas atômicas e moléculas, e logo depois no estudo de microestruturas de materiais porosos e granulares, e no entendimento de aglomerados de células vivas [1].

Um das primeiras situações que esbarraram com o problema de embalar corpos foi na pilhagem de bolas de canhões no navio do comandante e corsário Walter Raleigh [2]. E foi a partir deste problema que em 1586 o empacotamento de esferas foi estudado matematicamente por Thomas Harriot. Thomas era consultor científico de Walter, que lhe deu a tarefa de estudar uma forma mais eficiente de empilhar bolas de canhão no convés de seu navio. Era comum as bolas de canhão serem pilhadas em armações de madeira retangulares ou triangulares, formando pirâmides com bases de três e quatro lados, formando arranjos periódicos de retículos cúbicos de face centrada, que revelaram muito tempo depois uma grande semelhança com a teoria atômica moderna [3]. Por conta disso, vários modelos de corpos compactados vêm sendo estudados. Na Tabela 1.0 [4] mostra os valores experimentais de embalagens compactas aleatória e não aleatórias de esferas rígidas, com suas respectivas densidades de empacotamento e frações de espaços vazios. O foco dos nossos estudos estará será em empacotamentos compactos aleatórios de esferas rígidas monodispersas, pois a característica de aleatoriedade deste empacotamento é de fundamental importância para dar suporte estatístico ao estudo de microestruturas de materiais heterogêneos.

Materiais heterogêneos que apresentam em sua constituição domínios de diferentes fases ou compostos, como um policristal, podem apresentar fases líquidas, sólida ou gasosas, dependendo do material estudado. Neste trabalho concentraremos nossos esforços em sistemas onde as escalas de comprimento microscópicas e domínios sejam bem maiores que as dimensões moleculares, tendo em vista a possibilidade de estudar as propriedades macroscópicas destes meios através de análises clássicas.

Tabela 1.1: Comparação de vários modelos de empacotamentos [4].

Modelo	Descrição	Fração Vazia	Densidade do pacote
Empacotamento regular fino	Estrutura cúbica.	0,4764	0,5236
Empacotamento aleatório muito solto	Esferas Compactadas lentamente.	0,44	0,56
Empacotamento aleatório Solto	Esferas Compactadas rapidamente.	0,40 até 0,41	0,59 até 0,60
Empacotamento aleatório derramado	Derramadas no recipiente.	0,375 até 0,391	0,609 até 0,625
Empacotamento compacto aleatório	Esferas vibradas.	0,359 até 0,375	0,625 até 0,641
Empacotamento regular compacto	Rede fcc ou hcp.	0,2595	0,7405

Materiais heterogêneos que apresentam em sua constituição domínios de diferentes fases ou compostos, como um policristal, podem apresentar fases líquidas, sólida ou gasosas, dependendo do material estudado. Neste trabalho concentraremos nossos esforços em sistemas onde as escalas de comprimento microscópicas e domínios sejam bem maiores que as dimensões moleculares, tendo em vista a possibilidade de estudar as propriedades macroscópicas destes meios através de análises clássicas. Os fenômenos físicos de interesse acontecem em escalas microscópicas (dezenas de nanômetros), por isso usaremos o termo microestrutura para falar de escalas “microscópica”, mas microestruturas só podem ser caracterizadas estatisticamente, assim o uso do termo materiais heterogêneos “aleatórios” representa bem nosso objetivo de estudar meios materiais estatisticamente, onde uma realização ω na região do espaço $V_1(\omega)$ gere dados estatísticos confiáveis. Com isso, vamos focar nos estudos na caracterização de materiais heterogêneos porosos constituídos de partículas monodispersas e com distribuição isotrópica, utilizaremos para isso análise estatística de sua distribuição de poros. Análises semelhantes serão feitas em modelos de empacotamento compacto de esferas para comparação de resultados.

Foi constatado que a característica mais estudada em sistemas de corpos compactados é encontrar o limite de máxima densidade de compactação, sendo sua determinação precisa um grande desafio por sua grande dependência do protocolo de montagem experimental da embalagem. Por conta deste problema, os estudos do empacotamento compacto tomaram um grande avanço com a utilização de algoritmos computacionais que minimizavam os problemas experimentais decorrente da dificuldade de variação dos parâmetros físicos na montagem das embalagens. A partir dos avanços computacionais, sistemas de corpos empacotados se

mostraram um bom modelo para estudar materiais com microestruturas complexas, como materiais heterogêneos de baixa porosidade [4].

Na primeira parte deste trabalho faremos um estudo da embalagem compacta aleatória de esferas utilizando dois algoritmos computacionais conhecidos. A primeira análise será o algoritmo computacional criado por Lubachevsky-Stillinger (LS) [5] em 1990, que consiste na geração de N pontos aleatoriamente distribuídos em uma célula unitária bidimensional com distribuição uniforme, sujeita a condições de contorno periódicas. Este algoritmo usa dinâmica molecular como base de funcionamento, pois os N pontos gerados crescem a uma taxa constante conforme vão se movimentando, sendo seu objetivo final a compactação de N discos na região retangular. Onde o número de eventos e a taxa de crescimento dos discos são os parâmetros que se mostraram mais representativos na obtenção da compactação máxima. Por causa do grande tempo computacional na geração de empacotamentos bidimensionais de discos o algoritmo LS foi abandonado, nos levando a utilização do algoritmo computacional criado por Jodrey e Tory (JT) [6] que gera uma distribuição aleatória de N centros de esferas sobrepostas em um espaço tridimensional com condições de contorno periódicas, onde raios internos e externos são criados e reajustados com o objetivo de diminuir a sobreposição. Com a utilização do algoritmo JT faremos um estudo da matriz porosa da embalagem compacta aleatória de esferas rígidas monodispersas, tendo como interessa sua posterior utilização como modelo aproximado de matérias heterogêneos porosos. Para isso faremos uso de funções de descritores estatísticos (como por exemplo, a função probabilidade de n -pontos $S_n^i(\mathbf{x})$) que fornece informações estatísticas sobre a distribuição de poros do sistema.

Até a densidade de aproximadamente $\eta \approx 0,64$ o empacotamento compacto de esferas se mostra aleatório, acima deste valor a estrutura começa a se organizar em redes organizadas cristalinas, tornando esse valor limite uma região de aparente transição de fase, que sugere que a medida da entropia seja útil nos estudos deste fenômeno. Estudos de entropia em embalagens de esferas rígidas monodispersas também se mostraram importantes na caracterização das microestruturas deste sistema como visto em alguns artigos [7], não se limitando apenas a embalagens monodispersas de esferas, mas também polidispersas e partículas com variadas geometrias. Mas para estudar entropia em sistemas atômicos (sem trocar de calor), a energia térmica teve que ser substituída pelo volume livre, formando assim uma ponte para os estudos dos espaços vazios interpartícula deste sistema.

Tendo em mente está importância, vamos utilizar o algoritmo JT para estudar a geometria do espaço poroso do empacotamento compacto de esferas rígidas monodispersas. Um segundo

objetivo é tentar usar os resultados deste estudo para simular a estrutura de poros de um sistema natural, especificamente, uma rocha natural similar às encontradas em reservatórios de petróleo. Para isso, usaremos imagens de microtomografia computadorizada de raios X. Depois de processadas, as imagens de microtomografias são subdivididas em pixels no caso 2D e voxels no caso 3D, essas subdivisões tem dimensão bem definidas que servem de suporte para o estudo estatísticos do meio poroso.

Técnicas de processamento de microtomografias deram um grande avanço ao estudo e caracterização de materiais heterogêneos aleatórios, sendo vistas como umas das técnicas não destrutiva mais avançadas para esse tipo de estudo, proporcionando uma visão tridimensional da estrutura granular e porosa dos materiais.

Na última seção deste texto faremos uso de técnicas de simulação para tentar reconstruir meios heterogêneos aleatórios, a partir do conhecimento da função de autocorrelação. Esse procedimento mostra-se eficaz para gerar estruturas porosas reconstruídas, e suas imagens resultantes podem ser úteis para se obter propriedades macroscópicas desejadas, como propriedades de transporte, eletromagnéticas e mecânicas. Pode se observar também que os processos de reconstrução podem esclarecer e muito a natureza das informações contidas nas funções de correlação estatística que são implementadas. Isso potencialmente pode ajudar a identificar as funções de correlação apropriadas que podem efetivamente caracterizar uma classe de estruturas [8].

Por fim, a técnica de reconstrução vai nos ajudar a reconstruir a função de autocorrelação de uma rocha natural a partir da função de autocorrelação de um empacotamento compacto aleatório de esferas. Para isso, o empacotamento de esferas sofreu adaptações em sua estrutura morfológica, como dimensões de raios internos e porosidades para ser adequar as condições físicas de uma rocha natural, só depois disso a reconstrução de sua função de autocorrelação foi possível.

1.2. Objetivos

Resumindo, este trabalho consta de três partes principais. A primeira é estudar o fenômeno do empacotamento e conseguir implementar um algoritmo para se obter um empacotamento compacto de esferas monodispersas. O segundo ponto consiste na caracterização estatística da fase de interesse (estrutura porosa) dos empacotamentos, enquanto o terceiro objetivo é usar o empacotamento como ponto de partida para reconstruir a geometria do espaço poroso de uma rocha natural similar às encontradas em reservatórios de petróleo.

Os objetos deste trabalho estão resumidos nas seguintes metas ou objetivos secundários listados a baixo.

- 1) Fazer um estudo detalhado do modelo de empacotamento compacto de esferas rígidas através de revisão bibliográfica de assuntos referentes ao problema de compactar corpos.
- 2) Implementar algoritmos computacionais já existentes na literatura como suporte para entender os aspectos físicos do empacotamento compacto e suas possíveis aplicações em sistemas reais.
- 3) Caracterizar estatisticamente as microestruturas geométricas do espaço poroso obtido através do empacotamento compacto de esferas mediante descritores estatísticos comumente usados para estudar sistemas heterogêneos.
- 4) Comparar a caracterização da estrutura de poros com estudos similares feitos em microestruturas de rochas porosas (sistemas heterogêneos naturais).
- 5) Utilizar técnicas computacionais (algoritmo de Metropolis) para reconstruir (ao menos parcialmente) a estrutura de poros obtida experimentalmente através de estudos de microtomografia de raios X em rochas naturais.

Capítulo 2

Empacotamento compacto aleatório. Algoritmos

2.1. O Empacotamento compacto aleatório (ECA) de esferas está definido?

Mesmo com muito anos de estudo, algumas questões ligadas à definição precisa do empacotamento compacto aleatório não estão bem entendidas, principalmente a definição teórica da máxima densidade do ECA [9].

A partir da conjectura formulada por Kepler em 1611, foi pensando que a fração de ocupação do empacotamento compacto de esferas monodispersas, era correspondente ao empacotamento compacta cúbica de face centrada (fcc), sendo igual a $\pi/\sqrt{18} \approx 0,745$. Mas, resultados experimentais vinham mostrando que a densidade máxima de empacotamento aleatório compacto de esferas rígidas sem atrito tem seu limite em 64% [10], mas até então sem interpretação física. A tentativa de interpretação física veio com a utilização da mecânica estatística, que por falta de leis de conservação bem definidas para o estado compactado de esferas, utilizou a análise de volume livre como o análogo à energia de sistemas em equilíbrio térmico. Nesta abordagem o volume livre chamado de w é dividido em um conjunto de volumes menores sobrepostos chamados de diagrama de Voronoi. Através deste modelo se mostrou que o limite da densidade do ECA está em 63,4% [12].

Formalmente o termo embalagem compacta se refere ao contato que os corpos componentes da embalagem têm uns com os outros, tendo assim um número de coordenação em média mais alto [9]. Portanto, o empacotamento compacto aleatório pode ser definido como uma coleção de corpos empacotados com configuração amorfa mais densa possível.

Experimentalmente existe também indefinição em relação ao ECA, como mostrado no experimento clássico de Scott e Kilgour (1969) [10]. O experimento se baseou na observação de esferas de tamanho iguais sendo despejadas em um recipiente (taxa constante) submetido a vibrações verticais por um tempo grande o suficiente até a máxima densidade de compactação fosse atingida, encontrando um valor de aproximadamente $\eta \approx 0,637$. Os parâmetros dinâmicos que poderiam sofrer variação foram a taxa de vazão de despejo e a frequência de vibração. Mas em 1997 Pouliquen Nicolas e Weidman [11] obtiveram valores de densidades mais altos com o mesmo experimento, modificando apenas a direção de vibração do recipiente, mostrando assim, que os resultados são fortemente dependentes dos protocolos de montagem do experimento.

Uma outra controvérsia importante está na própria nomenclatura do sistema, “empacotamento compacto aleatório”, onde o termo “compacto” nos dá a entender que o sistema está em uma situação onde não seja mais possíveis deslocamentos de partículas para nenhuma direção, mas de acordo com vários experimentos, o sistema pode se encaminhar para estados com densidades superiores, levando à formação de estruturas cristalinas organizadas [13], perdendo assim aleatoriedade.

2.2. Algoritmos computacionais utilizados nos estudos de embalagem compacta aleatória

Os modelos computacionais de empacotamentos compactos de esferas rígidas são muito úteis no estudo de estruturas internas de materiais com baixa porosidade. Sua atratividade advém da topologia complexa e desordem associada à monodispersidade ou polidispersidade dos corpos que compõem os materiais. Mas o ponto forte da utilização dos algoritmos computacionais está em sua flexibilidade em ajustes de parâmetros com o objetivo de representar situações reais, como variação rápida em distribuição de tamanho de esferas, porosidade, velocidade de compactação, tamanho de caixa, entre outros parâmetros facilmente modificados. Vantagens essas que não temos na montagem física experimental do sistema, tornando assim os modos experimentais de obtenção de resultados limitados e demorados [14].

2.2.1. Algoritmo Lubachevsky-Stillinger (LS)

Em 1990 Lubachevsky e Stillinger [5] criaram um procedimento numérico que simula um processo físico de empacotamento de partículas em uma célula quadrada, com objetivo de compactar partículas até uma fração de ocupação máxima [15]. Inicialmente o algoritmo gera N pontos distribuídos uniformemente em um plano bidimensional (ou tridimensional também) sujeito a condições de contorno periódicas, com suas componentes de velocidade aleatoriamente distribuídas entre -1 e 1 . Em $t = 0$ os pontos são infinitesimais, já em $t > 0$, eles crescem, formando discos de diâmetro $a(t)$ que variam com o tempo, sendo $a(0) \approx 0$ no

começo das interações. Com o crescimento dos círculos, as colisões tornam-se frequentes, essa frequência aumenta em função de $a(t)$.

Esses tipos de colisões não podem ser estudados pela dinâmica convencional de colisões, pois as energias cinéticas das colisões não se conservam quando as dimensões dos corpos que compõem o sistema variam com o tempo. Sabendo disso, a dinâmica de colisões tem que ser alterada para um sistema em que $a(t) > 0$. A Figura 2.1 mostra colisão entre os pares de discos 1 e 2, com vetores velocidades \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 antes da colisão [16].

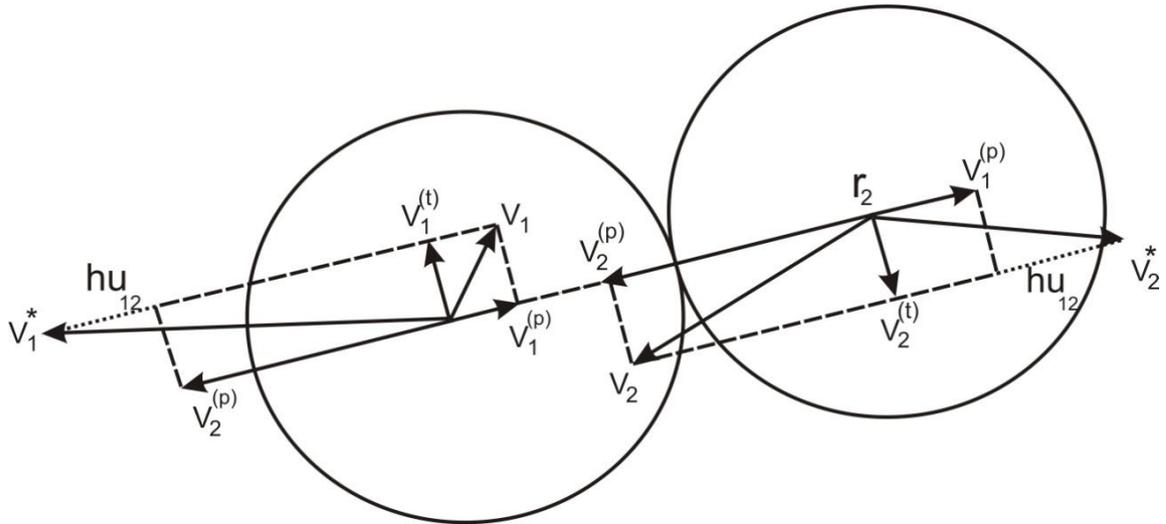


Figura 2.1: Representação esquemática das componentes paralelas e transversais resultantes da colisão de dois discos [5].

A Figura 2.1 mostra a possibilidade de representar as velocidades \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 em função de suas componentes paralelas (p) e transversais (t) à direção que une as esferas, sendo escritas desta maneira:

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1^{(p)} + \mathbf{v}_1^{(t)} \quad (2.0)$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_2^{(p)} + \mathbf{v}_2^{(t)}, \quad (2.1)$$

onde temos que

$$\mathbf{v}_i^{(p)} \cdot \mathbf{v}_i^{(t)} = 0 \quad (1.2)$$

$$\mathbf{v}_i^{(t)} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = 0 \quad i = 1, 2. \quad (2.3)$$

As componentes da velocidade transversal não mudam, enquanto que as componentes paralelas são trocadas e modificadas por uma grandeza aditiva h . Então temos as velocidades depois do choque representadas pelos vetores no tempo t_c escritas como [17]

$$\mathbf{v}_1^* = [\mathbf{v}_2^{(p)} + h\mathbf{u}_{12}] + \mathbf{v}_1^{(t)} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{v}_2^* = [\mathbf{v}_1^{(p)} + h\mathbf{u}_{21}] + \mathbf{v}_2^{(t)} \quad (2.5)$$

Onde \mathbf{u}_{12} é o vetor unitário:

$$\mathbf{u}_{12} = \frac{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = -\mathbf{u}_{21}. \quad (2.6)$$

A variação da energia cinética antes e depois da colisão é dado por

$$(|\mathbf{v}_1^*|^2 + |\mathbf{v}_2^*|^2 - |\mathbf{v}_1|^2 - |\mathbf{v}_2|^2) = h(\mathbf{v}_1^{(p)} - \mathbf{v}_2^{(p)}) \cdot \mathbf{u}_{21} + h^2, \quad (2.7)$$

onde $h > 0$. Um requisito necessário para falar de uma colisão entre dois corpos seria afirmar que

$$(\mathbf{v}_1^{(p)} - \mathbf{v}_2^{(p)}) \cdot \mathbf{u}_{21} > 0. \quad (2.8)$$

Vemos que a energia cinética total aumenta a cada colisão. Mesmo para casos de sistemas com corpos em três dimensões, a taxa de crescimento do diâmetro é considerada constante

$$a(t) = a_0 t \quad a_0 > 0.$$

Os parâmetros dinâmicos de fácil modificação são o número de esferas, dimensões da caixa, taxa de crescimento do diâmetro das esferas, e número de eventos, sendo este último mostrou-se determinante no processo de densificação do empacotamento. Na implementação do algoritmo usamos a definição de que:

$$\text{evento} = (\text{colisões de esferas, travessias de fronteiras}). \quad (2.9)$$

Na equação 2.9, “travessias de fronteiras” representa discos atravessando os limites da fronteira bidimensional na região de empacotamento. O número de eventos determina o tempo de compactação dos discos (tempo de computação), sendo ele determinante para o processo de

empacotamento. Portanto, em relação aos nossos objetivos um estudo sobre esse parâmetro será essencial para determinar a eficiência deste algoritmo, sendo a relação entre os resultados e o tempo computacional gasto no processo de compactação o aspecto determinante para a continuidade dos estudos utilizando este algoritmo. O fator tempo neste trabalho é determinante, pois não contamos com equipamentos computacionais avançados que poderiam otimizar o processamento de dados, diminuindo assim o tempo computacional. Por conta deste fato, utilizamos o algoritmo com maior eficiente no fator tempo e mais simples de implementar. A Figura 2.2 mostra o fluxograma dos passos do funcionamento do algoritmo numérico.

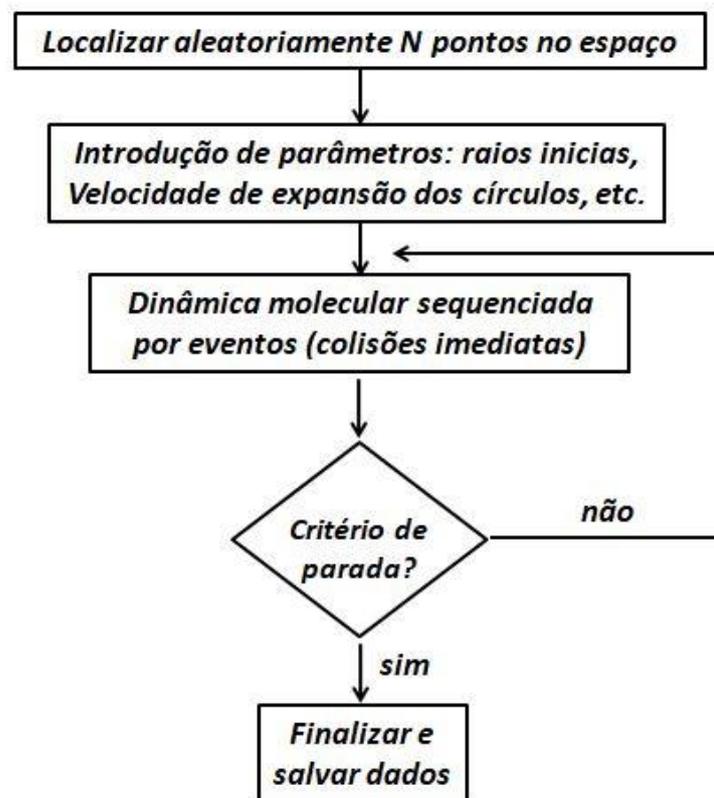


Figura 2.2: Esquema e passos de comandos do algoritmo na geração de pacotes compactos de discos.

Na Figura 2.3 vemos um exemplo de um empacotamento de discos gerado pelo algoritmo no artigo original dos autores para um empacotamento de 2 000 discos monodispersos.

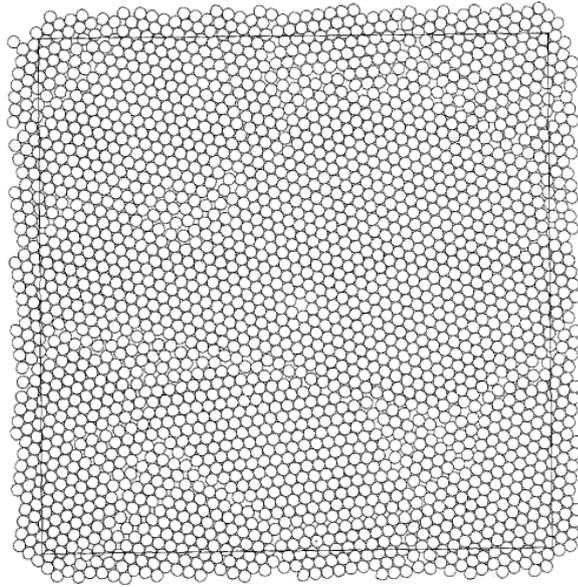


Figura 2.3: Empacotamento fechado aleatório de 2 000 discos contidos em uma estrutura quadrada, submetida a condições periódicas de contorno e 2×10^6 eventos, com fator de empacotamento igual a $\eta = 0,868$ [5].

A variação do diâmetro dos discos é dada a uma taxa constante. Este parâmetro pode ser facilmente modificado no código do algoritmo, e se mostrou importante na variação do fator de empacotamento até seu valor máximo. Por conta disso, foi estudado esse comportamento, como forma de entender suas implicações nos assuntos pertinentes a este trabalho.

2.2.2. Algoritmo Jodrey – Tory (JT)

Como discutido, simulações computacionais de embalagens fechadas aleatórias de esferas idênticas monodispersas e isotrópicas têm como objetivo facilitar os estudos e a caracterização de microestruturas de diversos tipos de matérias heterogêneas. Um dos principais parâmetros físicos estudado em simulações computacionais de empacotamento aleatório de esferas é a determinação do máximo fator de empacotamento η (densidade máxima de ocupação das esferas). Como discutido na seção anterior, experimentos físicos encontraram valores aproximadamente iguais a $\eta \approx 0,634$, até outros com valores entorno de $\eta \approx 0,637$. Por sua vez, W. S. Jodrey e Elmer M. Tory criaram um método computacional (algoritmo Jodrey – Tory [JT]) com o qual conseguiram facilmente frações de empacotamento entre 0,642

e 0,649, bem maiores que alguns dos valores experimentais reportados [6]. Na Figura 2.4 é mostrado o fluxograma do funcionamento básico do algoritmo.

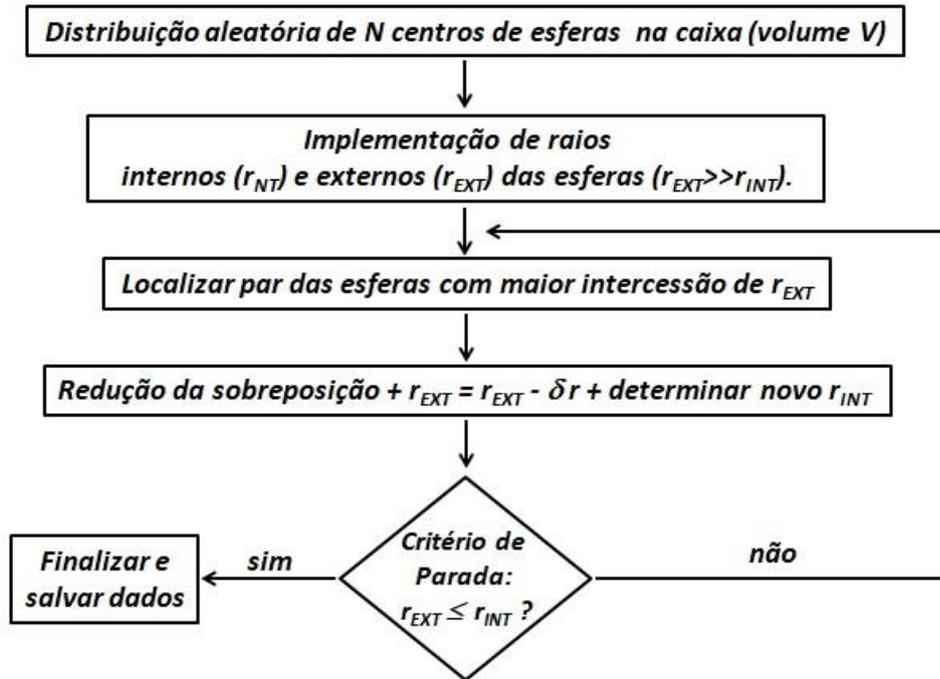


Figura 2.4: Passos do funcionamento do algoritmo JT.

O método computacional JT consiste em gerar uma distribuição aleatória de pontos em uma célula cúbica tridimensional sujeita a condições periódicas de contorno. Cada ponto é o centro de uma esfera com raios iniciais interno e externo. O raio externo inicial é muito grande, fazendo a soma dos volumes das esferas se iguale praticamente ao volume do cubo, com fator de empacotamento inicial $\eta \approx 1$. O raio interno é muito pequeno, sendo aproximado gradativamente ao raio externo a cada interação. Depois de introduzir os raios (externo e interno), o programa localiza pares de centros de esferas mais próximas e calcula sua distância d . A partir desta distância o raio interno r_{int} é definido como a metade desta distância comum as duas esferas. Na Figura 2.5 temos ilustração deste processo [13].

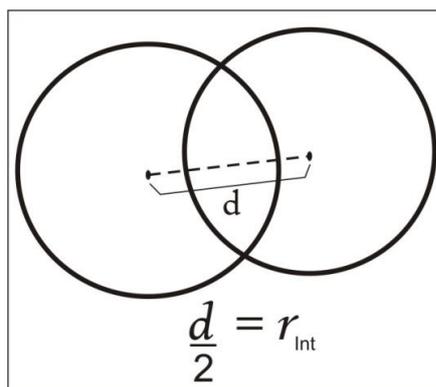


Figura 2.5: Representação do raio interno.

Nos passos seguintes o algoritmo sempre identifica as esferas com a maior sobreposição dos raios externos como vemos na Figura 2.6, e reduz lentamente a sobreposição dos diâmetros externos. Esta redução da sobreposição é realizada afastando as esferas por igual ao longo do raio que as une, até que a distância entre as esferas seja duas vezes o raio externo das mesmas. Note que nesta etapa as esferas afastadas podem penetrar outras esferas do sistema. Durante cada iteração deste tipo o raio interno é recalculado como a metade da menor distância entre as esferas. Antes de reiniciar o próximo passo o algoritmo reduz o raio externo das esferas com uma taxa de contração, a qual irá determinar o fator de empacotamento final.

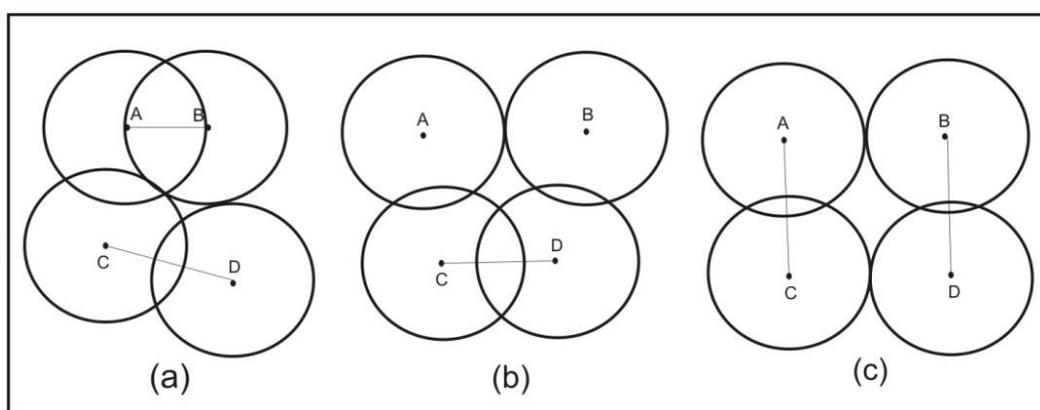


Figura 2.6: Etapas no processo de eliminação da superposição em um sistema de quatro discos com seus raios mostrados. (a) A maior sobreposição está relacionada aos discos de centros AB, lembrando que o algoritmo escolhe a pior sobreposição com base na interseção dos raios externos. (b) Depois que AB não estão mais sobrepostas é a vez dos centros CD, que eram o segundo par mais próximo na fila. (c) Como foi dito no texto acima, as esferas no processo de espalhamento na direção d podem penetrar em outros discos, reiniciando novas interações [6].

O processo termina quando os raios externos das esferas se tornam menores que os raios internos, ou seja, as esferas não estão interseccionadas. Esse comportamento é idêntico para todos os outros centros de esferas.

Como bem destacado na referência original [6] o algoritmo representa em realidade uma transição determinística de uma distribuição de pontos (distribuição aproximada de Poisson) para um empacotamento denso de esferas. O algoritmo JT permite obter facilmente empacotamentos em duas e três dimensões com densidades finais perto dos valores encontrados em diferentes experimentos. A figura tridimensional gerada do empacotamento compacto de esferas lisas sem atrito em uma célula cúbica está mostrada na Figura 2.7.

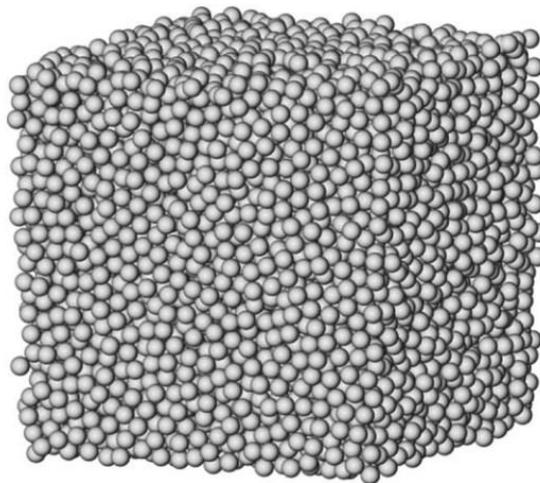


Figura 2.7: Empacotamento compacto aleatório de 10 000 esferas monodispersas com fator de empacotamento de $\eta = 0,64$ [13].

Finalmente, deve-se ressaltar que ao final do programa este algoritmo produz um empacotamento onde somente duas esferas estão em contato direto, no entanto muitas esferas estão bem próximas entre si. No trabalho original, os autores do algoritmo, demonstram a existência de uma distribuição de vizinhos entre as esferas. Neste contexto, duas esferas são consideradas vizinhas se elas estão a uma distância menor que certo critério de tolerância δ [6]. Tomando como critério que define esferas vizinhas como um par de esferas afastadas uma distância menor que 10^{-4} vezes a distância entre elas, os autores mostraram que para empacotamentos compactos o modo da distribuição de vizinhos está em torno de cinco ($n = 5$), apesar de algumas esferas não terem vizinhos de acordo com o critério.

Capítulo 3

Descrição estatística de materiais porosos heterogêneos aleatórios

Em muitos sistemas artificiais ou materiais heterogêneos o estudo de suas propriedades físicas e químicas passa pela definição de duas fases bem definidas, a fase sólida e fase porosa a qual representa o espaço vazio entre as partículas ou estruturas do sistema poroso. Esta última fase (porosa) determina muitas das propriedades petrofísicas (ou de outra natureza) nestes sistemas binários, por exemplo, propriedades de transporte de massa, etc. Por este motivo, conhecer e caracterizar a estrutura ou representação geométrica do espaço poroso torna-se uma área de interesse dentro da física de sistemas ou materiais heterogêneos. Estes estudos que visam a caracterização estatística da estrutura de poros nestes sistemas heterogêneos são realizados através do uso de uma série de ferramentas ou descritores estatísticos aplicados sobre representações geométricas da estrutura de poros. Neste capítulo vamos definir alguns conceitos referentes a esta problemática, além de descrever algumas das ferramentas estatísticas comumente usadas para caracterizar a estrutura de poros de sistemas heterogêneos.

3.1. Definição de Porosidade e fator de empacotamento

Porosidade é definida como a medida da fração de espaços vazios de um material, sendo eles conectados ou não conectados. O espaço poroso consiste de uma rede irregular de poros, sendo que existem termos que distinguem espaços de poros relativamente estreitos e espaços maiores, sendo as constrições estreitas que interligam os espaços vazios chamados de gargantas de poros ou pescoços de poro, sendo garganta o termo mais usado. Portanto, se os espaços vazios são conectados, chamamos então o resultado do cálculo para determinar esses espaços de porosidade efetiva, onde suas redes de conexões servem de suporte para percolação de fluidos [4]. Na Figura 3.1 temos duas ilustrações de meios porosos, a figura do lado direito representa um corte em z de um pacote de esferas monodispersas e a figura da esquerda representa uma imagem microtomográfica de raios X de uma rocha real, onde as regiões de cor clara representa o meio poroso, e a escura, matriz sólida [18].

Matematicamente, a porosidade do meio poroso é definida como a razão do volume dos espaços vazios pelo volume total do material, também chamada de porosidade absoluta, ou seja:

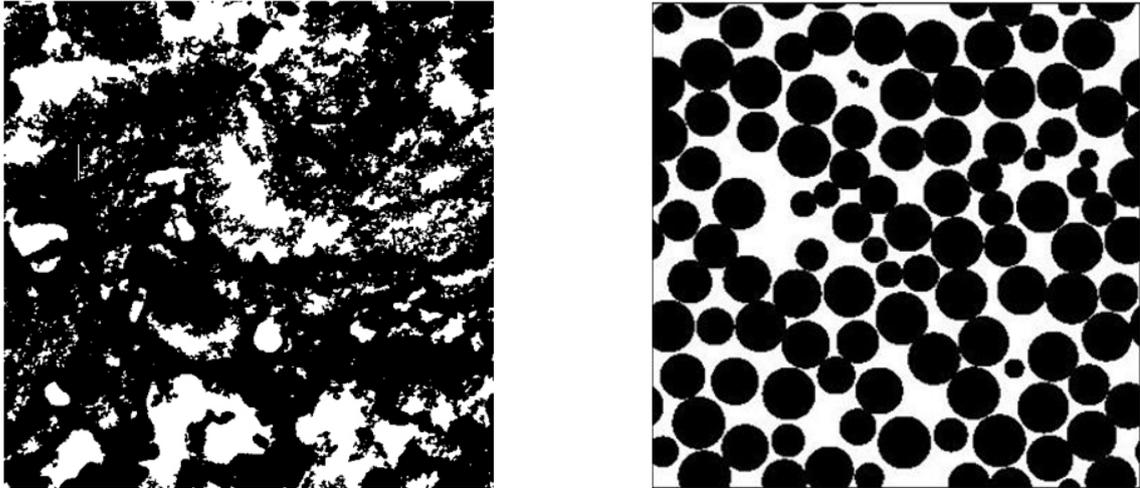


Figura 3.1: (Lado direito) - Representa uma seção transversal de amostra de rocha reservatório. (Lado esquerdo) - Imagem de uma seção transversal de um empacotamento compacto aleatório de esferas rígidas.

$$\phi = \frac{V_v}{V_t}. \quad (3.0)$$

Temos então que ϕ é chamado de porosidade, V_v o volume dos espaços vazios e V_t o volume total do material. O volume vazio é dado por:

$$V_v = V_t - V_g \quad (3.1)$$

onde V_g representa o volume dos grãos ou volume da matriz sólida, no caso de materiais reais, mas para o sistema de empacotamento de esferas, V_g seria o volume das esferas. Uma forma de encontrar a porosidade absoluta experimentalmente é através da moagem do material até reduzi-la em grãos, a medida da diferença de volume ocupada posteriormente é o volume poroso absoluto [19].

Com objetivo de exemplificar o conceito de porosidade em sistemas de esferas empacotadas vamos discutir uma situação de um sistema ideal cristalino, onde temos um material formado por grãos perfeitamente esféricos com mesmos raios, alocados em uma célula cúbica, em um arranjo CFC (cúbico de face centrada) [20], como na Figura 3.2.

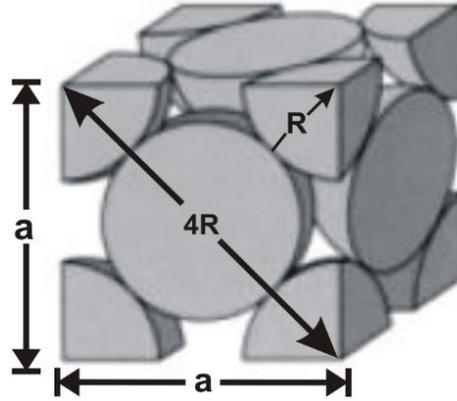


Figura 3.2: Estrutura cúbica de face centrada com grãos esféricos.

O raio das esferas é R , o cubo tem aresta a . Assim R escrito em termos de a , utilizando o teorema de Pitágoras, ficaria assim escrito:

$$a^2 + a^2 = 4R^2$$

$$2a^2 = 16R^2$$

$$a^2 = 8R^2$$

$$a = 2R\sqrt{2}$$

Considerando que temos quatro esferas dentro da célula, pode-se encontrar o volume do espaço vazio fazendo uso da equação 3.1:

$$V_v = (2R\sqrt{2})^3 - 4\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

$$V_v = 8R^3(\sqrt{2})^3 - \frac{16}{3}\pi R^3$$

$$V_v = 5,871R^3$$

Usando a equação 3.0, temos:

$$\phi = \frac{5,871R^3}{(2\sqrt{2})^3 R^3} = 0,2595 (25,9\%)$$

Encontramos assim uma porosidade de 25,9% no sistema mostrada na Figura 3.2. Observe também que a porosidade é independente dos raios das esferas. Assim, em materiais granulares perfeitamente cristalinos, formados por esferas idênticas empacotadas a porosidade dependerá só do arranjo das esferas e não do tamanho das mesmas.

Por outro lado, o trabalho de calcular a porosidade de sistemas de esferas disposta aleatoriamente em uma região específica se torna muito complexo, sendo necessário para este trabalho métodos numéricos.

3.1.1. Porosidade Efetiva

O volume poroso pode ser formado por regiões isoladas ou conectadas entre si. Assim, porosidade efetiva é definida pela razão do volume dos poros interconectados V_{int} e o volume total do material V_t , podendo ser escrito como

$$\phi = \frac{V_{int}}{V_t} \quad (3.2)$$

Este parâmetro é de fundamental importância no processo de recuperação de óleo na indústria petroquímica, pois caracteriza o máximo volume de fluido que pode ser extraído de uma rocha reservatório. A obtenção do volume poroso interconectado V_i de uma amostra rocha pode ser obtida por meio de sua saturação por um fluido qualquer. A diferença de massa entre amostras de rochas saturadas e não saturadas determina o volume poroso efetivo.

$$V_e = \frac{m}{\rho} \quad (3.3)$$

onde m representa a diferença de massa das amostras saturadas e não saturadas e ρ a massa específica do fluido usado na saturação da amostra [21].

3.1.2. Fator de empacotamento

O conceito de porosidade está diretamente ligado ao conceito de fator de empacotamento, o qual é muito usado na literatura para estudar sistemas heterogêneos. Aproveitando o exemplo anterior fica fácil falar de fator de empacotamento (FEA), que seria a fração de ocupação das esferas dentro da célula unitária mostrada na Figura 3.2. Este parâmetro pode ser calculado pela razão entre o volume das esferas pelo volume da célula unitária.

$$FEA = \frac{N \cdot V_a}{V_c} \quad (3.4)$$

onde V_c seria o volume total da célula unitária cúbica e V_a de volume das esferas contido dentro da célula e N o número de átomos ocupando a célula. Considerando o exemplo discutido acima (Figura 3.2) temos que dentro da célula existem quatro esferas totalmente empacotadas com raios $R = \frac{a}{2\sqrt{2}}$. Neste caso tem-se:

$$FEA = \frac{4 \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

Levando em consideração o valor $R = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ temos:

$$FEA = \frac{4 \frac{4}{3}\pi \frac{a^3}{8 \cdot 2\sqrt{2}}}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

$$FEA = 0,7405$$

Podemos observar que o fator de empacotamento está em função da porosidade do sistema através da relação simples,

$$FEA = 1 - \phi. \quad (3.5)$$

Neste trabalho vamos generalizar o conceito de fator de empacotamento para sistemas macroscópicos, sabendo de antemão que é comum utilizamos o fator de empacotamento no campo microscópico para definir a ocupação máxima de átomos nos limites de uma célula unitária. Nossa generalização vai ser representada por sistemas com grandes números de esferas empacotadas com a máxima densidade possível dentro de limites pré-determinados [22].

3.2. Descritores estatísticos na caracterização da microestrutura de materiais heterogêneos aleatórios

Nesta seção vamos descrever algumas das ferramentas estatísticas usadas para caracterizar a microestrutura de sistemas porosos. Dado que existe um número muito grande destes descritores estatísticos reportados na literatura, vamos nos concentrar em alguns que

além de estarem bem estabelecidos na literatura, serão essenciais para o nosso trabalho posterior.

3.2.1. Descrição estatística do problema

Começaremos esta seção abordando os conceitos de funções de probabilidade de n -pontos, de grande importância na análise das propriedades das microestruturas de materiais granulares porosos aleatórios, amorfos e de simetria esférica ou não esféricas.

Como discutido ao início desta seção nosso estudo se concentra em materiais heterogêneos aleatórios de apenas duas fases, com microestruturas estáticas ou aproximadamente estáticas, mais especificamente materiais porosos. O termo aleatório é empregado pela suposição de que cada porção do meio é uma realização de um processo aleatório ou estocástico. Neste sentido o meio representa uma possível realização, sendo que o “ensemble” representa o conjunto de todas as possíveis realizações de um meio aleatório gerado por um processo estocástico. Então dizemos que um ensemble é o conjunto de todas as realizações possíveis em um meio aleatório.

Para a caracterização estatística deste meio usaremos a simbologia estatística padrão (Ω, F, P) , onde Ω representa o espaço amostral, F subconjunto de Ω , e P a medida de probabilidade de um evento (ou realização) aleatório no espaço amostral. Temos que cada ponto $\omega \in \Omega$ representa uma realização no meio aleatório que ocupa um subconjunto V do espaço euclidiano d -dimensional, assim $V \in \mathbb{R}^d$. Em no nosso caso estudado nesta tese o meio seria o empacotamento de esferas, e $d = 3$ [23].

Em geral estas técnicas de caracterização estatísticas são aplicadas a materiais não homogêneos, os quais exibem regiões ao longo da amostra com homogeneidade predominante. Assim, algumas regiões dentro de uma amostra podem exibir diferentes propriedades, fazendo necessária a determinação de um volume elementar representativo que seja grande o suficiente para conter as características estatísticas representativas do meio poroso estudado, e que seja muito pequeno ao mesmo tempo em comparação a todo o meio poroso. Neste trabalho estudaremos somente meios materiais homogêneos, formado por uma matriz porosa tridimensional composta de duas fases desconexas, fase poro e fase grão (como na Figura 3.3), que pode ser descrita por modelos aleatórios no espaço \mathbb{R}^3 reduzida ao espaço \mathbb{R}^2 através de

imagens bidimensionais de cortes de seções transversais do material poroso. Estas representações ou imagens (3D ou 2D) podem ser conseguidas a partir de imagens de microtomográficas em amostras de materiais, ou também obtidas por técnicas computacionais de simulação, como o sistema de esferas empacotadas estudado neste trabalho [23].

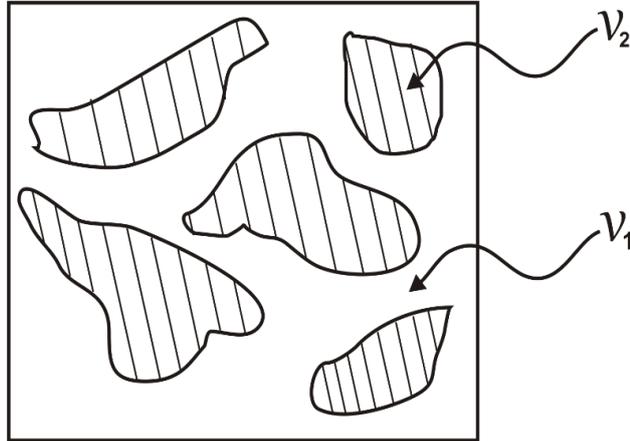


Figura 3.3: Exemplo um material composto por duas fases, sendo V_1 a região correspondente a fase 1 (poro), e V_2 representando a fase 2 (grão) [23].

Cada realização ω no ensemble estatístico ocupa uma região do espaço $V \in \mathbb{R}^d$ com volume V . Então para o estudo dos microestados de materiais heterogênicos aleatórios vamos dividir o espaço em duas fases distintas, sendo a fase 1 a região $V_1(\omega)$ com fração de volume ϕ_1 , e fase 2 na região $V_2(\omega)$ com fração de volume ϕ_2 , como amostrado na Figura 3.3. Assim, para cada realização ω utilizaremos uma função indicadora $\mathcal{T}^i(\omega; \mathbf{x})$ para as fases $i \in \{\text{poro}(1), \text{grão}(0)\}$ [24,25], onde \mathbf{x} representa a posição de cada ponto escolhido aleatoriamente na região bifásica, que pertence ao espaço amostral Ω . Então a função indicadora pode ser escrita como

$$\mathcal{T}^i(\omega; \mathbf{x}) = \begin{cases} 1, & \text{se } \mathbf{x} \in V_i(\omega) \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.6)$$

onde temos a função $\mathcal{T}^i(\omega; \mathbf{x})$ mostrando a região do espaço de fase que vai ser estudada por cada realização. Interpretando a função indicadora como uma variável aleatória, temos a seguinte relação

$$\mathcal{T}^1(\omega; \mathbf{x}) + \mathcal{T}^2(\omega; \mathbf{x}) = 1 \quad (3.7)$$

3.2.2. Função de probabilidade de n -Pontos

As microestruturas de materiais heterogêneos compostos por diferentes fases podem ser caracterizadas estatisticamente, através de funções de probabilidade que correlacionam diferentes pontos contidos em diferentes fases em regiões bem específicas do meio material como mostrado na Figura 3.4.

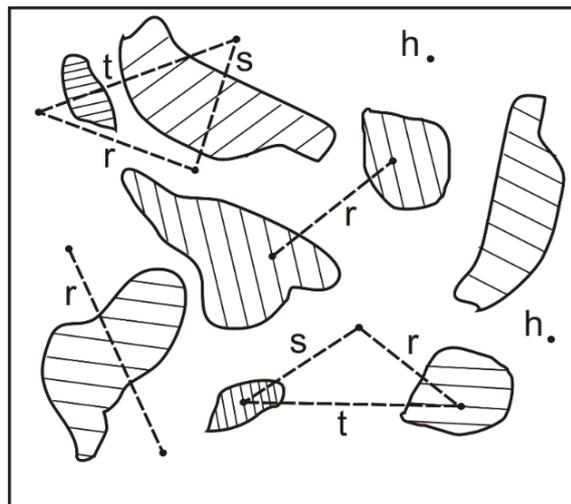


Figura 3.4: O esquema mostra as funções de correlações S_1, S_2 e S_3 em uma seção planar. Quanto mais pontos são relacionados, mais detalhes sobre o sistema se tem.

Essa função que correlaciona diferentes pontos em diferentes fases é chamada de função de probabilidade de n -pontos $S_n^i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$, onde o índice i varia de acordo com o número de fases correlacionadas. Usando outras palavras, $S_n^i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ nos retorna à probabilidade de encontrarmos um número de pontos n nas posições $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ em uma mesma fase i [23].

De forma resumida, o estudo da microestrutura de materiais aleatórios com as funções de n -pontos tem como objetivo descrever os “detalhes da microestrutura” em frações de volume, superfícies de interface, tamanhos ou forma de orientação espacial do domínio de fase, fazendo uso de uma função estatística que tem como base a conexão entre pontos. A Figura 3.4 mostra esquematicamente a correção de n -pontos e nos fornece uma boa ideia de como obtemos a função $S_2^i(r)$, que seria obtida espalhando aleatoriamente diferentes linhas de tamanho r na amostra muitas vezes, e registrando a quantidades de vezes que as extremidades da linha caiam

na mesma fase de interesse i . Repetindo esse experimento para vários comprimentos possíveis de r podemos gerar a curva de S_2^i em função de $r = \|\mathbf{r}\|$. De modo similar, a função $S_3^i(r, s, t)$ nos retorna a probabilidade dos vértices de um triângulo de lados r , s e t caírem em uma mesma fase i . É perceptível que as quantidades de pontos correlacionados determinam o grau de detalhamento da microestrutura estudada. Nos casos abordados na Figura 3.4, $S_3^i(r, s, t)$ incorpora mais detalhes que $S_2^i(r)$ e $S_1^i(\mathbf{x}_1)$ (representado apenas por um ponto).

Para um sistema binário, se fixamos o valor de \mathbf{x} em uma fase i qualquer, a função indicadora $\mathcal{T}^i(\mathbf{x})$ terá somente dois valores possíveis, então qualquer realização feita nesta região fixada, a função indicadora será 0 ou 1, então a variável aleatória $\mathcal{T}^i(\mathbf{x})$ não pode ser uma função densidade de probabilidade. Sendo assim, a descrição probabilística de $\mathcal{T}^i(\mathbf{x})$ fica simplesmente [26]

$$P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 1\}. \quad (3.8)$$

Sendo a probabilidade escrita desta maneira, podemos escrever

$$P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 0\} = 1 - P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 1\}. \quad (3.9)$$

Vemos então que o valor médio de alguma função $f[\mathcal{T}^i(\mathbf{x})]$ pode ser expressar como [27]

$$\langle f[\mathcal{T}^i(\mathbf{x})] \rangle = P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 1\}f(1) + P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 0\}f(0). \quad (3.10)$$

A equação acima denota a média de todas as realizações ω no ensemble, e quando $f[\mathcal{T}^i(\mathbf{x})] = \mathcal{T}^i(\mathbf{x})$, essa relação gera [23]

$$S_1^i(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathcal{T}^i(\mathbf{x}) \rangle = P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 1\}. \quad (3.11)$$

Como temos somente dois valores possíveis 0 ou 1 para a função indicadora $\mathcal{T}^i(\mathbf{x})$, seria natural para uma escolha específica de fases obtermos a probabilidade $P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) = 1\}$. A função $S_1^i(\mathbf{x})$ é chamada de função de probabilidade de um-ponto na fase i , sendo responsável de calcular a probabilidade de encontrar um ponto em uma fase i na posição \mathbf{x} .

Conhecendo uma realização $V_i(\omega)$, seria o mesmo que conhecer $\mathcal{T}^i(\omega; \mathbf{x})$ para qualquer ponto \mathbf{x} em V , sendo assim, podemos considerar o conjunto aleatório $V_i(\omega)$ como uma coleção de todas as variáveis aleatórias de $\mathcal{T}^i(\mathbf{x})$ para $\mathbf{x} \in V$. Então, a lei de probabilidade para $V_i(\omega)$ é descrita por uma distribuição de dimensões finitas com o processo aleatório $\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}); \mathbf{x} \in V\}$,

ou podemos escrever como uma distribuição conjunta de $\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1)\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) \dots \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n)$ com $n \geq 1$, variando em n posições $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ em V . E sabendo que os valores da função indicadora $\mathcal{T}^i(x)$ são 0 ou 1, então é equivalente escrever a probabilidade como

$$P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1) = j_1, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) = j_2, \dots, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n) = j_n\}, \quad (3.12)$$

onde cada j_k é 0 ou 1.

Assim temos que a função de probabilidade de n -pontos seria a média do produto de $\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1), \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) \dots \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n)$, ficando assim expressa

$$\begin{aligned} S_n^i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) &\equiv \langle \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1), \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) \dots \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n) \rangle = \\ &= P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1) = 1, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) = 1, \dots, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n) = 1\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Assim vemos na relação acima que S_n^i nos retorna à probabilidade de encontrar n pontos nas posições $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ na mesma fase i . Analisando melhor a natureza da função indicadora vemos que ela nos permite especificar a distribuição da equação 3.12, fornecendo uma forma mais completa e generalizada do conjunto de funções de probabilidade de n -pontos.

$$\begin{aligned} P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1) = j_1, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) = j_2, \dots, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n) = j_n\} \\ = \langle \prod_{k \in K} \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_k) \prod_{l \in L} [1 - \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_l)] \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$K = \{k \leq n; j_k = 1\}$$

$$L = \{l \leq n; j_l = 0\}.$$

A última equação pode ser expressa em termos do conjunto de funções de probabilidade de n -pontos $S_1^i, S_2^i, \dots, S_n^i$, na fase i . Em particular podemos escrever S_n^2 para n pontos na fase 2 em termo do conjunto de probabilidades da fase 1, sendo assim expressa

$$\begin{aligned} S_n^2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) &= \langle \prod_{j=1}^n [1 - \mathcal{T}^1(\mathbf{x}_j)] \rangle = \\ &= 1 - \sum_{j=1}^n S_1^1(\mathbf{x}_j) + \sum_{j=1}^n S_2^1(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) - \end{aligned}$$

$$- \sum_{j < k < l}^n S_3^1(x_j, x_k, x_l) + \dots + (-1)^n S_n^1(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3.15)$$

Notamos na última equação que na terceira soma contem $n!/[(n-s)!s!]$ termos e carrega o fator $(-1)^s$. Então a probabilidade de encontrar qualquer subconjunto de n_1 para n pontos na fase $i = 2$ e $n_2 = n - n_1$ na fase $i = 1$ pode ser escrita apenas em termos do conjunto de probabilidades $S_1^1, S_2^1, \dots, S_n^1$ (ou com conjunto de probabilidades da fase 2).

Em um exemplo onde queremos expressar a probabilidade de encontrar um ponto x_1 e x_2 em fases distintas, a equação ficaria assim escrita:

$$S_2^{12}(x_1, x_2) = \langle \mathcal{T}^1(x_1)[1 - \mathcal{T}^1(x_2)] \rangle = S_1^1(x_1) - S_2^1(x_1, x_2). \quad (3.16)$$

3.2.3. Simetrias homogêneos e não homogêneos

Dizemos que o meio material estudado é estatisticamente não homogêneo quando a função de probabilidade estatística S_n^i depende da posição x_1, x_2, \dots, x_n . Quando estamos tratando de uma função de um ponto $S_1^i(x)$, dependendo unicamente da posição x , podemos interpreta-la como uma fração de volume da posição na fase i pré-determinada. A Figura 3.5 mostra exemplos de meios materiais estatisticamente não homogêneos [28].

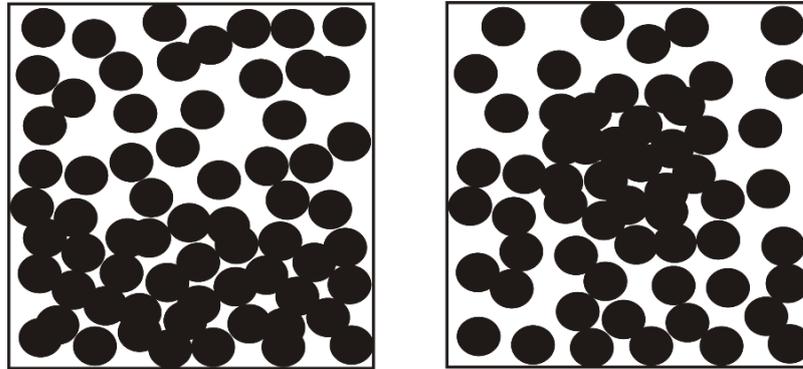


Figura 3.5: Podemos ver nas imagens concentrações de densidade diferentes de discos com raios iguais, típico de meios não homogêneos, com a fase preta variando sua concentração radialmente no caso da figura da direita, e descendente na figura da esquerda.

Identificamos um meio como estatisticamente homogêneo quando ele é estritamente estacionário e quando sua função de distribuição de probabilidades descreverem um processo estocástico é invariante a processos de translação espacial em relação a origem. Portanto, uma região $V_i(\omega)$ gerada a partir de processos estocásticos $\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}) : \mathbf{x} \in V\}$ completamente homogênea desde que algum vetor constante \mathbf{y} em \mathbb{R}^d [23]

$$\begin{aligned} P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1) = j_1, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2) = j_2, \dots, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n) = j_n\} = \\ = P\{\mathcal{T}^i(\mathbf{x}_1 + \mathbf{y}) = j_1, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_2 + \mathbf{y}) = j_2, \dots, \mathcal{T}^i(\mathbf{x}_n + \mathbf{y}) = j_n\}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

para $n \geq 1$, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ em \mathbb{R}^d , e j_1, j_2, \dots, j_n em $\{0,1\}$. Para que essa afirmação tenha significado para \mathbf{y} em \mathbb{R}^d , V deve ser igual a \mathbb{R}^d , com isso, o volume V do espaço deve ser infinito [29]. Expressando agora em termos de função de probabilidade de n -pontos na fase i , então temos que $V_i(\omega)$ é uma região do espaço estatisticamente homogêneo se e somente se

$$\begin{aligned} S_n^i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = S_n^i(\mathbf{x}_1 + \mathbf{y}, \mathbf{x}_2 + \mathbf{y}, \dots, \mathbf{x}_n + \mathbf{y}) = \\ = S_n^i(\mathbf{x}_{12}, \dots, \mathbf{x}_{1n}), \end{aligned} \quad (3.18)$$

para $n \geq 1$, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ e \mathbf{y} em \mathbb{R}^d , onde $\mathbf{x}_{jk} = \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j$.

Vimos que para meios estatisticamente homogêneos a função de probabilidade de n -pontos não depende da posição, mas sim do seu deslocamento, assim não existe uma origem preferencial no meio. No caso da última equação poderíamos escolher o ponto \mathbf{x}_1 como origem sem maiores problemas.

A função de probabilidade de um-ponto $S_1^i(\mathbf{x})$ é uma constante em todo o espaço, então ela é vista como uma fração de volume ϕ_i do meio, na fase i , escrita desta forma

$$S_1^i = \phi_i. \quad (3.19)$$

O meio é dito estatisticamente isotrópico se suas distribuições de probabilidade no ensemble que descreve o processo estocástico são invariantes sobre rotações e também quando sua função S_n^i independe da orientação e magnitude dos vetos $\mathbf{x}_{12}, \mathbf{x}_{13}, \dots, \mathbf{x}_{1n}$. Veja isso na Figura 3.6.

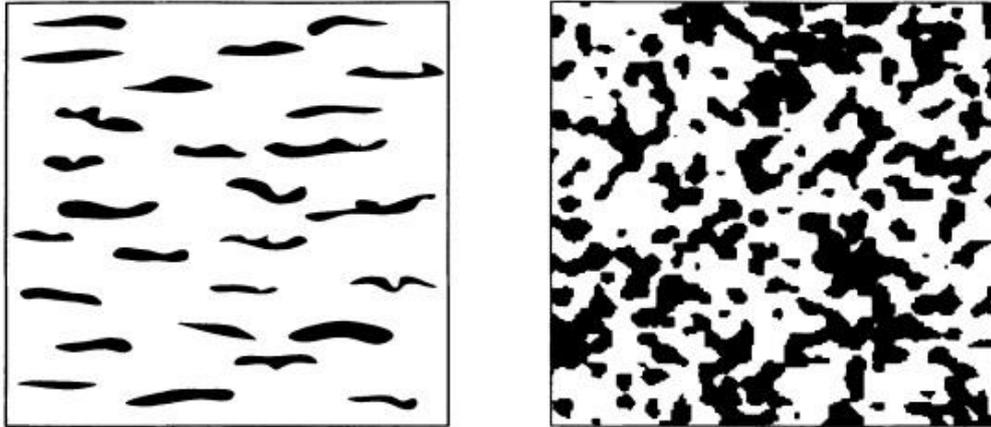


Figura 3.6: Dois exemplos de meios estatisticamente homogêneos, sendo a figura da esquerda um meio homogêneo anisotrópico (é nítida a dependência da posição dos vetores de localização), e a figura da direita um meio homogêneo isotrópico [23].

3.2.4. Função de probabilidade de dois-pontos para meios porosos

Como vimos na seção anterior, para encontrarmos a função de probabilidade de dois-pontos $S_2(r) = S_2^i(r)$ ($i = 1$) para meios homogêneos isotrópicos, ou mais comumente chamada de função de correlação de *dois*-pontos, precisávamos espalhar aleatoriamente comprimentos de reta $r \equiv \|\mathbf{r}\|$ e contar a fração de vezes que as duas extremidades da reta caem na fase i , como mostra a Figura 3.7 [30].

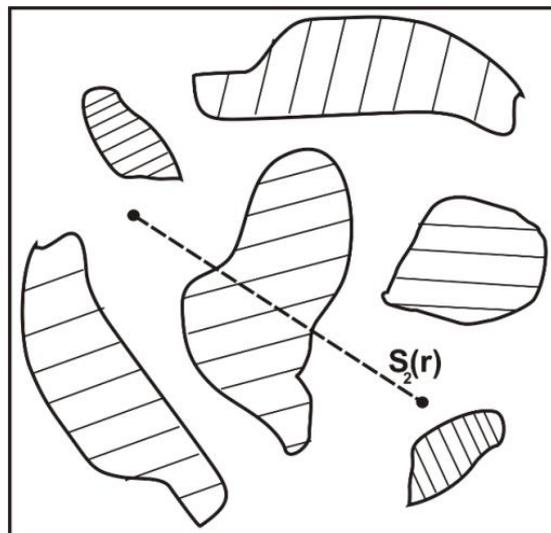


Figura 3.7: Função de correlação $S_2^1(r)$ na fase 1 (fase porosa).

Na seção anterior mostramos a teoria generalizada da função de probabilidade de n -pontos para meios homogêneos isotrópicos e não isotrópicos, vamos voltar e deduzir algumas das principais equações, escrevendo em termos de r . Vamos omitir o índice i , pois trataremos o exemplo de meios porosos, onde vamos definir a fase poro (vazia) como $i = 1$.

A primeira função de correlação para dois-pontos em regiões de poro é escrita como [24]

$$S_1(\mathbf{x}, \mathbf{x} + r) = \langle \mathcal{T}(r) \rangle = \phi, \quad (3.20)$$

onde ϕ é a fração de volume vazio (ou porosidade). Para este trabalho adotaremos a função de correlação de dois-pontos como $S_2(\mathbf{x}, \mathbf{x} + r)$ para cada uma das fases [31], que podemos escrever como

$$S_2(\mathbf{x}, \mathbf{x} + r) = \langle \mathcal{T}(\mathbf{x})\mathcal{T}(\mathbf{x} + r) \rangle, \quad (3.21)$$

sendo essa expressão uma média de volumes de todas as posições \mathbf{x} dentro do material poroso. Para materiais isotrópicos temos a seguinte redução

$$S_2(\mathbf{x}, \mathbf{x} + r) \rightarrow S_2(r), \quad (3.22)$$

que pode ser interpretado como a probabilidade de encontrar dois pontos com uma distância de separação r na mesma fase (poro ou grão). Evoluindo para um sistema de n pontos temos,

$$S_n^i(r_1, r_2, \dots, r_n) \equiv \langle \mathcal{T}^i(r_1), \mathcal{T}^i(r_2) \dots \mathcal{T}^i(r_n) \rangle. \quad (3.23)$$

Assim, para $r = 0$, temos

$$S_1(r = 0) = \phi$$

ou

$$\lim_{r \rightarrow 0} S_2(r) = \phi. \quad (3.24)$$

Para casos extremos temos [24]

$$\lim_{r \rightarrow \infty} S_2(r) = \phi^2 \quad (3.25)$$

Na Figura 3.8 temos uma representação da aplicação da função de probabilidade de dois-pontos $S_2(r)$ em dois sistemas de discos com mesma fração de ocupação, na linha pontilhada temos $r \rightarrow \infty$, representando assim o valor de ϕ^2 .

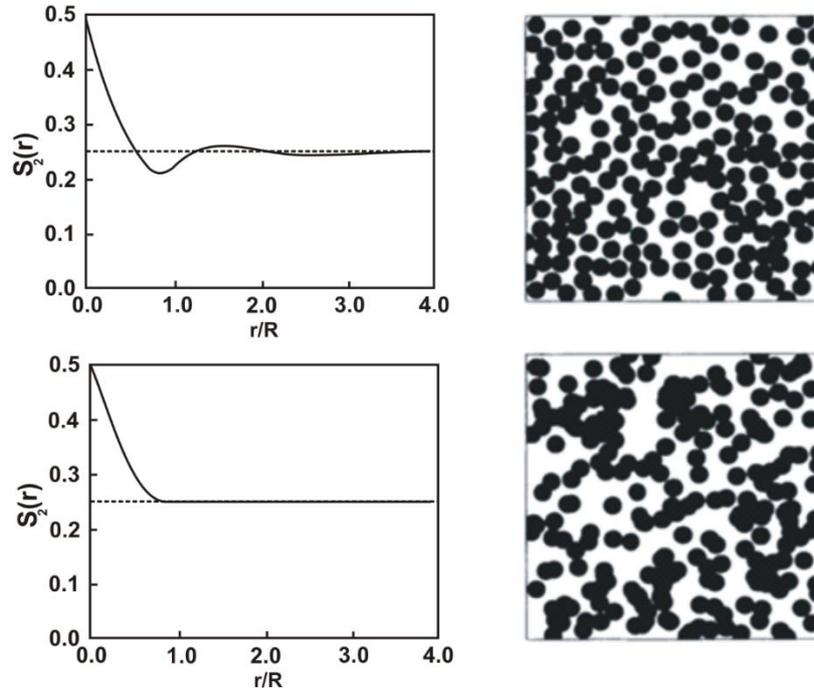


Figura 3.8: Função de probabilidade de dois-pontos de sistemas de discos de raio r e diâmetro R . Na figura superior temos um sistema de discos sem sobreposição. Na figura inferior temos um sistema de discos sobrepostos [23].

Vemos que na curva de $S_2(r)$ do sistema formado de discos sem sobreposição temos pequenas oscilações, com periodicidade aproximadamente igual ao diâmetro médio dos discos, mostrado pelo primeiro mínimo local na curva do sistema de discos sem sobreposição [24]. A explicação física para esse comportamento seria por causa da total impenetrabilidade dos discos devido ao efeito de exclusão de volume [32]. Esse comportamento é idêntico para sistemas de esferas.

3.2.5. Função distribuição de tamanho de poro

A função densidade de probabilidade de tamanho de poro $P(\delta)$ caracteriza os espaços vazios em meios porosos, mas também pode ser usada para ensaios em meios aleatórios onde a fase 1 e fase 2 não

são definidas como meio material ou vazio. Isso quer dizer que se definimos $P(\delta)$ para a fase 1, podemos fazer o mesmo para a fase 2 [33].

Assim temos que função $P(\delta)$ para meios estatísticos isotrópico é definida de tal forma que $P(\delta)d\delta$ seria a probabilidade de um ponto ser escolhido aleatoriamente em $V_1(\omega)$ a uma distância entre δ e $\delta + d\delta$ do ponto mais próximo a interface poro-sólido. Sendo ela uma função densidade de probabilidade, $P(\delta) \geq 0$ para todo δ deve ser normalizada [23,34], então temos

$$\int_0^{\infty} P(\delta)d\delta = 1. \quad (3.26)$$

Para valores extremos de $P(\delta)$ temos

$$P(0) = \frac{s}{\phi_1}, \quad P(\infty) = 0,$$

onde s/ϕ_1 é a área específica interfacial do poro por unidade de volume. O momento desta função é definido de modo padrão [35]

$$\langle \delta^n \rangle = \int_0^{\infty} \delta^n P(\delta)d\delta. \quad (3.27)$$

O tamanho característico de poro é dado pelo primeiro momento

$$\lambda_E = \langle \delta \rangle = \int_0^{\infty} \delta P(\delta)d\delta. \quad (3.28)$$

A função de distribuição cumulativa $F(\delta) = P\{\Delta \geq \delta\}$ [36], onde temos Δ associada a variável aleatória continua, pode ser escrita como

$$F(\delta) = \int_{\delta}^{\infty} P(r)dr \quad (3.29)$$

é uma função decrescente de δ tal que

$$F(0) = 1, \quad F(\infty) = 0$$

Temos então que $F(\delta)$ é uma fração do espaço de poro que tem raio maior que δ . Para um sistema tridimensional, $F(\delta)$ nos mostra a probabilidade de inserir uma esfera de raio δ no sistema, tendo assim um nível de informação mais grosseiro sobre a fase poro. Neste caso a função de tamanho de grão não pode ser extraída de uma seção transversal bidimensional do meio material.

3.2.6. Entropia de tamanho de poro em empacotamento compacta aleatória de esferas rígidas

Em 1865, o conceito de entropia introduzida por Rudolf Clausius era relacionado à “energia desperdiçada”. Mas em meados do século XIX a entropia foi incluída como uma nova função termodinâmica, representada pela letra S , que permitiu a formulação da Segunda Lei da Termodinâmica [37].

Em sistemas termodinâmicos, analisamos a variação de grandezas termodinâmicas. A mais comum seria a variação de energia térmica em uma troca de calor entre dois reservatórios, neste caso, a entropia está associada ao grau de organização do sistema. Quando um sistema termodinâmico perde calor para outro sistema de menor temperatura, há uma diminuição da energia interna deste sistema e também do grau de liberdade das partículas do sistema, tornando este sistema mais organizado. Portanto, o sistema que esfriou sofreu uma diminuição em sua entropia. O caso contrário acontece com o sistema que recebeu energia térmica, aumentando sua entropia pelo aumento da velocidade das partículas que compõe o sistema [38].

Microscopicamente, em um sistema compostos por N partículas, sua energia estaria distribuída em um intervalo discreto entre E e $E + dE$, sendo que para uma determinada energia existe um número $N(E)$ de estados microscópicos que estão disponíveis ao conjunto de partículas para que sejam por elas ocupadas. Assim, a entropia segundo Boltzmann (1877) é uma grandeza física que caracteriza sistemas físicos através da relação [39]

$$S = \kappa_B \ln \Omega(E) \quad (3.31)$$

onde que κ_B é a constante de Boltzmann, e $\Omega(E)$ representa o número de estados microscópicos acessíveis na faixa de energia mencionada, que pode ser relacionado a probabilidade $P(E)$ de encontrar o sistema em um estado acessível [40,41].

Em embalagens compactas aleatórias de esferas rígidas não podemos analisar a entropia de um ponto de vista puramente termodinâmico, pois esse tipo de sistema é atérmico, por isso a entropia para este caso é analisada através da variação do volume livre do sistema. Quando nos referimos a volume livre estamos falando de regiões vazias interpartículas, que também pode ser rotulada de matriz porosa do sistema de esferas rígidas compactadas [12].

Em embalagens compactadas aleatória de esferas, não podemos encontrar valores de fator de empacotamento maiores de $\eta = 0,647$ sem perda de aleatoriedade [4,19]. Para valores acima deste limite de empacotamento o sistema sofre um tipo de transição de fase, ocasionando uma organização das estruturas em redes cristalinas, como discutido anteriormente [13]. Na Figura 3.9 mostra da variação numérica da entropia em função da densidade da embalagem para três algoritmos numéricos diferentes, sendo dois deles estudos neste trabalho, o algoritmo Lubachevsky–Stillinger e Jodrey–Tory.

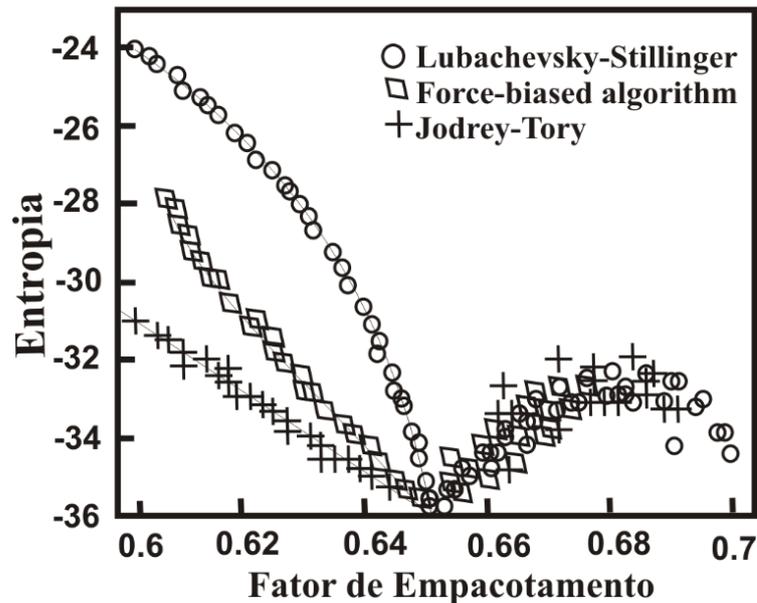


Figura 3.9: Variação da entropia em função densidade do empacotamento de esferas rígidas e monodispersas [13].

Na Figura 3.9 é mostrada com clareza uma mudança de comportamento abrupta dos valores da entropia quando ultrapassa valores superiores ao limite do fator de empacotamento ($\eta = 0,647$), sendo ligada a transição de uma fase desordenada para uma fase ordenada com possível liberação de espaço físico (formação de regiões vazias que proporciona liberdade para as partículas se movimentarem), ocasionando assim um aumento da entropia após a formação de um mínimo local na região entre 0,647 e 0,650.

Então foi percebido que a entropia é importante para a determinação do ponto de transição entre a fase desordenada e a fase ordenada do sistema, ajudando assim a entender e determinar o fator de empacotamento exato na transição. Em muitos artigos a entropia é utilizada como ferramenta de estudo para sistema de esferas rígidas [38,41] [42]. A Figura 3.10 mostra o gráfico ajustado da distribuição de tamanho de poros em função dos raios dos poros para um empacotamento de 1 000 esferas rígidas monodispersas.

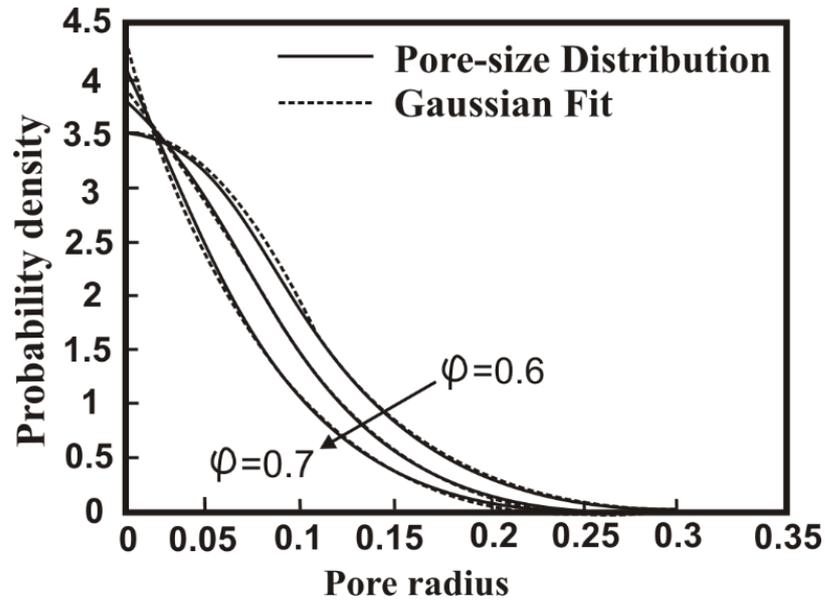


Figura 3.10: Função densidade de probabilidade de distribuição de raios para diferentes densidades de compactação de embalagem compacta de esferas [13].

Como a medida do valor da entropia para sistema de esferas empacotadas está diretamente ligada aos volumes livres, seu estudo também propicia informação sobre a distribuição do tamanho de poros. Esta distribuição também é chamada de distribuição de distâncias da superfície mais próxima, ou distribuição dos espaços vazios, sendo determinado por uma função de distribuição de probabilidade que está em função do raio de inserção [43].

Em essência a distribuição calcula a probabilidade de inserir uma esfera de raio r_{insert} nos espaços vazios entre as partículas. Esta distribuição como podemos imaginar é afetada pela densidade do empacotamento, como podemos ver na Figura 3.10, e também mostra que para maiores densidades, a probabilidade de inserção aumenta para raios menores, sendo esse resultado esperado, pois com o aumento da densidade traz uma diminuição dos espaços vazios do empacotamento. Uma das questões investigadas neste trabalho será vincular a entropia à determinação da distribuição de tamanho de poros na embalagem compacta aleatória de esferas gerada pelo algoritmo JT. Calcularemos a entropia de um sistema de esferas compactadas rígidas e monodispersas através do logaritmo da densidade de probabilidade de uma inserção bem-sucedida de uma esfera de raio r_{insert} em uma região vazia do sistema, então temos que [13]

$$S = \ln(p(r_{insert})) \quad (3.32)$$

$$r_{insert} = \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{neigh}\| - R, \quad (3.33)$$

onde \mathbf{r} é a coordenada de um ponto escolhido aleatoriamente, \mathbf{r}_{neigh} é a posição do centro da esfera mais próxima e R seu raio. Então a probabilidade de uma inserção bem-sucedida ou distribuição de tamanho de poro é dado por [13]

$$p(r_{insert}) = \int_{r_{insert}}^{\infty} f_{pore}(r') dr'. \quad (3.34)$$

No trabalho de Schenker [45] ele descrever a distribuição de tamanho de poro como uma aproximação de uma curva Gaussiana padrão

$$f_{pore}(r) \approx C \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad r > 0 \quad (3.35)$$

$$p(r_{insert}) \approx C \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{r - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right), \quad r > 0, \quad (3.36)$$

temos que σ e μ são geradas numericamente, a constante C de normalização decorre do fato que alguns centros de poros podem ser escolhidos dentro de partículas existentes. O ajuste neste caso é necessário, pois uma distribuição de tamanho de poro em sua forma completa envolveria raios com valores negativos, por isso, a curva da distribuição foi truncada englobando apenas valores de $r \geq 0$, e ajustada para que ela se parece uma curva tipo exponencial. Vemos esse ajuste mostrada na curva pontilhada na Figura 3.10. A confiabilidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação R^2 [46], que mostrou bons resultados para raios maiores que 0,2 a.u (0,9999, 0,9988, 0,9980, e 0,9797). Por fim, a equação da entropia de um empacotamento compacto de esferas de raios r_0 é dado por

$$S = \ln(p_{avail}) = \ln(p_{avail}(r_0)) = \ln\left(C \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{r_0 - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right)\right). \quad (3.37)$$

Um exemplo da utilização da última equação foi feito para um raio $r_0 = 0,5$, com valores de parâmetros $\mu = -0,057$, $\sigma = 0,085$ e valor de constante de normalização de $C = 2$, com esses valores de parâmetros a entropia encontrado foi de $S = -25$.

3.3. Caracterização experimental de estruturas porosas de rochas naturais

Na superfície do nosso planeta, sobre uma cobertura de detritos, água, gelo, solo e vegetação, podemos encontrar materiais sólidos, denominadas rochas, que continuam mais de 3% da superfície terrestre. As rochas são classificadas pela sua composição química, estrutura, textura ou pelo seu processo de formação ou origem. Muitas das propriedades físicas (permeabilidade, propriedades elétricas e magnéticas) das rochas dependem da morfologia dos espaços vazios em seu interior (porosidade). Na Figura 3.11 vemos o esquema de uma rocha de arenito, comumente encontrada em reservatório de hidrocarbonetos, mostrando regiões porosas interconectadas [47].

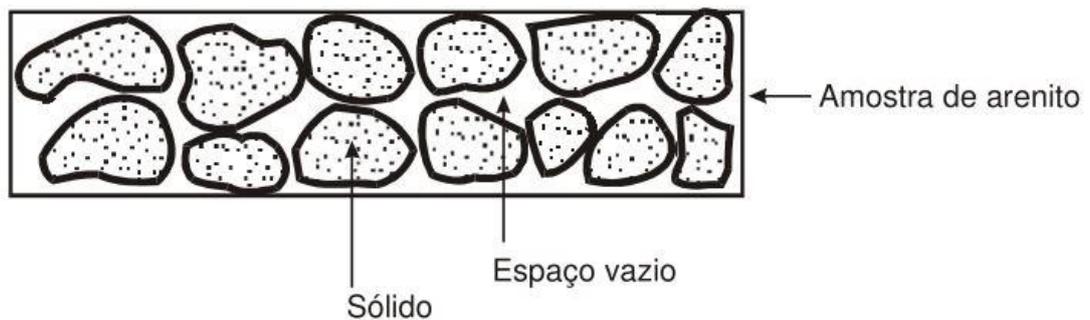


Figura 3.11: Esquema de rocha porosa.

À primeira vista, as rochas porosas aparentam ser blocos maciços, mas olhando de perto são compostas de minúsculos grãos agregados e cimentados uns aos outros. Estes grãos se juntam formando espaços vazios os quais determinam a estrutura de poros do material. Como ressaltado, muitas propriedades importantes na petrofísicas referente ao processo de prospecção de petróleo (entre outros derivados) estão estreitamente correlacionadas com a estrutura de poros. A estrutura porosa de rochas naturais pode ser estudada em laboratórios através de experimentos realizados em amostras chamadas de testemunhos (ou plug). Atualmente, novas técnicas experimentais, como a microtomografia computadorizada de raios X de alta resolução, estão sendo aplicadas a rochas naturais, fornecendo uma excelente alternativa (não destrutivas) para estudar a microestrutura destes materiais [48,49].

Esta técnica comumente identificada como micro-CT permite a obtenção de imagens de centenas de seções microtomográficas (radiografias), assim como a sua posterior visualização tridimensional. A técnica fornece um mapa preciso da variação de densidades e espaços vazios dentro de objetos, mesmo materiais heterogêneos, com diferentes fases e densidades. Normalmente a resolução obtida em estudos de microestruturas de materiais granulares então em torno de 50-100 μm , mas pode variar de acordo com o material estudo [50]. Em essência as imagens de micro-CT são utilizadas para reconstruir tridimensionalmente as estruturas internas de materiais porosos (e artificiais também) de interesse. É importante destacar que esta técnica tem a vantagem de ser não destrutiva, isso quer dizer que a mesma amostra utilizada para uma medida pode ser reutilizada para medidas subsequentes sem problemas de contaminação ou modificação de sua microestrutura.

Deve se destacar que técnicas de quantificação por petrografia são medidas muito sensíveis e demoradas, com muitos de seus resultados limitados a imagens bidimensionais. Estas técnicas fornecem informações sobre o volume do poro, mas não sua observação direta, além de problemas relacionados a penetração não eficiente do gás e do mercúrio. Assim, a utilização da técnica de micro-CT vem para suprir essas deficiências, completando as análises de porosidade de rochas naturais [50].

Em essência, uma radiação eletromagnética de raios X de alta frequência e grande poder de penetração é produzida a partir da aceleração de elétrons em um material metálico com alto número atômico. Ao atravessar a matéria o feixe de raios x tem a sua intensidade reduzida devido à absorção e/ou espalhamento dos feixes. Tanto as radiografias convencionais, como as tomografias computadorizadas, baseiam-se na atenuação de raios X conforme o feixe atravessa a matéria, onde a intensidade da radiação medida por um detector diminui de acordo com a expressão $I = I^0 e^{-\mu x}$. Nesta expressão I representa a intensidade medida experimentalmente, I^0 intensidade inicial, μ é o coeficiente de atenuação linear e x é a espessura do objeto atenuador. Ao atravessar a matéria os feixes de raios X são atenuados em intensidades distintas, dependendo das diferenças entre os coeficientes de atenuação linear das fases contidas no material, sendo o número atômico da amostra utilizada o principal fator que determina o grau de absorção de raios X [51].

As tomografias tradicionais denominadas lineares produziam imagens escuras em regiões indesejadas o que torna essa técnica muito limitada. Já na tomografia computadorizada é feita uma reconstrução matemática dos dados adquiridos das projeções de raios X da amostra. Este processo produz cortes transversais perpendiculares à dimensão axial do material estudado [50].

As imagens produzem uma representação espacial com intensidades referentes às diferentes fases presentes no material. Nas imagens cada elemento de volume com uma intensidade bem definida é identificado como voxel (caso 3D) ou como pixel no caso bidimensional. A Figura 3.12 ilustra a rede de voxels de uma amostra de rocha reservatório.

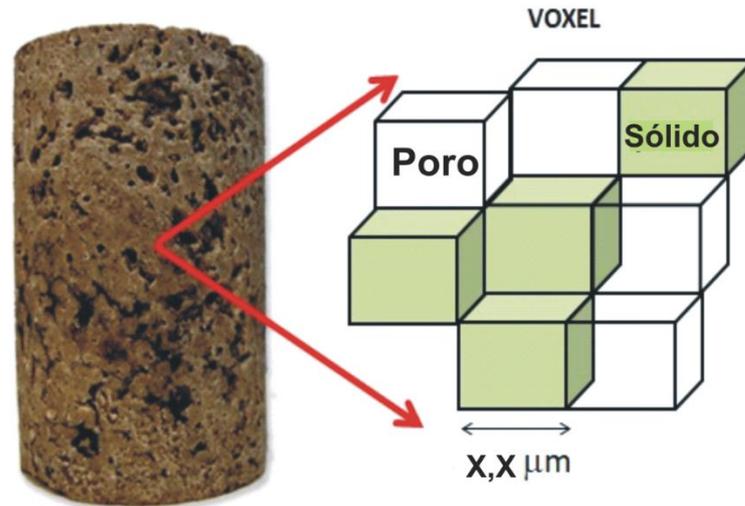


Figura 3.12: Plug de rocha sedimentar subdividida em voxels cúbicos. Na imagem tridimensional os voxels escuros representam as regiões de poros, as claras a matéria sólida.

As imagens de micro-CT de uma rocha fornecem uma matriz 3D com uma distribuição das intensidades dos voxels (coordenadas da matriz). A aplicação dos descritores estatísticos sobre esta matriz 3D torna-se difícil, dado ao grande espectro de intensidades presentes nela. Logo, um processamento digital (processamento de imagens) precisa ser realizado sobre a imagem 3D da rocha. A análise da distribuição das intensidades dos voxels pode servir como ponto de partida para classificar eles em diferentes fases. Este processo transforma a rocha natural em uma representação tridimensional digital contendo duas fases, a fase sólida e a fase porosa. Esta construção é identificada como uma rocha digital. Sobre esta rocha digital os descritores estatísticos podem ser aplicados e a morfologia do espaço poroso pode ser estudada. A Figura 3.13 mostram os estágios do processamento de imagem de material rochoso, onde a imagem bidimensional da rocha foi pré-processada no Matlab para filtrar contrastes, depois isso, as imagens foram segmentadas usando um algoritmo k-means (algoritmo de análise de agrupamento) implementado no software Matlab, que usa a intensidade dos pixels como parâmetro de entrada e de saída, fornecendo assim dois conjuntos de classificações, que são os

pixels formados por menor intensidade que são associados aos poros (espaços vazios), e pixels de maior intensidade, que são relacionados com a matriz sólida.

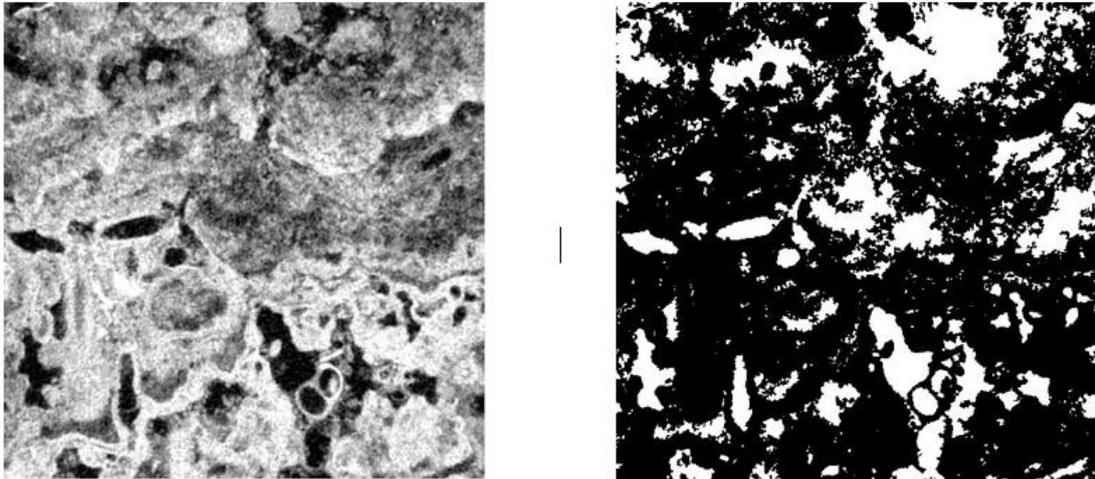


Figura 3.13: A imagem da esquerda representa uma imagem microtomografica após processamento no Matlab. A imagem da direita representa a mesma imagem, mas após segmentação utilizando algoritmo k-means.

Por último, deve se ressaltar que os detalhes de uma imagem de micro-CT representando a microestrutura de uma matriz porosa podem ser limitados pelo tamanho dos voxels (resolução da técnica) que compõe a imagem. Por exemplo, neste trabalho utilizaremos imagens de micro-CT com uma resolução de $17,2 \mu\text{m}$. Portanto, tamanhos de poros menores que essa dimensão (microporos) podem ser mascarados pela resolução da imagem. No entanto, estudos mostram que em rochas naturais muitos dos processos que acontecem em escala macroscópica dependem em grande medida da estrutura de poros com dimensões da ordem (ou até maiores) dos detectados com a resolução usada neste trabalho.

3.4. Reconstrução de meios aleatórios

Um dos problemas mais importantes no estudo de sistemas heterogêneos está relacionado com a reconstrução da estrutura heterogênea de um material a partir da disponibilidade de informação limitada sobre a própria microestrutura. Dentro deste contexto uma questão em

aberto diz respeito da possibilidade de construir ou simular estruturas (métodos computacionais, por exemplo) que correspondam ou representem a caracterização estatística de um meio aleatório específico, por exemplo, uma rocha natural. Note-se que uma reconstrução efetiva de um meio permite a obtenção de uma estrutura sobre a qual análises de modelos físicos podem fornecer informações importantes sobre grandezas petrofísicas do meio em questão [23].

Neste trabalho utilizaremos técnicas de simulação para criar estruturas porosas e posteriormente, usaremos métodos de reconstrução para reconstruir propriedades estatísticas da estrutura de poros obtida por micro-CT sobre uma rocha natural (meio real). Para a reconstrução precisa-se de um descritor estatístico (ou vários descritores) o qual deve apresentar as mesmas características do meio alvo, no caso uma rocha natural. Em outras palavras, o descritor calculado deve reproduzir o descritor alvo encontrado sobre um meio real (rocha natural). Usualmente, o descritor utilizado em processos de reconstrução é a função de dois pontos $S_2(r)$ para um meio isotrópico bifásico, já que a mesma pode ser determinada através de medidas experimentais [8]. No entanto, note-se que outros descritores podem ser incorporados também [52].

Na literatura existem vários métodos de reconstrução com vantagens e desvantagens. No entanto, destacamos neste trabalho o método desenvolvido em 1997 por Rintoul e Torquato [53] que descreve a reconstrução de sistemas com múltiplos corpos a partir de informações estruturais determinadas, como podemos ver na Figura 3.14. O método que vamos utilizar vai ser uma variação do método de simulação de recozimento que normalmente é utilizado para resolver problemas relacionados à “energia” mínima entre um conjunto de mínimos locais [54]. A variável energia não precisa ser energia física no sentido usual, mas qualquer função relevante (como tempo de processamento de algum produto).

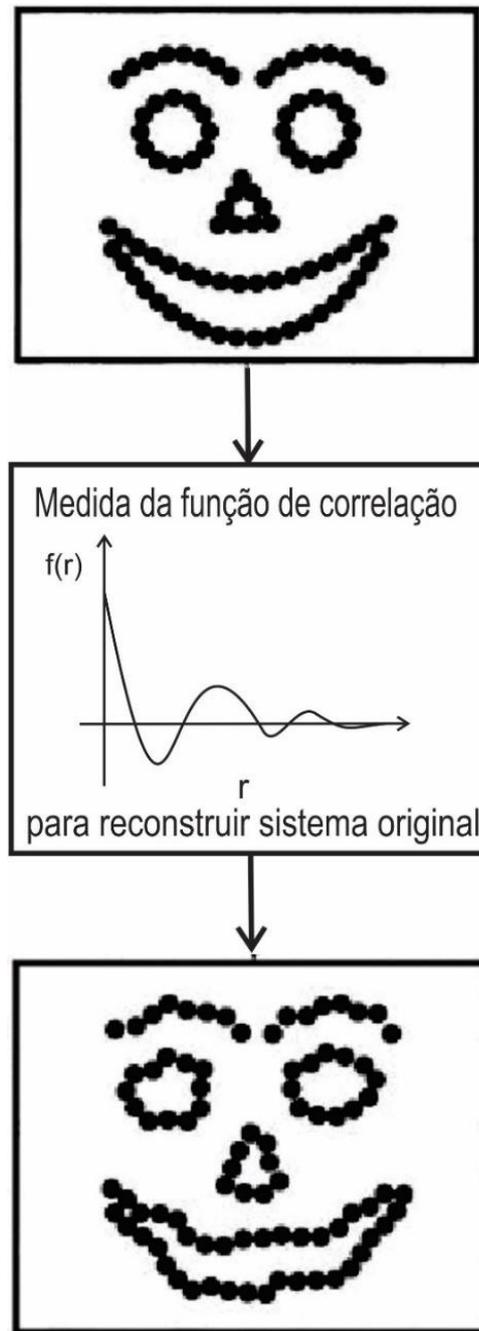


Figura 3.14: Sequência do processo de reconstrução de imagem a partir da função de correlação de probabilidade de dois pontos [55].

No início do procedimento de reconstrução definimos $f_0(r)$ a função de correlação associada ao sistema original (sistema alvo), ou de referência. Esta função de referência é a que tentaremos reproduzir via simulação computacional de uma estrutura de poros. Esta função pode ser, por exemplo, a função de correlação de dois-pontos $S_2(r)$. A função de correlação de

partida associada à estrutura de poros simulada é definida como $f_s(r)$, sendo essa função que tentaremos evoluir em direção de $f_0(r)$.

Por $f_s(r)$ representar um sistema simulado (inúmeras esferas, por exemplo) necessitamos calcular o descritor $f_s(r)$ que depende de maneira isotrópica da distância entre dois pontos no meio simulado. Note que $f_s(r)$ é calculado a partir de uma configuração inicial de partida, que neste caso será um empacotamento com determinadas características. Em cada instante de tempo uma função “energia” E (ou variável E) é definida conforme:

$$E = \sum_n \beta_n (f_s(r_n) - f_0(r_n))^2. \quad (3.38)$$

Nesta abordagem E desempenha o papel da “energia” fictícia, onde a soma é dada sobre todos os valores discretos da variável r . Temos que β_i é um peso arbitrário (usualmente $\beta_i = 1$) que dependerá da estrutura dos valores binarizados r_n . Para evoluir o sistema [ou seja, $f_s(r)$] em direção de $f_0(r)$ é necessário minimizar E . Para este fim, o estado de dois voxels (ou grupo e voxels) com fases diferentes é (ou são) trocada de forma que a fração de volumes de ambas as fases sejam preservadas. Em outras palavras, a troca entre a fase dos voxels preserva a porosidade do sistema, porém muda a morfologia da estrutura de poros. Após a troca uma nova “energia” do sistema E' é calculada, além de obtermos a diferença de energia dos dois estados sucessivos $\Delta E = E' - E$. Este processo, ou seja, a troca entre as fases dos voxels, é aceito com uma probabilidade $p(\Delta E)$ que segue a usual regra de Metropolis:

$$p(\Delta E) = \begin{cases} 1 & \Delta E \leq 0 \\ \exp(-\Delta E/T) & \Delta E > 0 \end{cases} \quad (3.39)$$

O valor de T é escolhido para que o sistema evolua para o estado desejado sem ficar preso a quaisquer mínimos locais de energia. Na maioria dos casos T varia em função do tempo para otimizar o sistema.

Finalmente, deve-se notar que este procedimento pode ser generalizado para uma situação onde um número de funções de correlação de n -pontos possa ser usado. Neste caso, podem existir m diferentes funções de correlação de n -pontos, onde a função de referência $f_0(r^n)$ fica assim definida $f_0(r^n) = f_0^{(1)}(r^n) + f_0^{(2)}(r^n) + \dots + f_0^{(m)}(r^n)$. Consequentemente a equação da “energia” fictícia fica definida como:

$$E = \sum_n \sum_{i=1:m} \beta_i (f_S^i(r^n) - f_0^i(r^n))^2, \quad (3.40)$$

Na expressão anterior a soma em i é sobre todas as funções de correlação, enquanto a soma em n é sobre todos os valores binarizados de r . O procedimento tem a vantagem de ser simples de programar, e geralmente aplicável a estruturas multidimensionais, multifásicas, isotrópicas e anisotrópicas. Além disso, uma característica extremamente útil é que ele pode incorporar qualquer tipo e número de funções de correlação, com o objetivo de fornecer tanta informação morfológica quanto necessário sobre a estrutura de poros, visando uma reconstrução precisa.

3.5. Métodos computacionais

Nesta sessão será informado os métodos computacionais utilizados para a obtenção dos resultados discutidos neste trabalho. A ideia é apresentar resumidamente a lógica por trás dos algoritmos desenvolvidos. Iniciaremos descrevendo os algoritmos LS e JT pertinentes para construir os empacotamentos. Posteriormente serão discutidos os algoritmos para a segmentação e caracterização da estrutura porosa e por último a técnica computacional de reconstrução de funções estatísticas de meios aleatórios. O desenvolvimento dos algoritmos foi feito no software Matlab. Os resultados encontrados foram obtidos por meio de processadores standards Intel i3 com 4 Gb de memória RAM.

3.5.1. Algoritmo LS

Passos da cadeia de comandos do algoritmo LS [5] na geração de empacotamentos compactos aleatórios de discos rígidos.

- 1) O procedimento de geração começa colocando aleatoriamente um número N desejado de pontos com distribuição uniforme dentro da célula unitária bidimensional periódica.
- 2) Aos N pontos são atribuídos velocidades iniciais cujas componentes são distribuídas aleatoriamente entre -1 e $+1$.

3) Início do processo de dinâmica molecular sequenciada por eventos (choques elásticos entre discos e travessia de fronteira).

4) Na ausência de colisões subsequentes, cada um dos N pontos continuam a se movimentar com suas velocidades iniciais ao longo da linha reta que liga os centros dos discos.

5) O programa é interrompido quando todas os eventos são concluídos.

6) O programa salva os dados e gera a figura final do empacotamento compacto aleatório de discos.

3.5.2. Algoritmo JT

Método de funcionamento da cadeia de comandos do algoritmo JT [6] na geração de empacotamentos compactos aleatórios de esferas rígidas.

1) Mil centros de esferas são gerados aleatoriamente em um cubo de $12 \times 12 \times 12$ com limites periódicos.

2) O algoritmo localiza o par de esferas com maior sobreposição.

3) A cada centro de esfera é implementado um raio interno e externo ($r_{ext} \gg r_{int}$).

4) Inicia o processo de redução da sobreposição.

5) O raio interno é ajustado, após cada iteração, conforme o raio externo diminui a uma taxa constante (taxa de contração).

6) O algoritmo elimina as sobreposições ao reduzir lentamente o diâmetro externo.

7) Os dois raios (externo e interno) de cada esfera do pacote se aproximam de uma eventual coincidência.

8) O programa termina quando todas as esferas respeitarem a relação $\rightarrow r_{ext} \leq r_{int}$ (nenhuma esfera sobreposta).

9) O programa salva os dados.

3.5.3. Porosidade e fator de empacotamento

Determinação da porosidade e fator de empacotamento do pacote de esferas gerado pelo algoritmo JT foi feita via Método de Monte Carlo.

1) Primeiro, um número N de pontos são distribuídos aleatoriamente no interior do empacotamento compacto de esferas rígidas monodispersas gerado a partir do algoritmo JT.

2) O algoritmo de Monte Carlos implementado em Matlab identifica o número de pontos localizados nas regiões porosa N_p (regiões vazias fora das esferas).

3) A porosidade ϕ é encontrada pela razão entre o número de pontos localizados nas regiões porosa e o número de pontos total N , ($\phi = N_p/N$).

4) O fator de empacotamento é calculo pela relação direta $FEA = 1 - \phi$.

5.5.4. Número de vizinhos geométricos

A determinação do número de vizinhos geométricos (vizinhos próximos que não se tocam) de cada esfera a partir de uma taxa de tolerância δ [12] é feita desta forma:

1) O algoritmo implementado em Matlab localiza cada centro de esfera do empacotamento e determina a distância d entre elas e o centro da esfera mas próxima, e utiliza como definição de vizinho a taxa de tolerância padrão que respeita a seguinte relação, $d \leq 2r + \delta$ ($r \rightarrow$ raios das esferas).

2) Com a determinação de todas as distâncias de cada esfera a seus vizinhos podemos montar a curva de distribuição de número de vizinhos em função do número de esferas analisadas.

3.5.5. Distribuição de tamanho de poro

O procedimento para o calcular da distribuição de tamanho de poro do espaço poroso (regiões vazias) do empacotamento compacto aleatório de esferas geradas pelo algoritmo JT e feito da seguinte maneira:

1) Uma rede de pontos organizada 10^6 é inserida no interior do empacotamento compacto de esferas.

2) Desta rede de pontos, o algoritmo escolhe aleatoriamente 2×10^4 pontos.

3) O algoritmo identifica os pontos que estão na fase poro (região vazia entre as esferas) ou sólida (região do interior das esferas) da seguinte maneira: Pontos localizados a uma distância maior que o raio da esfera mais próxima são denominados como pontos localizados na fase poro, caso contrário o ponto estaria da fase sólida.

4) Se o ponto escolhido aleatoriamente está localizado na região vazia, o algoritmo localiza o ponto mais próximo localizado na região sólida, este ponto é definido como ponto localizada na interface poro-sólido.

5) Localizado o ponto na interface poro-sólido, o algoritmo calcula a distância entre o ponto localizado na região poro e o ponto localizado na interface poro-sólido em unidade de medida arbitrária.

6) As distâncias são salvas e utilizadas para montagem da curva de distribuição de tamanho de poro em função da probabilidade de escolher aleatória de um ponto na fase poro a uma distância r da interface poro-sólido mais próxima.

3.5.6. Função de autocorrelação de *dois*-pontos $S_2^i(r)$: Empacotamento compacto aleatório

O procedimento para o calcular a função de autocorrelação de *dois*-pontos $S_2^i(r)$ do empacotamento compacto de esferas rígidas gerada pelo algoritmo JT está listada a baixo.

- 1) Uma rede de pontos organizada 10^6 é inserida no interior do empacotamento de esferas.
- 2) Desta rede de pontos, o algoritmo escolhe aleatoriamente 2×10^4 pontos.
- 3) O algoritmo verifica se o ponto escolhido aleatoriamente está na fase porosa ou não. Caso o ponto esteja na fase poro, outro conjunto de pontos situados a diferentes distâncias r e ao longo de uma linha de direção aleatória são escolhidos e analisados. Caso eles sejam poros, um contador adiciona um evento para essa distância, caso contrário, o contador não é acionado.
- 4) O processo é repetido para cada um dos 2×10^4 pontos escolhidos dentro da rede de pontos.
- 5) O estudo estatístico é feito através da probabilidade de dois pontos escolhidos aleatoriamente separados por distância r estejam na fase poro.

3.5.7. Função de autocorrelação de *dois*-pontos $S_2^i(r)$: Formação sedimentar Lagoa Salgada

O procedimento para calcular da função de autocorrelação de *dois*-pontos $S_2^i(r)$ para a formação rochosas sedimentar Lagoa Salgada está listada a baixo.

- 1) O cálculo da função de autocorrelação para uma rocha real foi feito mediante a imagens microtomográficas de raios X. A técnica de microtomografia computadorizada de raios X constrói a estrutura porosa digitalizada da rocha real através de sua subdivisão em unidades cúbicas (voxels) com resolução bem definida.
- 2) Por causa da variação de densidades, as imagens microtomográficas são formadas por um conjunto de vários tons de cinza, tornando o estudo de sua estrutura porosa complicada, sendo que nas imagens originais o poro tem uma tonalidade preta. Para contornar esse problema as imagens foram pré-processadas em Matlab e posteriormente segmentadas através de um algoritmo de análise de agrupamento não supervisionado, conhecido na literatura como algoritmo k-means.
- 3) O algoritmo k-means agrupa a intensidade dos pixels da imagem em k-clusters (grupos), sendo uma maneira simples de segmentar uma imagem em k-regiões. O algoritmo seleciona aleatoriamente 3 centroides. Em cada passo os primeiros vizinhos de cada centroide são

identificados, a partir das intensidades de suas cores, novos centroides são recalculados. No final do processo as imagens são agrupadas em um número k de grupos ou classes de acordo com a intensidade dos centroides. Cada centroide está padronizado por uma intensidade de cor padrão pré-determinado. Em nosso caso, a imagem foi dividida em $k=3$ grupos ou classes. A classe com a menor intensidade (tom preto) foi identificada como a classe poro, e os voxels associados com essa classe foram identificados como poros. Posteriormente, e a fim de facilitar o trabalho com as imagens, as intensidades dos voxels associados à classe poro foram transformadas em branco, enquanto a intensidade do restante dos voxels foram modificados para a cor preta (ou seja, fase sólida).

4) Ao final da segmentação, as imagens originais microtomográficas se transformam em uma estrutura ou matriz binária formada por pixels de duas cores, preta e branca, sendo a preta representando a fase sólida e a branca a fase poro.

5) O procedimento para encontrar a função de autocorrelação é a mesma utilizar no empacotamento compacto de esferas, mas a rede de pontos neste caso é representada pelos voxels. Para as medidas estatísticas 2×10^4 voxels foram escolhidos aleatoriamente e suas fases (poro ou grão) identificadas.

6) Os estudos estatísticos são feitos através da probabilidade de dois voxels escolhidos aleatoriamente separados por distância r estejam na fase poro.

3.5.8. Técnica de reconstrução de meios aleatórios

Por último vamos mostrar os passos da técnica de reconstrução [8] da função de autocorrelação da rocha natural Lagoa Salgada a partir da função autocorrelação do empacotamento compacto aleatório de esferas rígidas geradas pelo algoritmo JT. Para aplicação da técnica de reconstrução é preciso modificar o diâmetro das esferas do empacotamento mantendo suas posições iniciais para que a porosidade do pacote se iguale a porosidade da rocha. Os passos do processo de reconstrução estão numerados a baixo.

1) Identificação da função de referência $f_s(r)$ (função de autocorrelação do empacotamento de esferas).

2) Identificação da função alvo $f_0(r)$ (função de autocorrelação da rocha).

3) Determinação de uma energia fictícia $E = \sum_n \beta_n (f_s(r_n) - f_0(r_n))^2$.

4) Determinação da temperatura fictícia T .

5) Depois da determinação da energia, utilizamos o algoritmo de Metropolis para comandar um processo de minimização de energia.

6) Regiões do interior do empacotamento de esferas são modificadas, trocando as fases dos voxels destas regiões para gerar uma variação na energia total do sistema $\Delta E = E' - E$.

7) O algoritmo aceita a mudança de energia com uma probabilidade $p(\Delta E)$.

8) Se após a modificação do sistema houver uma diminuição na energia $\Delta E \leq 0$, o algoritmo aceita a nova energia com um novo ponto de partida e uma nova modificação do sistema é feita.

9) Se a nova motivação resultar em energias positivas $\Delta E > 0$, o algoritmo aceita a nova mudando com uma certa probabilidade $p(\Delta E) = \exp(-\Delta E/T)$. Como consequência, um número aleatório uniformemente distribuído no intervalo $[0, 1]$ é calculado e comparado com $p(\Delta E)$. O algoritmo de Metropolis aceita a nova configuração se o número aleatório for menor que $p(\Delta E)$, caso contrário é rejeitado e a configuração anterior é utilizada como ponto de partida para o próximo passo.

10) No fim do processo de minimização (com uma temperatura T ótima) a curva da função de referência se sobrepõe a curva alvo, terminando assim o processo de reconstrução.

Capitulo 4

Resultados

4.1. Algoritmos computacionais para gerar ECA

Um dos objetivos mais importantes de nosso trabalho está relacionado com a obtenção de um empacotamento de partículas (neste caso esferas) do ponto de vista computacional. Esta questão é central em nosso trabalho, e conseqüentemente foi o primeiro estudo realizado. Inicialmente foi feita uma revisão bibliográfica sobre o tema e os principais algoritmos foram identificados e avaliados para serem construídos ou programados computacionalmente. Para este fim, foram identificados dois dentre os algoritmos mais reportados na literatura e ambos foram implementados em MatLab. Em seguida, são discutidos os resultados observados no estudo desta problemática.

4.1.1. Algoritmo Lubachevsky-Stillinger (LS)

O algoritmo Lubachevsky-Stillinger, mais conhecido como algoritmo LT, gera empacotamentos bidimensionais de discos. Este algoritmo foi estudado e a influência dos parâmetros do mesmo sobre o fator de empacotamento η foi explorado. Também as vantagens e desvantagens que foram encontradas na utilização deste algoritmo foram avaliadas. Apesar de que os resultados deste algoritmo não foram usados no restante deste trabalho, ele foi responsável por nossa introdução no conhecimento do fenômeno do empacotamento compacto aleatório. Deve se destacar que o algoritmo LT foi implementado com o programa MatLab e gastou-se algum tempo na montagem do algoritmo e na tentativa de analisar o seu funcionamento. Os parâmetros avaliados para o algoritmo LT foram o número de eventos e a velocidade de expansão dos discos.

Como já foi dito no capítulo de introdução, neste algoritmo os eventos representam choques elásticos entre os discos ou cruzamento com as bordas. O aspecto mais importante deste algoritmo se diz respeito da determinação do fator de empacotamento no final do processo. Para a obtenção da condição de máximo empacotamento é necessário um número muito grande de eventos, o que significa um tempo grande de computação. Surge então a questão relevante acerca da eficiência do algoritmo com relação ao tempo gasto na execução das rotinas do programa.

Nas Figuras 4.1 (a) e (b) são mostrados como varia o comportamento do fator de empacotamento η em função de um pequeno número de eventos, e um grande número de eventos respectivamente.

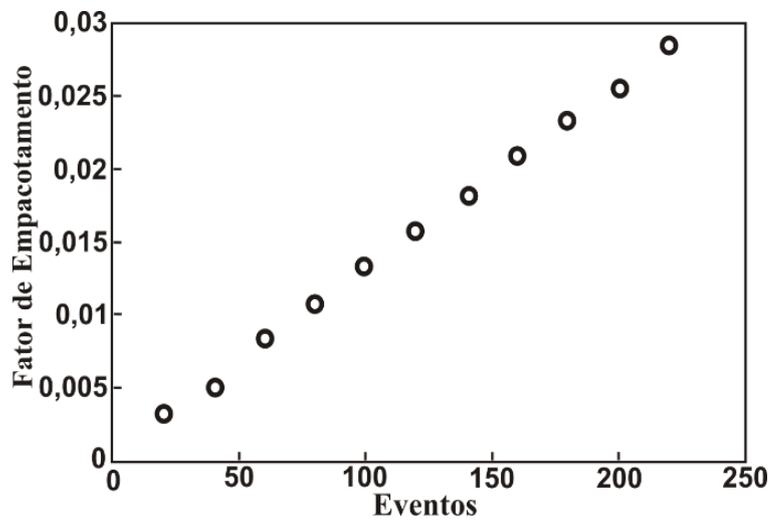


Figura 4.1 (a): Variação do fator de empacotamento em função do número de eventos de pacote de 800 discos submetida a 200 eventos

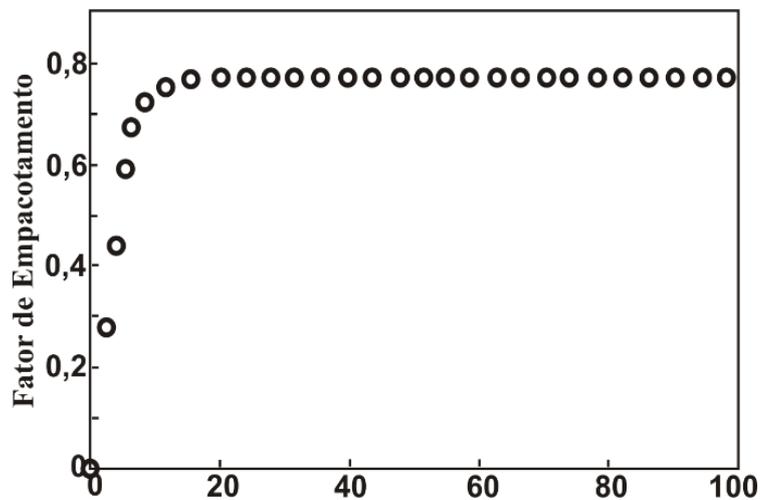


Figura 4.1 (b): Variação do fator de empacotamento em função de número grande de eventos de pacote com 800 discos submetida a 100 000 eventos.

Já na Figura 4.2 analisamos o tempo computacional gasto nestes dois processos anteriores. Em todos estes primeiros empacotamentos gerados, a taxa de variação (crescimento) do raio dos discos foi fixada em 0,07.

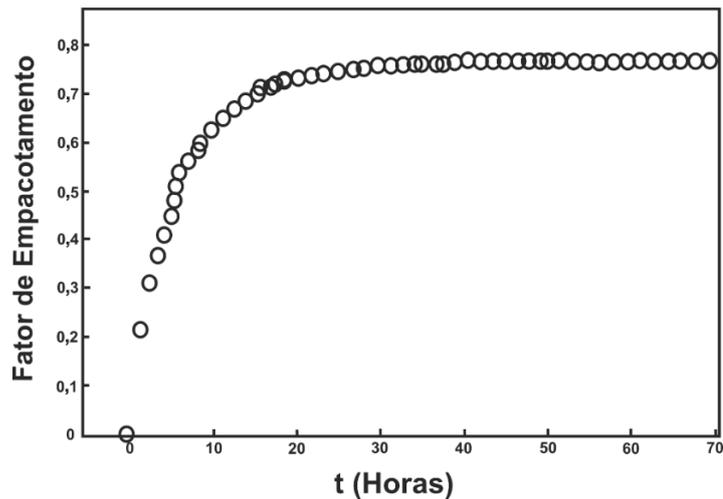


Figura 4.2: Relação entre o FEA e o tempo computacional gasto no processo de empacotamento de 800 discos.

A Figura 4.1(a) mostra um crescimento linear do fator de empacotamento quando submetido a um pequeno número de eventos, comportamento bem diferente apresentado quando aumentamos o número de eventos (comportamento esse mostrado na figura 4.1(b)), com um aumento brusco do fator de empacotamento em direção ao valor de $\eta \approx 0,8$ no intervalo de 0 a 10 000 eventos, e depois aumentando vagarosamente em direção ao limite do empacotamento de discos encontrado por Lubachevsky-Stillinger ($\eta \approx 0,868$) [5]. Na Figura 4.2 mostra o comportamento do tempo computacional gasto em função do número de eventos aplicada no empacotamento. Deve se destacar que este limite ($\eta \approx 0,68$) em 2D) foi encontrado por Lubachevsky-Stillinger a partir de um empacotamento compacto aleatório de 2 000 discos e 2 000 000 eventos, com tempo computacional não especificado. Através de uma análise simples da Figura 4.2 podemos ver que o tempo computacional gasto pelo algoritmo para alcançar o fator de empacotamento de $\eta \approx 0,868$ com os mesmos parâmetros (2 000 discos e 2×10^6 eventos) usados pelo autor levaria alguns dias.

Na Figura 4.3 temos as imagens geradas no início do processo computacional de compactação (Figura 4.3 (a)). E ao final do mesmo (Figura 4.3 (b)) quando 10^5 eventos foram computados a uma taxa de expansão de 0,07. No início do processo vemos pequenos pontos ou sementes com raios iniciais muito pequenos (da ordem de 0,01) foram semeados, os quais aumentam conforme o empacotamento vai se definindo. A Figura 4.3 (b) mostra a configuração final que pelo critério do valor do fator de empacotamento, não representa uma configuração de máximo empacotamento.

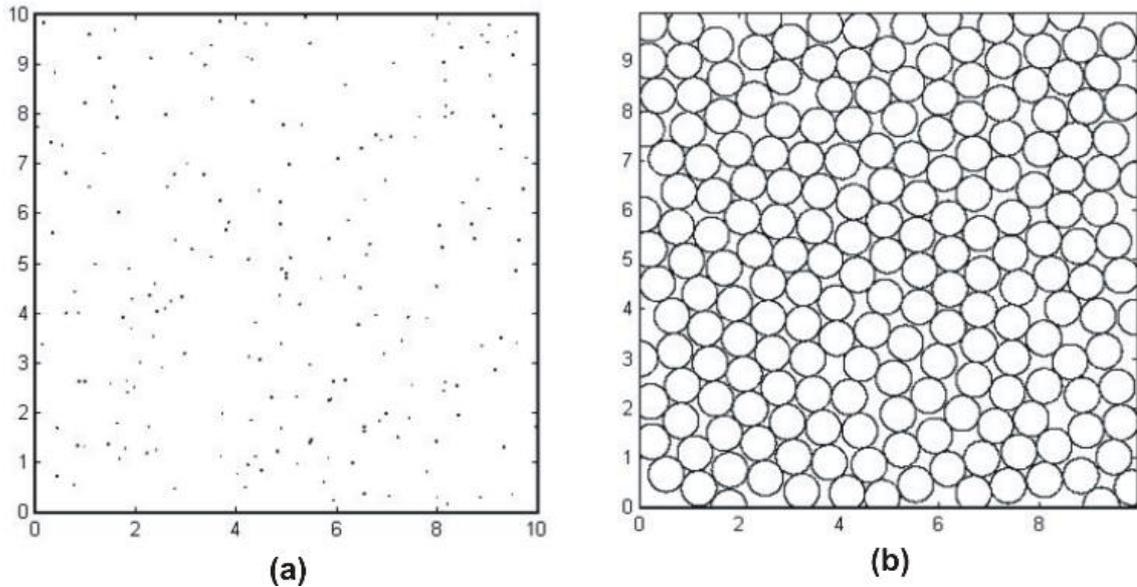


Figura 4.3: Na figura (a) temos o empacotamento de 200 discos, 10^3 eventos e fator de empacotamento $\eta = 0,0146$. Na (b) temos o empacotamento de 200 discos, 10^5 eventos e fator de empacotamento $\eta = 0,798$.

Foi discutido no capítulo anterior que o algoritmo LS empacota N discos distribuídos aleatoriamente num retângulo de dimensões par, sendo o caso discutido aqui de 10×10 . Os pontos gerados aleatoriamente têm raios iniciais bem pequeno, da ordem de 0.01, e durante a sequência de eventos se incrementam a uma taxa pré-definida. As simulações mostram que este parâmetro (taxa de expansão) determina a configuração final do empacotamento. Em outras palavras, o fator de empacotamento final depende da taxa de incremento dos raios dos discos durante o desenvolvimento do algoritmo [5]. Levando em consideração este argumento, foram realizadas várias simulações para avaliar a variação deste parâmetro. Os resultados das simulações são mostrados na Figura 4.4, onde pode ser visto que o fator de empacotamento depende da taxa de aumento dos raios dos discos. Em princípio, uma taxa de variação pequena dos raios dos discos leva a um empacotamento mais denso, mais para isso precisaria de um grande número de eventos. Este fato parece ser algo comum aos algoritmos de empacotamento, e o mesmo será melhor compreendido na próxima seção quando mostraremos os resultados da relação entre o fator de empacotamento e a variação de diâmetros de esferas geradas pelo algoritmo Jodrey – Tory.

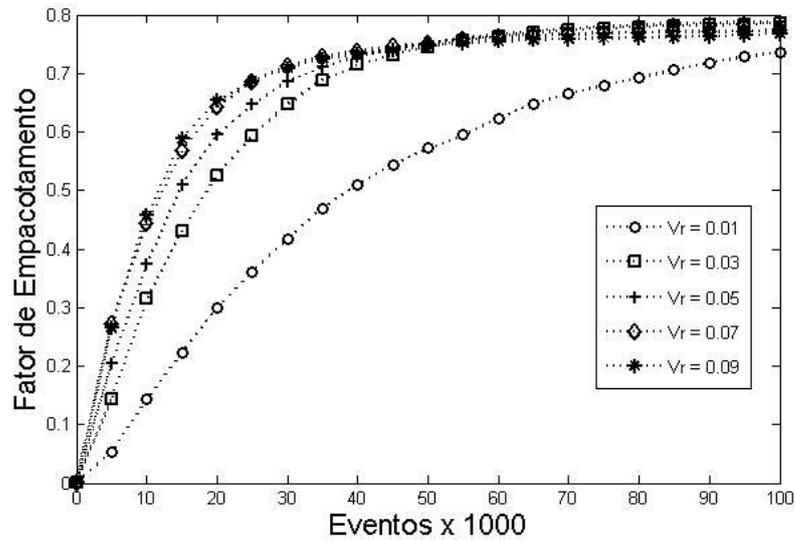


Figura 4.4: Variação da fração de empacotamento em função de diferentes taxas de incremento de variação do diâmetro dos discos.

Todos estes resultados levam à conclusão que se por um lado o algoritmo LS consegue empacotar de maneira eficiente discos num plano, o mesmo torna-se ineficiente em relação ao custo computacional, pelo menos para os nossos objetivos. Isto levou a procura de outro algoritmo com menor tempo de processamento e eficiência similar, e que permita obter um fator de empacotamento perto do limite estabelecido na literatura em um curto espaço de tempo. Como cálculos similares com este algoritmo para o caso 3D sugerem uma maior complexidade, então não foram realizados testes em 3D para este algoritmo.

4.1.2. Estudos do algoritmo Jodrey – Tory (JT)

O algoritmo JT se mostrou muito eficiente em relação aos empacotamentos finais obtidos. O tempo de processamento computacional foi pequeno em comparação ao algoritmo LS, o que tornou o algoritmo JT prático e rápido. Testes iniciais feitos em 2D mostram a possibilidade de atingir empacotamentos com valores do parâmetro η maiores, em torno do limite usual em 2D.

Como consequência o algoritmo foi implementado rapidamente para três dimensões, onde as figuras geométricas empacotadas são esferas rígidas.

Também utilizamos o software MatLab na montagem e implementação do algoritmo JT. Lembrando brevemente, o algoritmo inicializa um conjunto de N centros de esferas aleatoriamente distribuídas com raios internos e externos iniciais, onde $r_{ext} \gg r_{int}$. Em cada evento, o par de esferas com maior intercepção dos raios externos é identificado, e a intersecção destas esferas é desfeita mediante o afastamento das mesmas (até que elas se toquem) na direção radial. Também durante cada evento o raio externo é diminuído em uma quantidade ou taxa de variação a qual determina o fator de empacotamento final, em seguida o raio interno é calculado novamente a partir da metade da menor distância entre os centros de qualquer par de esferas. O algoritmo é finalizado quando $r_{ext} \leq r_{int}$, ou seja, o programa não é interrompido enquanto $r_{ext} > r_{int}$. A Figura 4.5 mostra um empacotamento 3D de 1 000 esferas rígidas numa caixa de lado $L = 10$, gerada a partir do algoritmo JT. A taxa de contração dos raios externos é de $1,5 \times 10^{-7}$.

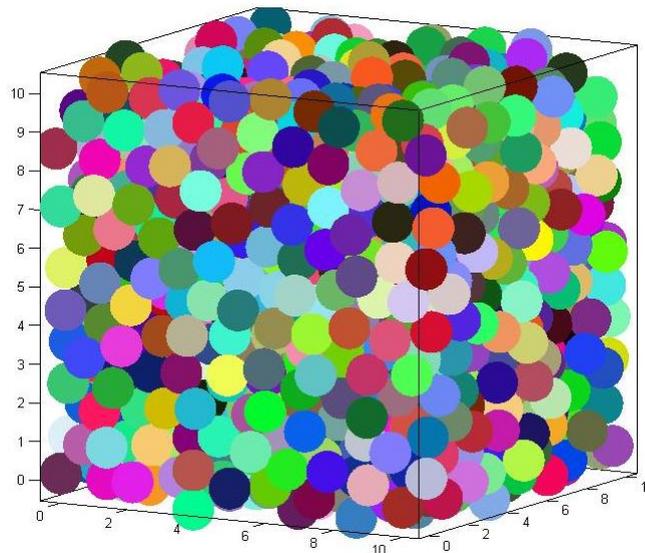


Figura 4.5: Empacotamento compacto aleatório monodisperso e isotrópico de 1 000 esferas sem atrito superficial, com fator de empacotamento de $\eta = 0,644$ e raio das bolas $r = 0,5362$.

Observa-se que algumas esferas têm seus centros localizados no exterior da embalagem cúbica. Isso se deve à utilização de condições de contorno periódicas, usadas para simular um sistema grande o suficiente ao ponto que os contatos entre as esferas e as paredes da embalagem não sejam levados em consideração nos resultados do fator de empacotamento, nem na distribuição aleatória das esferas. Sabe-se que esferas em contato direto com superfícies sofrem

forças oriundas deste contato, sendo que as esferas localizadas mais no interior do pacote não sofrem ação dessas forças. Logo a introdução de condições periódicas simula um sistema suficientemente grande onde as bordas do mesmo não interferem na sua configuração. Note que o valor do fator de empacotamento está bem perto do limite de $\eta \approx 0,64$, comumente reportado na literatura [56]. A Figura 4.6 mostra um corte em $z = 3$ do empacotamento 3D. Cortes bidimensionais similares foram obtidos para outros valores da coordenada z e os resultados foram parecidos. Estas imagens em 2D são comuns em cortes realizados em empacotamentos compacto aleatórios em três dimensões.

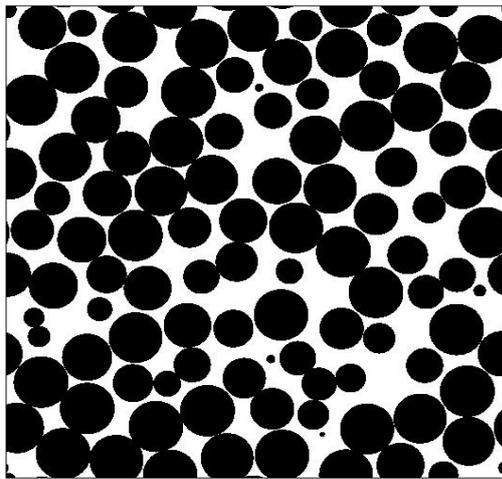


Figura 4.6: Corte transversal para $z = 3$ do empacotamento mostrado na Figura 4.5.

Como dito anteriormente, no processo de formação do empacotamento, N centros de esferas são distribuídos aleatoriamente no interior da célula cúbica, com raios externo e interno controlados durante a execução do algoritmo. Inicialmente o raio externo é grande, com a soma do volume formado pelo raio externo de todas as esferas aproximadamente igual ao volume do pacote. Com o processo de diminuição da sobreposição das esferas, os raios externos diminuem a uma taxa constante, com os raios internos aumentando até os dois se tornarem iguais, ou os raios externos sejam menores que os raios internos. Isto é mostrado na Figura 4.7, observa-se que o algoritmo computacional foi finalizado quando as duas linhas que representam ambos os raios das esferas tenham uma aparente intercepção. Na realidade o valor do raio externo se torna infinitamente menor ao valor do raio interno. Nesta configuração, o raio final das esferas

corresponde ao raio interno, que nada mais é, que a metade da menor distância entre qualquer par de esferas, como visto na Figura 2.5.

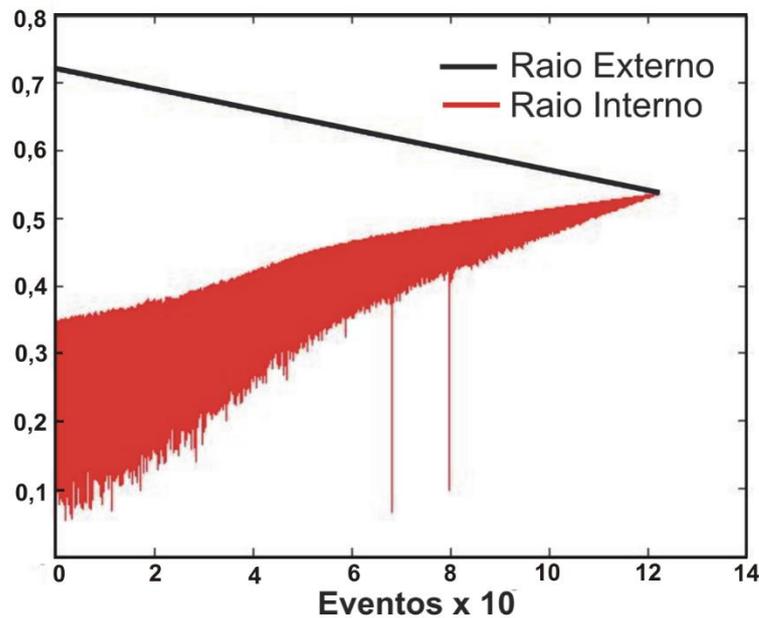


Figura 4.7: Variação do raio interno e externo em função do número de eventos.

Em essência este processo reflete uma mudança das densidades reais (devido ao raio interno) e nominal relacionada ao raio externo. Do ponto de vista estatístico o algoritmo representa uma transição determinística de uma distribuição aproximada de Poisson dos pontos para um empacotamento compacto de esferas rígidas.

Um aspecto importante a ser discutido é como calcular o fator de empacotamento para uma configuração formada por esferas aleatoriamente distribuídas e densamente empacotadas. Isto significa calcular o espaço ocupado pelas esferas, ou sua contraparte, referente à porosidade, ou seja, os espaços vazios entre as esferas. Encontrar a porosidade de um material não é tarefa fácil, mesmo para modelos computacionais, como tratando neste trabalho. O método utilizado neste trabalho foi o Método de Monte Carlo (MMC) [57]. O MMC se resume em marcar aleatoriamente um número grande de pontos no interior do volume do pacote de esferas. Depois da marcação dos pontos o algoritmo reconhece os pontos correspondentes à fase poro (ou seja, no espaço entre esferas) e realiza um cálculo simples para a determinação da porosidade, a qual é determinada conforme a equação a baixo. Finalmente define-se o fator de empacotamento como sendo igual a $1 - \phi$, onde ϕ é a porosidade do sistema trabalhado.

$$\phi = \frac{\text{Número de pontos na fase poro}}{\text{Número total de pontos}} \quad (4.0)$$

A questão interessante a ser discutido seria a quantidade necessária de pontos de MMC para calcular a porosidade com pequena incerteza. Em princípio, quanto maior o número de pontos utilizados, mais acurado será o cálculo da porosidade. A Figura 4.8 mostra a relação entre o fator de empacotamento (essa propriedade é utilizada em vez da porosidade ϕ por questão de simetria com outras análises deste texto, mais a conversão é direta) e o número de pontos de MMC.

Os dados mostrados aqui são referentes à configuração discutida ao longo desta seção (figuras anteriores). Especificamente, foi usada uma taxa de contração de raio externo aproximadamente de $1,5 \times 10^{-7}$, que propiciou um parâmetro $\eta \approx 0,644$ (fator de empacotamento). Cada ponto no gráfico representa a média de 10 medidas, pois assim podemos calcular o desvio padrão dos resultados e analisar seu comportamento com o aumento progressivo de pontos de MMC marcados no interior do pacote.

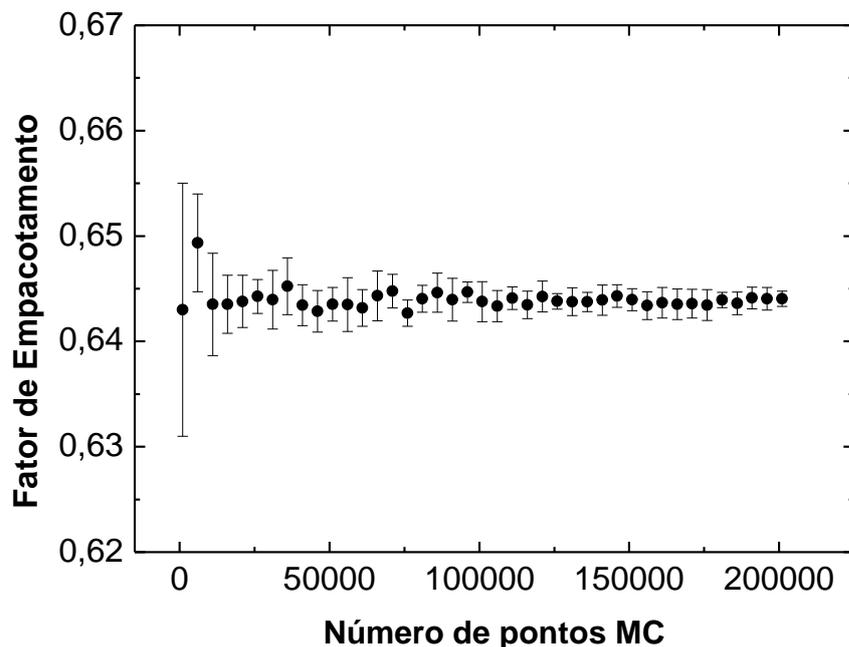


Figura 4.8: Fator de empacotamento calculado através do método de Monte Carlos.

Como podemos observar com facilidade na Figura 4.8, quanto maior o número de pontos, menor é desvio padrão. Observa-se que os valores do fator de empacotamento oscilam em torno do valor $\eta \approx 0,644$, de acordo com a última equação, temos uma porosidade aproximadamente

igual a $\phi \approx 0,356$. E também através da Figura 4.8 podemos assumir um critério aproximado para calcular a porosidade (ou fatores de empacotamento) sem comprometer o tempo computacional em cálculos posteriores. Este valor foi definido como sendo de aproximadamente 80 000 pontos MMC.

Um aspecto interessante do algoritmo JT discutido na introdução foi sua limitação no sentido de que no empacotamento apenas quando duas esferas estão em contato direto. Esta característica foi discutida pelos autores do trabalho original [6], e constatou-se que isso ocorre pelo fato que o algoritmo finaliza sua execução quando o raio externo torna a ser menor do que o raio interno. Como o raio interno (ou seja, o raio real das esferas) é definido como a metade da menor distância entre qualquer par de esferas, assim, só duas esferas estarão em contato. Esta abordagem deixa em aberto uma questão importante referente ao empacotamento final obtido, qual seria o número médio de vizinhos para cada esfera do sistema? Está questão também esbarra na definição do significado de vizinhos num sistema onde apenas duas esferas estão em contato direto.

Para este estudo foram usados diferentes critérios para definir vizinhos [12]. No trabalho original, os autores do algoritmo usaram um critério de tolerância para definir vizinhos, sendo de $\delta = 10^{-4}$ com número médio de vizinhos $n \approx 5$. Segundo este critério, uma tolerância de 10^{-4} significa que um par de esferas de raios r são consideradas vizinhas se a distância entre seus centros é menor ou iguais a 10^{-4} mais $2 \cdot r$. Um estudo sobre o número médio de vizinhos foi realizado no empacotamento discutido ao longo desta seção (1 000 esferas, $\eta = 0,644$ e taxa de contração dos diâmetros $1,5 \times 10^{-7}$). Os resultados aparecem mostrados na tabela seguinte.

Tabela 4.1: Número de primeiros vizinhos para diferentes critérios

Tolerância (δ)	n
10^{-5}	$\approx 0,2$
10^{-4}	$\approx 1,8$
10^{-3}	$\approx 4,5$
10^{-2}	$\approx 6,2$
10^{-1}	$\approx 8,7$

A Tabela 4.1 mostra um resultado esperado, o número de vizinhos aumenta conforme a tolerância aumenta. A pesar de que o fator de empacotamento em nosso trabalho foi em torno

de 0,644, similar ao obtido no trabalho original dos autores do algoritmo, existe uma diferença entre o nosso resultado ($n \approx 2$) e aquele encontrado na referência [6] que foi de $n \approx 5$ para uma mesma tolerância $\delta = 10^{-4}$. Até o momento não temos uma ideia clara do porquê desta diferença.

No entanto, se usamos um critério ligeiramente maior ($\delta = 10^{-3}$) e construímos um histograma referente ao número de vizinhos das esferas, podemos observar que os dados reproduzem aproximadamente os resultados obtidos na referência original. Em particular o número médio de vizinhos é $n \approx 5$, e mais importante ainda o modo da distribuição coincide com o valor reportado na referência e que foi de $n = 5$. A Figura 4.9 mostra a distribuição do número de vizinhos para o empacotamento discutido ao longo deste capítulo (1 000 esferas, $\eta = 0,644$ e raio das bolas $r = 0,5362$).

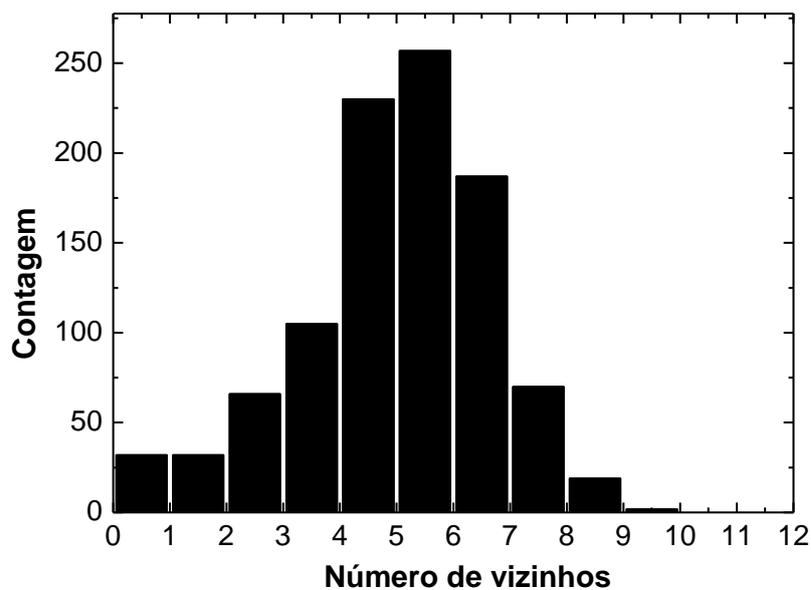


Figura 4.9: Histograma do número de vizinhos com uma tolerância $\delta = 10^{-3}$.

4.1.3. Influência da taxa de compactação no algoritmo JT

O aspecto mais importante em simulações computacionais de ECA de esferas monodispersas seria a determinação do fator de empacotamento obtido na simulação. Como discutido na introdução existem controvérsias a respeito do valor deste limite, e inclusive

questionamentos referentes à própria existência do mesmo [9]. No entanto, muitos estudos sugerem um valor aproximado em torno de $\eta \approx 0,645$ como o limite de empacotamento compacto aleatório. No algoritmo JT o fator decisivo que determina o fator de empacotamento (limite 3D) está relacionado com a taxa de compressão do raio externo das esferas durante o processo. Deve se ressaltar, que se por um lado, menores taxas de compressão permitem sintonizar o valor limite em torno de 0,645, ao mesmo tempo o custo computacional de uma simulação aumenta exponencialmente como será mostrado mais na frente. Em outras palavras, a escolha deste parâmetro está relacionada à relação eficiência/custo, onde “custo” deve ser entendido como tempo computacional gasto para gerar o empacotamento. Por este motivo, nesta seção este ponto é aprofundado a fim de esclarece detalhes do mesmo.

Até o momento, todos os resultados mostrados (referentes ao algoritmo JT) foram obtidos com uma taxa de contração do raio externo das esferas de $1,5 \times 10^{-7}$. No entanto, este fator não só pode sofrer variações como também o mesmo modifica todas as propriedades do empacotamento. Para esclarecer bem este ponto, diferentes empacotamentos de esferas foram produzidos com diferentes taxas de contrações. Os resultados aparecem mostrados na Figura 4.10. Foi observado que o fator de empacotamento aumenta conforme a taxa de contração diminui, sendo que para valores da ordem de 10^{-7} o fator de empacotamento está da ordem de $\eta \approx 0,645$, ou seja, o limite conhecido na literatura com a nomenclatura de “*Random Close Packing*”.

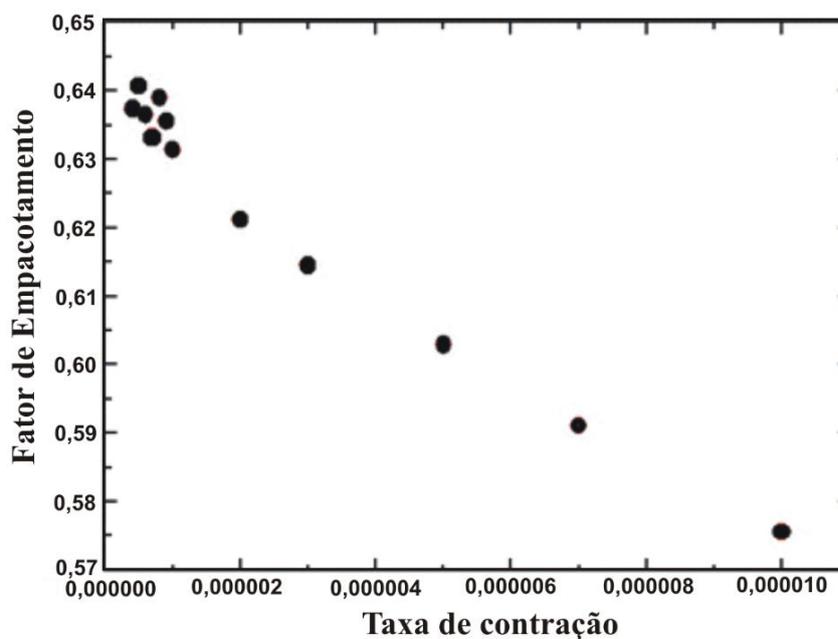


Figura 4.10: Evolução do fator de empacotamento em função da variação da taxa de contração.

Se desejarmos uma configuração de esferas com maiores densidades de empacotadas devemos simplesmente diminuir a taxa de contração no código algoritmo, até valores da ordem de 10^{-7} , ou até menores. No entanto, não podemos esquecer que isso vem acompanhado de um custo computacional elevado! Também é necessário discutir a possibilidade do algoritmo gerar empacotamentos com estruturas cristalinas, com fator de empacotamento acima no limite do ECA, podendo se aproximar do empacotamento cúbico de face centrada com $\eta = \pi/\sqrt{18} \approx 0,745$ [58], mas com perda de aleatoriedade.

Como um exemplo de comparação, as figuras seguintes mostram resultados obtidos com uma taxa de compactação diferente, na ordem de 5×10^{-7} . Neste caso, como a taxa de compactação é maior do que a usada anteriormente ($1,5 \times 10^{-7}$), o fator de empacotamento é menor ($\eta = 0,637$). As imagens do empacotamento são mostradas na Figura 4.11. Se o fator de empacotamento diminuiu o número de vizinhos com $\delta = 10^{-4}$, também diminui para aproximadamente 0,6.

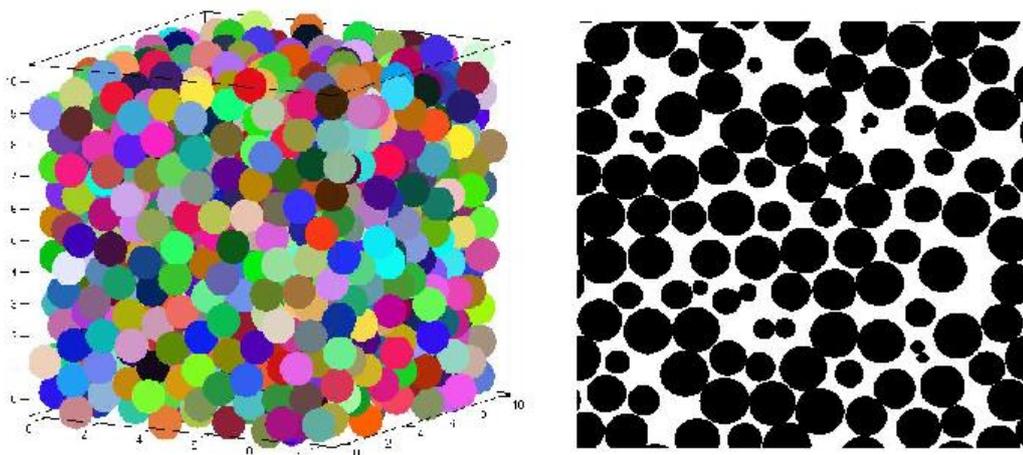


Figura 4.11: Empacotamento de esferas e corte transversal do mesmo ($z = 3$) para um empacotamento com taxa de compactação de 5×10^{-7} ($\eta = 0,637$ e $r = 0,5335$).

Quantitativamente, os resultados mostram-se similares aos do sistema de ECA de esferas com $\eta = 0,644$. Neste sentido, nas seções seguintes, será discutida a caracterização estatística da estrutura deste empacotamento, e adiantamos que as ferramentas estatísticas utilizadas também são similares, pelo menos, do ponto de vista qualitativo. A Figura 4.12 mostra como o tempo computacional aumenta conforme se diminui a taxa de contração, ou seja, conforme se busca um maior fator de empacotamento.

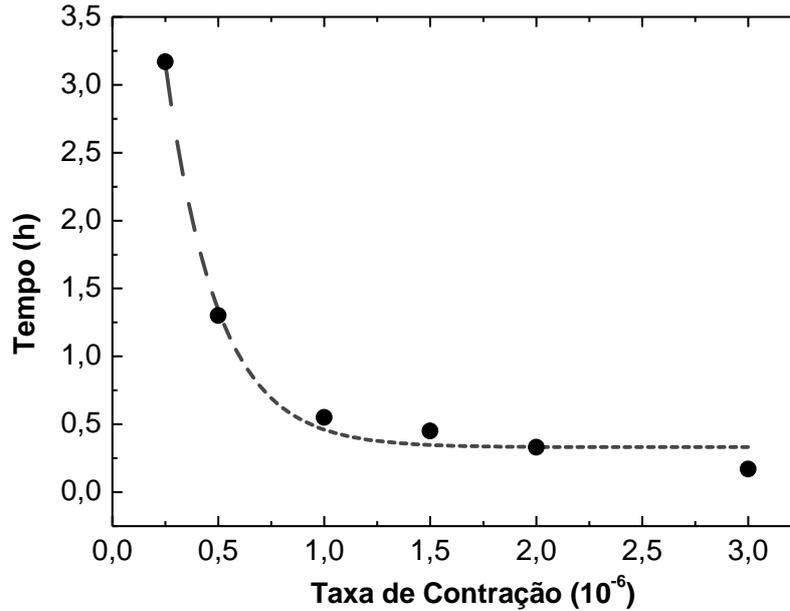


Figura 4.12: Evolução temporal da taxa de contração no processo de compactação de esferas rígidas.

Apesar dos dados do gráfico só refletirem o tempo consumido para uma simulação computacional, pode-se ter uma ideia de como o tempo computacional aumenta de maneira exponencial a medida que a taxa de contração diminui. Os dados podem ser ajustados por uma expressão empírica do tipo:

$$t(\text{horas}) = 0,33 + 7,90 e^{-x/0,24} \quad (4.1)$$

Esta expressão só tem sentido para a faixa de valores (taxas de contrações) ajustados no gráfico. No entanto, a expressão matemática dá uma ideia do tempo necessário para realizar simulações. Por exemplo, se pretendemos realizar uma simulação com uma taxa de contração da ordem de 10^{-8} , o qual deve garantir que o limite de “*random close packing*” seja alcançado ou até superado, a expressão mostra que o tempo necessário para realizar a simulação computacional seria de aproximadamente 7 horas e 54 minutos.

De maneira geral, podemos concluir parcialmente que o algoritmo JT foi implementado computacionalmente em 3D de maneira satisfatória. Os dados analisados mostram as características gerais que são esperadas para um sistema de esferas compactadas e posicionadas aleatoriamente [59]. As configurações obtidas a partir do algoritmo JT serão usadas no restante do trabalho, não só para caracterizar a estrutura de poro destes empacotamentos, como também

para estudar assuntos referente a utilização do ECA para descrever ou simular sistemas físicos complexos.

4.2. Caracterização da microestrutura porosa de ECA

As rochas sedimentárias naturais (sistemas policristalinos) comumente encontradas em reservatórios de hidrocarbonetos podem ser consideradas como sendo formadas por domínios geométricos mesoscópicos correspondentes a diferentes fases. Sistemas desta natureza podem ser considerados como sistemas heterogêneos [23]. As rochas reservatório sedimentares mostram em princípio duas fases bem definidas; a fase sólida e a sua contraparte que representa os espaços vazios entre matéria sólidas, ou seja, o espaço poroso. Nestas rochas, muitos dos fenômenos físicos de interesse (transporte de fluido, propriedade elétricas e magnéticas) ocorrem em escalas de comprimentos apropriadas a estrutura porosa do sistema. Em outras palavras, pode-se afirmar que nestes sistemas a estrutura porosa está bem definida, sendo responsável por determinar muitas das suas propriedades petrofísicas. Neste sentido, a microestrutura destes sistemas é identificada muitas vezes com a sua estrutura porosa e pode ser caracterizada somente do ponto de vista estatístico. Por este motivo, muitas vezes estes sistemas são identificados como sistemas aleatórios naturais heterogêneos.

Por outro lado, o empacotamento denso aleatório de esferas rígidas também representa em essência um sistema heterogêneo, porém artificial, composto de fases ou domínios geométricos diferentes. Neste caso, o sistema simulado neste trabalho (empacotamento aleatório compacto de esferas) também apresenta duas fases bem definidas; a fase sólida e a fase porosa, identificado com os espaços vazios entre as esferas. Neste ponto, nota-se a semelhança entre o sistema artificial estudado aqui (ECA) e as rochas sedimentares naturais (sistemas policristalinos) encontradas em reservatórios de hidrocarbonetos. Logo, da mesma forma que a microestrutura de uma rocha porosa pode ser caracterizada do ponto de vista estatístico, a mesma caracterização estatística pode ser avaliada sobre um empacotamento aleatório de esferas rígidas. Esta caracterização em sistemas artificiais usualmente é representada por meio de uma série de ferramentas estatísticas, as mesmas que comumente são usados na descrição de sistemas heterogêneos naturais. É muito importante ressaltar que muitas destas ferramentas estatísticas são cruciais na hora de estabelecer relações entre propriedades físicas (ou petrofísicas) e a estrutura dos sistemas heterogêneos [60].

Na seção seguinte discutiremos a caracterização estatística do ECA obtido conforme o algoritmo JT. Dado o número de parâmetros que podem ser modificados na hora de implementar o algoritmo JT, discutiremos a caracterização estatística só para um empacotamento em particular.

4.2.1. Identificação da matriz porosa

O empacotamento compacto aleatório produz um meio aleatório composto principalmente de duas fases, uma sólida (interior das esferas) e a fase referente ao espaço entre esferas, definida aqui como espaço poroso. Um sistema heterogêneo desta natureza é referido na literatura como um meio heterogêneo bifásico [55]. Note que um empacotamento específico representa só uma realização específica (ou seja, um elemento) do ensemble, o qual é formado por todas as possíveis combinações (ou possibilidades) do meio heterogêneo aleatório. Um empacotamento compacto aleatório de esferas ocupa um volume V (10^3 em nosso caso) podendo ser particionado em duas fases. A fase sólida ocupa a fração ϕ_2 de volume V_s , enquanto a fase poro ocupa o complemento, com fração ϕ_1 de volume V_p . É muito importante destacar que a fase de interesse em toda nossa análise é a fase porosa, ou seja, o espaço geométrico entre as esferas compactadas. Isto está em conexão com o fato de que muitas das propriedades de transporte (permeabilidade, etc.) em sistemas aleatórios heterogêneos são determinadas pela própria heterogeneidade do espaço poroso. Logo, por tudo que foi dito, a caracterização estrutural será realizada tendo como foco a fase porosa dos empacotamentos.

Como mostrado na introdução deste trabalho, a função indicadora $\mathcal{T}^i(\mathbf{x})$ para a fase porosa vale 1 se \mathbf{x} são pontos localizados no volume V_p , e se anula no caso contrário. Dado a natureza binária da função indicadora, o valor esperado representa a probabilidade de encontrar a função indicadora igual a 1. Um empacotamento pode ser considerado um meio homogêneo se o sistema é invariante perante uma translação, além de ser isotrópico (invariante a rotação). Neste sentido, a porosidade ϕ_1 que representa a fração de volume (V_p) da fase identificada como poro, pode ser calculada como uma média aritmética da fase porosa sobre o volume do sistema como um todo. Uma discussão mais profunda sobre as bases da mecânica estatística leva ao conceito de hipóteses ergódica [39], segundo a qual, calcular uma média de uma grandeza obtida sobre os elementos do ensemble é equivalente a calcular a média sobre uma realização

do sistema com um volume tendendo ao infinito [61]. Toda esta discussão justifica o método de calcular a porosidade, a qual foi empregada no capítulo anterior. Em outras palavras, a porosidade pode ser encontrada calculando a probabilidade de encontrar a fase porosa no volume do empacotamento conforme feito pelo Método de Monte Carlo na seção 4.1.2. Resumindo, as propriedades estatísticas de um meio heterogêneo podem ser calculadas considerando o meio como um contínuo, e introduzindo pontos de observação aleatoriamente no mesmo.

Também é necessário ressaltar que as médias de grandezas petrofísicas em sistemas heterógenos também podem ser calculadas construindo uma rede uniforme de pontos, abrangente sobre todo o espaço volumétrico do empacotamento. Nesta abordagem, a porosidade pode ser calculada a partir do quociente entre o número de pontos cuja fase é porosa e o número total de pontos da rede. Para associar a cada ponto da rede uma fase, identificasse se o mesmo está dentro (fase sólido) ou fora da esfera (fase poro). Esta abordagem é usada quando se caracteriza a heterogeneidade da estrutura de materiais reais, como visto em rochas reservatórias (ver Figura 3.12). Testes realizados mostram que os resultados são independentes do método de análise, e que o método discreto é eficiente desde que a partição do espaço numa rede seja bem pequena. Por exemplo, para o empacotamento analisado ao longo deste capítulo, o cálculo da porosidade usando uma amostra aleatória de 8×10^4 pontos sobre o espaço da caixa (domínio contínuo) forneceu um fator de empacotamento de 0,644. Já o fator de empacotamento calculada através de uma rede cúbica de 10^6 pontos, a mesma porosidade atingiu um valor de 0,643, mostrando uma diferença relativa de menos de 1 %.

Finalmente, a construção de uma rede de pontos pode ser aproveitada para identificar clusters de poros dentro do sistema. Para isto, é possível construir um algoritmo onde a cada ponto da rede lhe é associado uma fase (poro ou sólido), dependendo se o mesmo está dentro ou fora da esfera. Desta forma o espaço cúbico pode se transformar numa matriz binária, ou em outras palavras, em uma imagem 3D. Esta matriz ou imagem pode ser tratada com os comandos “bwconncomp” e “regionprops” do MatLab. Estes comandos, em essência, permitem identificar se dois pontos da rede (com a mesma fase, poro) são vizinhos ou não. A partir de agora pode-se identificar um cluster como o conjunto de poros que são vizinhos, de acordo com um critério de vizinhança definido no comando “bwconncomp” do MatLab. Seguindo esta metodologia, a rede de poros dentro dos 10^6 pontos gerados no empacotamento analisado ao longo deste trabalho apresentou um único supercluster com um número bem elevado de elementos, ou seja, existe um único cluster bem significativo que se expande ao longo de todo

o volume. Outros pequenos clusters isolados com 1 ou 2 elementos foram também identificados.

4.2.2. Distribuição de tamanho de poro

No estudo das microestruturas de sistemas porosos (reais ou simulados), a análise da distribuição de tamanho de poros é de fundamental importância para tentar correlacionar microestrutura com propriedades físicas. Normalmente os tamanhos dos poros são distribuídos em um amplo espectro de valores, denominados “distribuição de tamanho de poro”, que nada mais é que uma função de densidade de probabilidade $P(r)$. Na literatura para um meio isotrópico como o empacotamento estudado aqui $P(r) dr$ é definido como a probabilidade de um ponto aleatório no volume V_p esteja a uma distância entre r e $r + dr$ do ponto mais próximo sobre a interface poro-sólido. Neste sentido, a distribuição de tamanho de poro na realidade representa uma distribuição de distâncias de pontos até interfaces poro-grão mais próximas. Usaremos a nomenclatura distribuição de tamanho de poro, frequentemente encontrada na literatura [62].

Para construir a PDF (função de distribuição de probabilidades) de tamanhos de poros, foi construída uma rede de 10^6 pontos conforme já discutido anteriormente. Destes pontos, 2×10^4 foram aleatoriamente escolhidos e sua fase identificada. A distância de cada ponto identificado como poro até um ponto na fase sólida vizinho próximo a superfície foi calculada. Finalmente um histograma do conjunto de distâncias encontradas foi construído conforme mostrado na Figura 4.13, mostrando que o tamanho de poro diminui conforme r aumenta. A distribuição mostra um decaimento que não pode ser descrita com uma curva exponencial. Este aspecto será discutido posteriormente. Por último, o valor médio da distribuição de tamanhos de poros está em $\langle r \rangle = 6,4 \times 10^{-2}$.

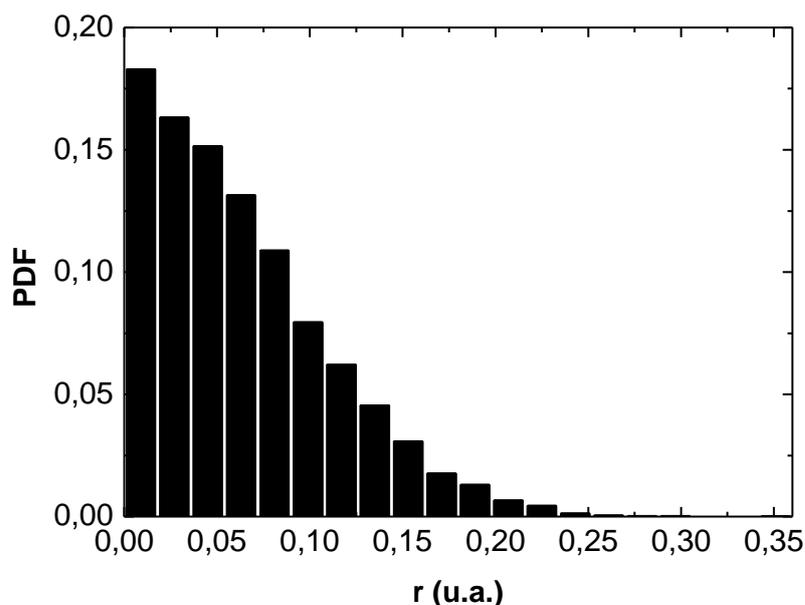


Figura 4.13: Função densidade de probabilidade (PDF) de tamanho de poro para o empacotamento de esferas rígidas discutidas neste trabalho.

4.2.3. Função de autocorrelação de dois-pontos $S_2(r)$

Uma das ferramentas mais importantes para caracterizar estruturas heterogêneas é a chamada função de probabilidade de n -pontos $S_n^i(r)$. Quando r interliga dois pontos no espaço, a função recebe a nomenclatura de função de autocorrelação de dois-pontos. Essa função correlaciona n pontos na mesma fase i dentro de uma mesma região V do espaço. Levando em consideração a fase poro que é o objeto deste estudo, definiremos $i = 1$, e $n = 2$ para correlacionar dois pontos na fase poro, então, $S_2(r)$ é a cara da função de autocorrelação, que fornece a probabilidade de dois pontos escolhidos aleatoriamente e separados por uma distância r estejam na mesma fase porosa [63,23]. Para esse estudo, analisamos o mesmo empacotamento discutido ao longo deste capítulo que forneceu um fator de empacotamento final $\eta \approx 0,644$.

Para calcular a função de autocorrelação $S_2(r)$ introduzimos uma rede de 10^6 pontos no interior de todo o volume do empacotamento compacto de esferas, conforme discutido anteriormente. Em princípio, os pontos estariam distribuídos em todas as regiões do pacote, regiões vazias e não vazias (dentro das esferas). Destes 10^6 pontos, 2×10^4 pontos são escolhidos aleatoriamente e identificada sua localização em regiões de poros ou regiões materiais (dentro das esferas). Pontos localizados a uma distância maior que o raio da esfera

mais próxima são denominados como pontos localizados na fase poro, caso contrário o ponto estaria da fase sólida. Em seguida, verifica-se se o ponto em questão está na fase porosa ou não. Caso o ponto seja poro, outro conjunto de pontos situados a diferentes distâncias r e ao longo de uma linha de direção aleatória são escolhidos e analisados. Caso eles sejam poros também, então um contador adiciona um evento para essa distância, caso contrário, o contador não é acionado. Este processo é repetido para cada um dos 2×10^4 pontos escolhidos dentro da rede. A Figura 4.14 mostra uma rede de pontos dentro de um empacotamento, onde um ponto poro P_1 da rede é escolhido aleatoriamente. Nesse caso observa-se que o ponto P_2 também é poro, logo existe correlação. Caso o ponto fosse P_3 não existiria correlação.

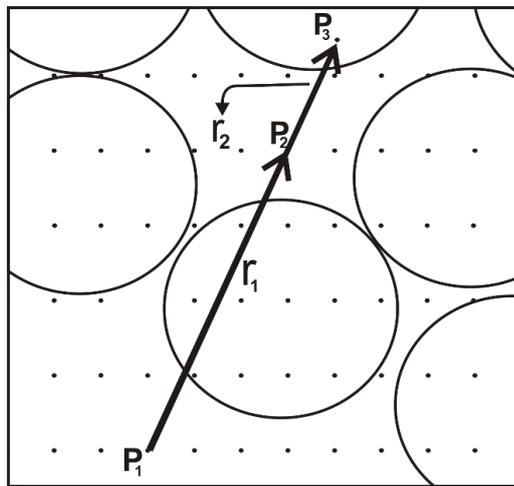


Figura 4.14: Implementação do algoritmo para calcular a função de autocorrelação de dois pontos.

O cálculo da função $S_2(r)$ foi implementado em MatLab. A Figura 4.15 mostra o resultado obtido com a utilização da função de autocorrelação. Pode-se notar que para pequenos valores de r a probabilidade de encontramos dois pontos correlacionados na fase poro é maior que para valores de r maiores. Vemos também que os valores de $S_2(r = 0)$ estão em torno da porosidade ϕ do sistema, como deveria ser, enquanto o limite da função para valores de $r \rightarrow \infty$ temos ϕ^2 . De fato, a linha pontilhada representa este limite, ou seja, o valor $(0,356)^2 = 0,1267$. Os resultados encontrados neste trabalho estão em concordância com a teoria, portanto, valida o procedimento usado para calcular a função de autocorrelação. Por último, deve se ressaltar que a derivada da função em torno da origem vale $\left. \frac{dS_2(r)}{dr} \right|_{r \rightarrow 0} \approx -0,685$ [3] [23]. Com este valor podemos obter a área específica do empacotamento como $s \approx 2,74$. Este simples cálculo mostra como a função de correlação pode ser útil na hora de obter informação sobre a estrutura porosa do sistema estudado.

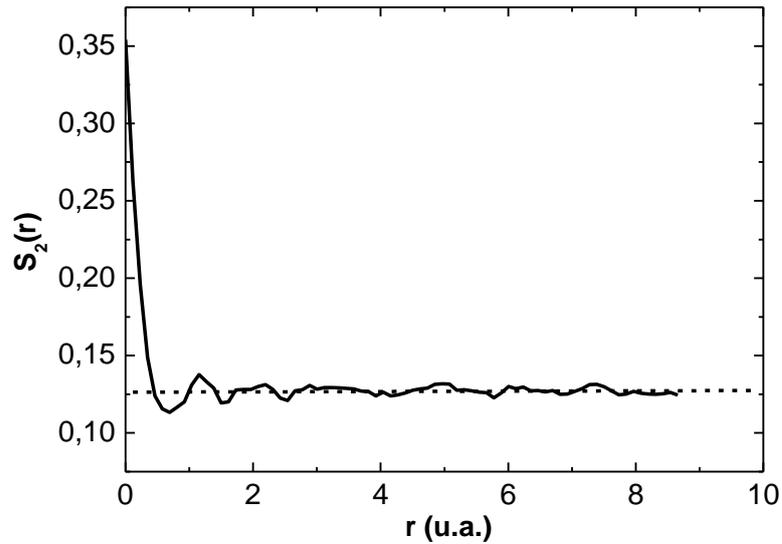


Figura 4.15: Função de correlação de dois pontos $S_2(r)$ em função diferentes distâncias r . Lembrando que a linha pontilhada ($r \rightarrow \infty$) nos retorna o valor de ϕ^2 .

Como dito anteriormente no capítulo de introdução, a curva de $S_2(r)$ forma pequenas oscilações com periodicidade igual ao diâmetro médio das esferas, que é mostrado na Figura 3.8 pelo conjunto de mínimo locais [24]. É importante destacar que a caracterização estatística da estrutura de poros não deve depender do tamanho da rede de pontos construída para efetivar os cálculos. Como exemplo, a Figura 4.16 mostra os cálculos de duas funções $S_2(r)$ obtidas através de duas redes de pontos com parâmetros de rede diferentes.

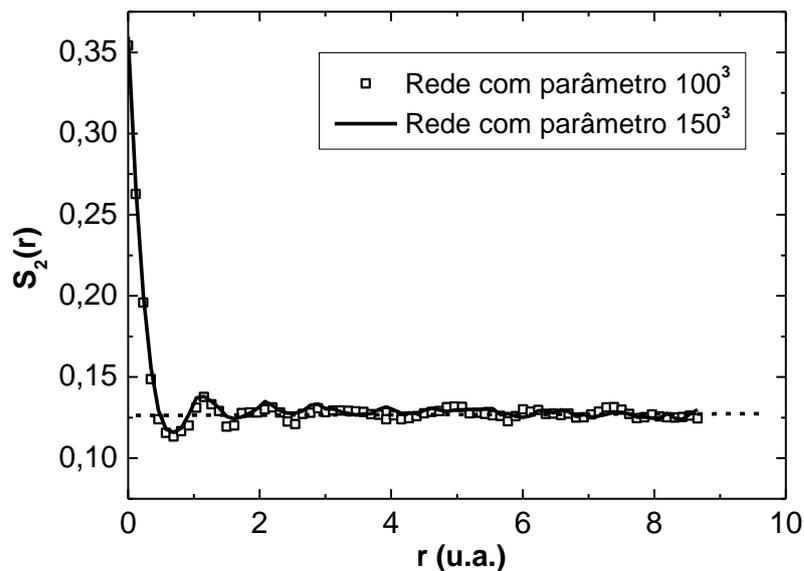


Figura 4.16: Funções de autocorrelação calculadas com base em duas malhas de pontos com parâmetros de rede diferentes.

Como pode-se observar na figura, não existe variação significativa nos resultados que apontem para uma influência do tamanho da rede nos cálculos da função $S_2(r)$. Mais uma vez, o empacotamento usado para os cálculos da Figura 4.16 foi o encontrado com uma taxa de contração de $1,5 \times 10^{-7}$ e fator de empacotamento $\eta = 0,644$.

Para finalizar essa seção, a Figura 4.17 mostra a distribuição de tamanhos de poro e a função $S_2(r)$ para o empacotamento discutido no final da seção 4.1.3, lembrando que neste caso foi usado uma taxa de compactação 5×10^{-7} , e seu fator de empacotamento final foi $\eta = 0,637$. Neste caso o raio médio da distribuição é $\langle r \rangle = 6,54 \times 10^{-2}$. De acordo com a Figura 4.17, do ponto de vista qualitativo, não existem diferenças significativas entre estes resultados discutidos com base nesta figura (Figura 4.16) e os mostrados nas Figuras 4.13 e 4.15

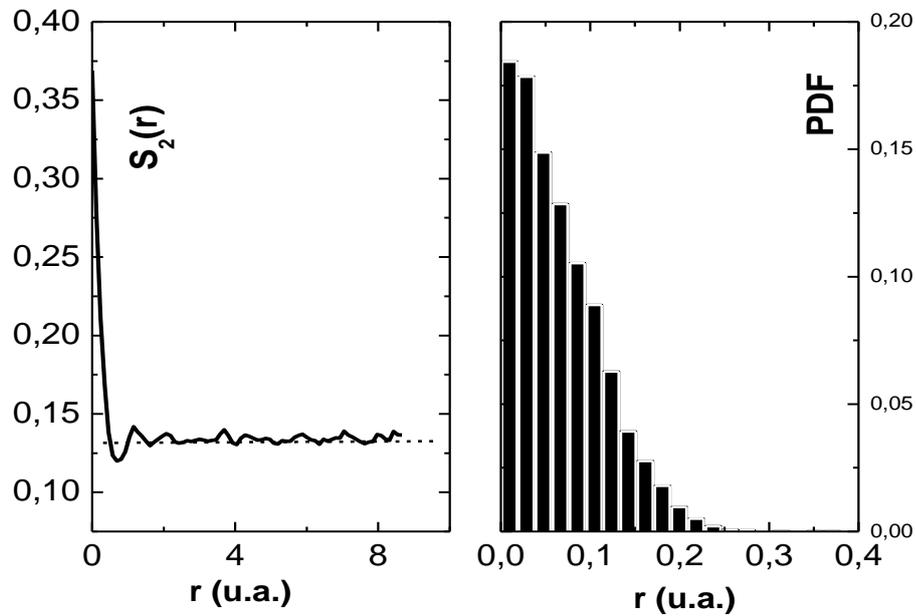


Figura 4.17: À esquerda temos a função de autocorrelação $S_2(r)$, à direita a distribuição de tamanho de poro para empacotamento de esferas rígidas e monodispersas com $\eta = 0,637$.

Lembrando que estes últimos foram obtidos com uma taxa de compactação menor, especificamente $1,5 \times 10^{-7}$.

4.2.4. Cálculo de entropia do empacotamento

Para calcular a entropia da distribuição de poros foi seguido o procedimento discutido na referência [13]. Segundo a referência, a suposição de microestados com igual probabilidade (equiprováveis) para uma densidade fixa, permite definir a entropia de um empacotamento como o logaritmo do número total de empacotamentos válidos (número de microestados acessíveis) para esferas de mesmo raio descritas em coordenadas cartesianas (x, y, z) . Como todos os microestados tem a mesma probabilidade [64], então a entropia é proporcional à probabilidade de encontrar um microestado válido. Então a entropia de uma embalagem é determinada pelo logaritmo do número total de configurações de embalagem válidas descritas por coordenadas e raios de partículas, que é proporcional à probabilidade de encontrar uma embalagem válida (sem interseções de partículas)

A suposição base do trabalho de [13] corresponde a assumir que a probabilidade de encontrar um empacotamento dentre todas as opções válidas de empacotamentos é igual à probabilidade de inserção de uma partícula no empacotamento válido. Considerando esta suposição, a entropia pode ser calculada a partir da probabilidade de inserir uma partícula no empacotamento estudado. Esta probabilidade pode ser encontrada a partir da distribuição de tamanhos de poros mediante a integração da mesma a partir do raio das partículas até o infinito. Com esta abordagem fica estabelecida uma interpretação segundo a qual a entropia de um empacotamento consiste na área da cauda ou extremidade da distribuição.

Para encontrar a entropia do empacotamento, a distribuição de tamanho de poro mostrada na Figura 4.13 foi ajustada segundo um modelo matemático. Para realizar o ajuste, os dados originados foram usados para uma interpolação [65]. Os dados interpolados foram ajustados com diferentes modelos matemáticos, conforme será discutido nos parágrafos seguintes. Na referência [13] o ajuste da distribuição de tamanho de poro foi realizado através de uma distribuição gaussiana, o que propiciou o cálculo fechado da entropia mediante funções tabuladas. No entanto, os nossos dados não puderam ser ajustados com a curva gaussiana conforme mostrada na Figura 4.18.

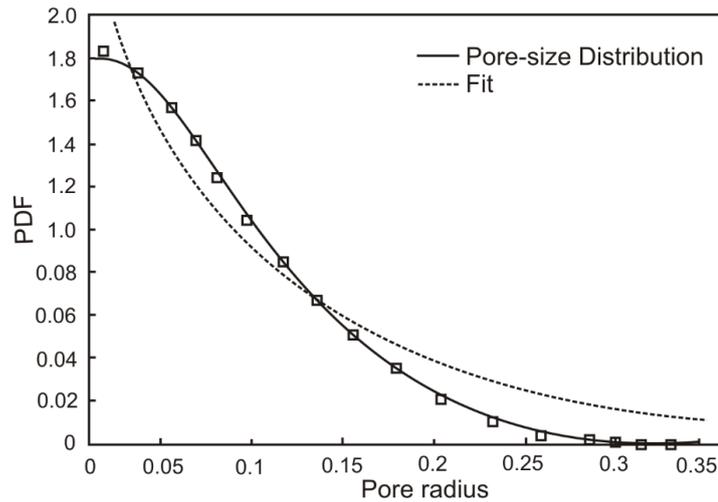


Figura 4.18. Ajustes matemático feitos na distribuição de poros mostrado na Figura 4.13. A curva preta representa um ajuste com uma distribuição gaussiana. A curva sólida representa um modelo descrito no texto[13].

Na Figura 4.18 a linha sólida representa os pontos originais (Figura 4.13) enquanto a linha pontilhada representa um ajuste supondo um modelo gaussiano. Fica claro a não correspondência entre o modelo gaussiano e a distribuição de tamanhos de poros. Para contornar esta situação, os dados foram ajustados (critério $R^2 = 0,9987$) com um modelo da forma:

$$f(r) = 0,175 \exp(-69,25 r^{1,95}). \quad (4.2)$$

A partir deste modelo e levando em consideração que o empacotamento que estamos analisando foi construído a partir de 1 000 esferas com raios $r_{int} = 0,5362$, a entropia pode ser encontrada com a expressão:

$$S = -\ln \int_{r_{int}}^{\infty} f(r) dr = 26,62. \quad (4.3)$$

Este valor para a entropia está da mesma ordem que o reportado na referência [13]. Para obter uma ideia mais clara sobre o conceito de entropia do empacotamento e a informação que este parâmetro fornece, foi realizada uma nova simulação tomando como ponto de partida um empacotamento realizado com 1 000 esferas, com taxa de contração de 10^{-6} (menor tempo de computação). Este empacotamento compactou esferas com raio final $r_{int} = 0,5317$ dentro de um cubo de volume $10 \times 10 \times 10$ e com fator final de empacotamento $\eta = 0,632$. Para as

próximas análises, identificaremos o raio interno como $r_{EMP} = r_{int} = 0,5317$. A distribuição de tamanho de poro (além da função de autocorrelação) para esse empacotamento é mostrada na Figura 4.19, sendo a figura do lado esquerdo a função de autocorrelação a qual mostra as usuais características desta ferramenta estatística aplicado sobre um ECA. No limite de $r \rightarrow 0$ a função recupera o valor da porosidade, enquanto para $r \rightarrow \infty$ o limite da função é $(1 - \eta)^2$. Também as oscilações em pequenas distâncias emergem na figura. Por outro lado, a pesar de não mostrado na Figura 4.18, a distribuição de tamanho de poro não pode ser ajustada por uma dependência gaussiana, acompanhando a mesma dependência discutida anteriormente. Repetindo o procedimento para calcular a entropia um valor de 21,63 foi encontrado.

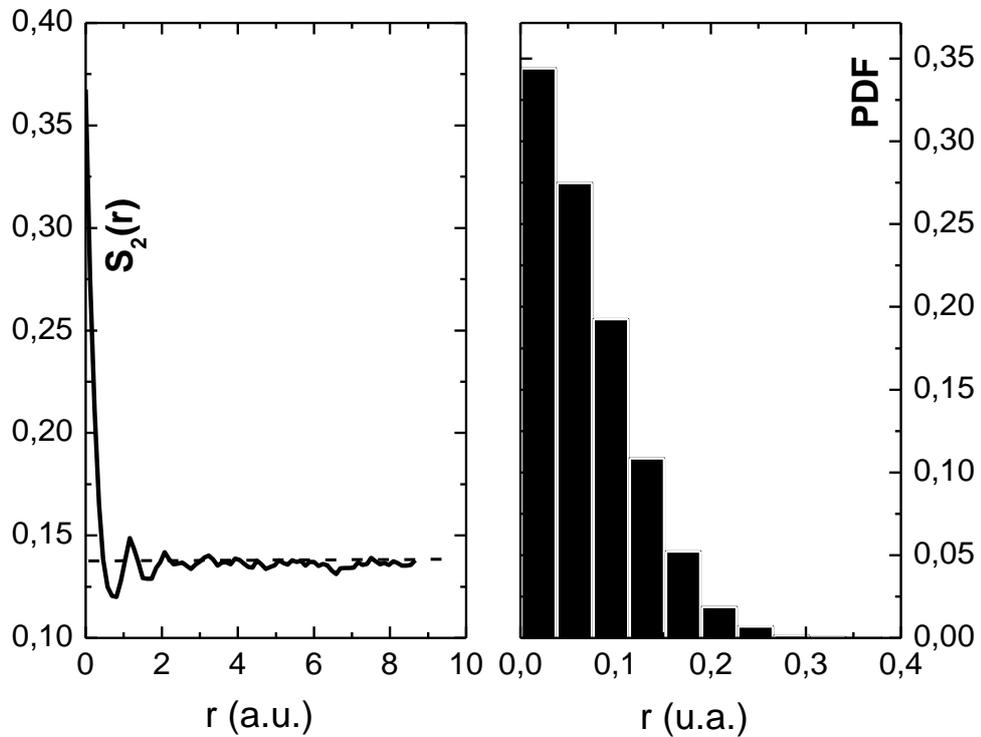


Figura 4.19: Função de autocorrelação e distribuição de tamanho de poro para um ECA com taxa de compactação de 10^{-6} ($\eta = 0,632$ e $r_{int} = 0,5317$).

A partir deste último empacotamento, um procedimento computacional foi realizado onde a posição (coordenadas cartesianas) de todas as esferas empacotadas foi mantida fixa, porém o raio das mesmas foi modificado. Com este procedimento, o empacotamento pode ser transformado desde uma situação onde $r_{esferas} < r_{EMP}$, o qual caracteriza um empacotamento vago (isto é, não empacotamento) até uma situação oposta com $r_{esferas} > r_{EMP}$ onde muitas

esferas estão superpostas, ou seja, cada esfera pode penetrar o interior das esferas vizinhas. De forma geral, esta última situação é conhecida como sistema de esferas totalmente penetráveis (na literatura, *fully penetrable spheres*) e tem sido usado na literatura para modelar rochas de arenito, além de materiais policristalinos sintetizados [23]. Por último, a condição de empacotamento compacto aleatório ($r_{esferas} = r_{EMP}$) tem sido mais bem usada na literatura para simular dispersões coloidais, compósitos de partículas, etc [66].

Seguindo a metodologia discutida ao longo deste capítulo para calcular a função de autocorrelação $S_2(r)$, diferentes cálculos desta função foram realizados sobre os diferentes sistemas, obtidos com diferentes raios das esferas a partir do empacotamento compacto de esferas gerado com taxa de compressão de 10^{-6} , e raio interno inicial de $r_{int} = 0,5317$. Os resultados destes cálculos podem ser observados na Figura 4.20.

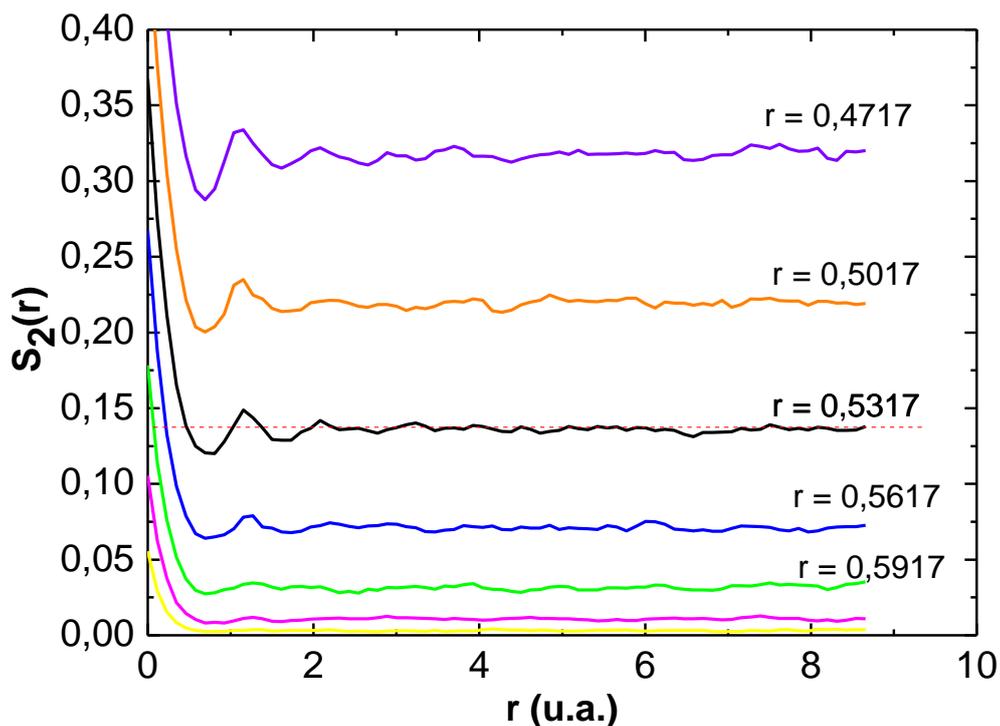


Figura 4.20. Função de autocorrelação calculada para os diferentes sistemas obtidos conforme discutido no texto. As curvas inferiores representam sistemas com $r = 0,6217$ (cor magenta) e $r = 0,6517$ (cor amarela).

Na Figura 4.20 são identificados alguns valores dos raios das esferas usados no sistema de esferas interpenetráveis. Em todas as curvas analisadas os limites extremos ($r \rightarrow 0$ e $r \gg 0$)

da função reproduzem os valores esperados da teoria. Por outro lado, todas as curvas para raios menores do que o raio de empacotamento mostram pequenas oscilações para pequenos valores do raio de afastamento, conforme já discutido anteriormente neste capítulo. Por sua vez, conforme o raio é aumentado nota-se um afastamento deste comportamento, e a curva passa a não mais ter este comportamento. Isto é consequência da penetração entre esferas, e ao mesmo tempo reproduz melhor os comportamentos típicos desta ferramenta quando calculados sobre imagens de microtomografia de rochas de reservatório. Na Figura 4.21 mostra a função autocorrelação de dois pontos $S_2(r)$ e a distribuição de tamanho de poro para o caso do sistema obtido com esferas com raio igual a 0,6517 (isto é, máxima penetração).

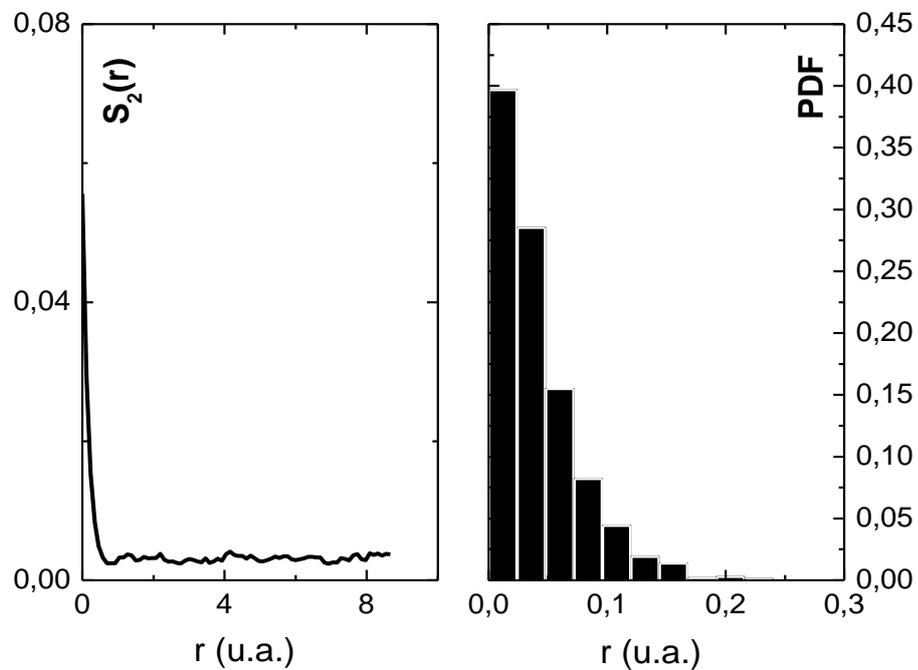


Figura 4.21. Função de autocorrelação e distribuição de tamanho de poro para mostra com raios de esferas igual a $r = 0,6517$.

Finalmente, a entropia para todos os sistemas mostrados na Figura 4.20 foi calculada a partir da distribuição de tamanho de poro, como discutido nesta seção. Os resultados são mostrados na Figura 4.22.

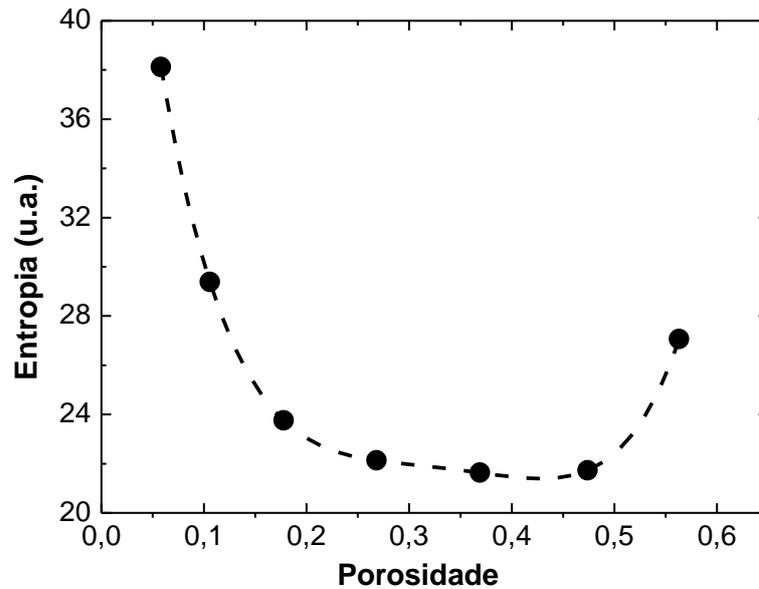


Figura 4.22: Entropia em função da porosidade para os diferentes sistemas.

Como pode-se observar na Figura 4.22, a entropia atinge um mínimo justamente no valor onde o empacotamento compacto aleatório tem seu fator de empacotamento máximo, estando assim em concordância com o fato do número de estados disponível ao sistema ser mínimo nesta condição.

4.3. Simulação das propriedades de sistemas naturais a partir de ECA

A simulação de rochas naturais é uma tarefa extremamente complexa e difícil, que a princípio, envolve diferentes áreas de conhecimento científico. No entanto, se assumimos a priori que muitas das propriedades físicas de materiais heterogêneos dependem principalmente da sua estrutura de poros, então podemos assumir que dois sistemas com estruturas de poros semelhantes (pelo menos, do ponto de vista da sua caracterização estatística) possam vir a mostrar propriedades de transporte (ou outras) similares. Isto nos leva à ideia de que podemos construir um empacotamento compacto aleatório (ou derivar um sistema a partir deste) o qual simule a estrutura de poros observada num sistema rochoso natural [67].

Esta última abordagem, em essência, pode ser entendida como um processo de reconstrução de um material heterogêneo. Conforme discutido anteriormente na introdução, Torquato [23] em seu livro, descreve a reconstrução de materiais aleatórios heterogêneos, a partir de informações limitadas, como um problema inverso, muito importante dentro da física destes sistemas. Em resumo, nosso objetivo nesta seção é reconstruir do ponto de vista da caracterização estatística, a estrutura de poros de uma rocha porosa (similar ou igual às encontradas em reservatórios de hidrocarbonetos) a partir de um ECA. Para desenvolver este objetivo vamos primeiro descrever brevemente alguns pontos necessários ao problema.

4.3.1. Sistema simulado de Rocha reservatório: Lagoa Salgada

Em primeiro lugar, precisamos identificar o sistema, ou seja, a rocha natural a ser simulada. Para este fim, dados sobre uma formação rochosa localizada na região norte do estado do Rio de Janeiro chamada Lagoa Salgada (uma laguna hipersalina) foram fornecidos pelo CENPES. O lugar ocupa uma área de cerca de 16 km² no litoral do município de Campos, próximo ao Cabo do São Tomé, onde abriga as únicas ocorrências de estromatólitos carbonáticos colunares, estratiformes, trombólitos e oncólitos da idade holocênica do Brasil, e provavelmente de toda a América do Sul [68]. Estas formações rochosas podem apresentar algumas semelhanças com rochas carbonáticas encontradas em reservatórios de pré-sal ao longo da costa brasileira.

Os dados consistem de imagens de microtomografia computadorizada de raios X de uma amostra de rocha de uma destas formações, conjuntamente com uma representação geométrica do espaço poroso da rocha. A obtenção dos dados de microtomografia, assim como a representação geométrica do espaço poroso, não fazem parte dos estudos deste trabalho. A Figura 4.23 mostra uma imagem de microtomografia sobre uma seção transversal da rocha e sua correspondente representação porosa obtida da mesma.

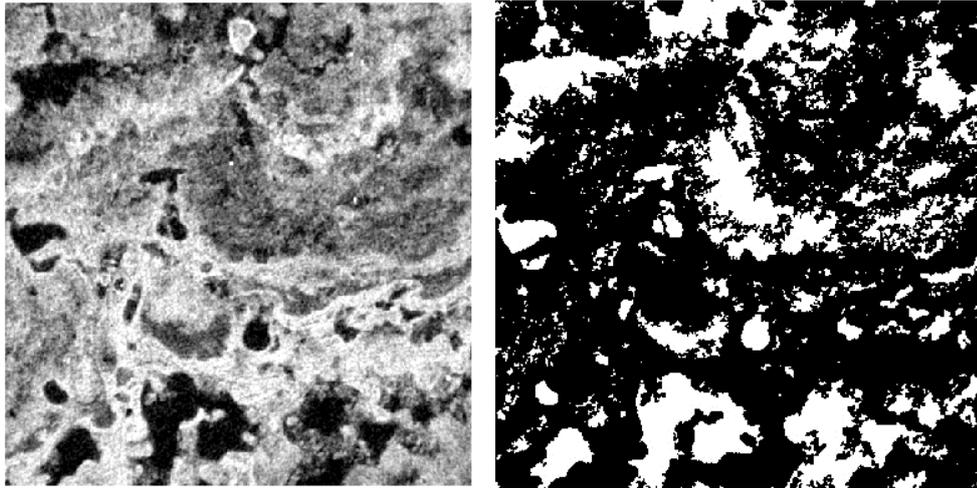


Figura 4.23: À esquerda temos uma imagem de microtomografia de uma seção transversal de uma rocha do reservatório Lagoa Salgada. À direita sua representação geométrica do espaço poroso.

Como discutido no capítulo anterior, na representação porosa, as regiões pretas identificam a fase sólida da rocha, enquanto as regiões brancas (ou voxels) são poros. O método de segmentação usado na rocha foi o algoritmo não supervisionado k -means [69], o qual usou três classes ou intensidades de voxels durante a segmentação. A resolução das medidas de microtomografia foi $15,2 \mu\text{m}/\text{pixels}$. Deve-se destacar que a imagem, assim como sua representação porosa, ambos formam uma rede espacial de voxels (ou seja, uma rede de pontos). Como cada ponto vem associado com uma fase sólida ou porosa, podemos então aplicar toda a metodologia discutida nas seções anteriores para caracterizar o espalho poroso do ponto de vista estatístico.

4.3.2. Descrição estatística de rocha porosa (material heterogêneo)

Como segundo ponto, devemos identificar qual a ferramenta estatística que será usada como referência durante a simulação. A ferramenta estatística escolhida foi a função de autocorrelação do espaço poroso $S_2^1(r)(i = 1 [fase\ poro])$ [55], além é claro, do próprio valor da porosidade. A escolha desta função foi motivada pelo fato discutido na introdução existem estudos que mostram que não só existe uma correlação entre a permeabilidade de rochas e a porosidade da mesma, como também existem indícios de correlações diretas entre a permeabilidade e a função em destaque [24].

A Figura 4.24 mostra a função $S_2(r)$ calculada seguindo a metodologia discutida neste capítulo, mas agora os voxels fazem o papel da rede de pontos, pois a imagem original foi discretizada através dos voxels. Seguindo a procedimento padrão, 2×10^4 voxels foram aleatoriamente escolhidos, e a correlação de voxels situados a diferentes distâncias r ao longo de direções aleatórias foram estabelecidas. Alguns aspectos na figura merecem destaque, em particular o fato de que a função $S_2(r)$ não apresenta o clássico comportamento oscilatório observado em medidas feitas em ECA de esferas. Vale ressaltar que as distâncias r podem ser transformadas em unidades apropriadas com base na resolução dos voxels, especificamente, $15,2 \mu\text{m}$. Finalmente, fazendo $r \rightarrow 0$, encontramos o valor da porosidade de $\phi = 0,224$.

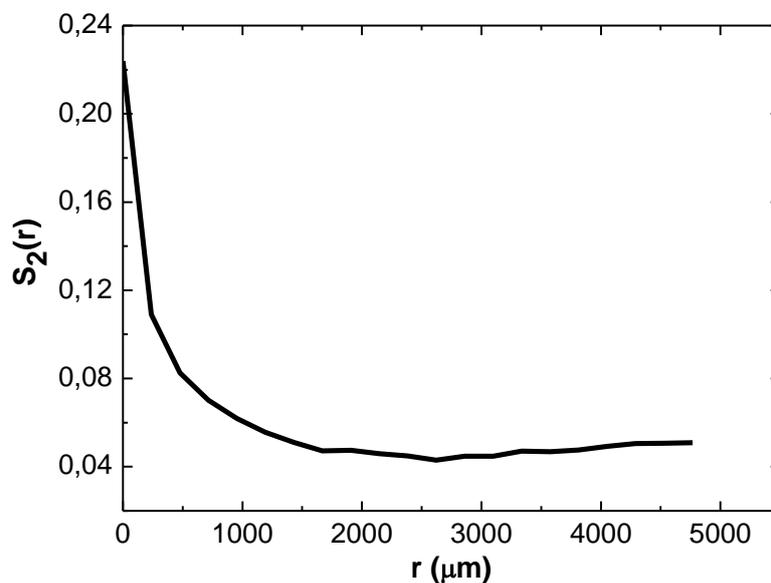


Figura 4.24: Função de autocorrelação da estrutura porosa de uma rocha digitalizada.

4.3.3. Reconstrução da rocha heterogênea Lagoa Salgada

Conforme discutido ao longo deste capítulo, o objetivo central é reconstruir (mesmo que parcialmente) a partir de um ECA de esferas a estrutura porosa observada numa rocha reservatório natural. Para realizar esta reconstrução foram seguidas as ideias teóricas discutidas na introdução. Mas para isso, precisou-se fazer algumas adaptações no sistema composto de esferas para tornar possível a reconstrução. Os detalhes são discutidos nos parágrafos seguintes.

Em primeiro lugar, uma atenção especial foi dada à porosidade do ECA de esferas. Em outras palavras, necessitamos que ela seja a mesma encontrada na rocha, que é $\phi = 0,224$.

Lembrando que empacotamentos 3D gerados pelo algoritmo JT tem fator de empacotamento próximo de 0,64 (o limite conhecido na literatura como *Random Close Packing*), ocasionando assim uma porosidade em torno de $\phi = 0,35$ a qual resulta inapropriada para os fins desejados. Para contornar a situação, foi usado o empacotamento discutido na seção 4.1.3 que apresentou um fator de empacotamento $\eta = 0,632$ (taxa de compressão de 10^{-6} e $r_{int} = 0,5317$). A partir desta configuração foi aumentado o raio das esferas mantendo sua posição inicial, tornando o sistema um empacotamento de esferas totalmente interpenetradas. O raio foi ajustado até um valor final $r = 0,577$ onde a porosidade do sistema foi de exatamente $\phi = 0,22$. Com este simples procedimento foi obtido um sistema de esferas interpenetradas, todas com raios iguais a 0,577 e porosidade do sistema de aproximadamente de 0,22.

A configuração de esferas obtida pelo procedimento anterior apresentou a mesma porosidade da rocha, porém a morfologia da estrutura de poros pode ser diferente quando comparada a rocha natural. Para nos certificar disto, foi calculada a função de autocorrelação de dois-pontos $S_2(r)$ deste novo sistema. Para poder comparar ambos os dados, as distâncias r foram normalizadas pelas dimensões de cada sistema, ou seja, os dados para o sistema de esferas foram normalizados por 10, enquanto os dados para a rocha foram normalizados por aproximadamente 4700 μm . Os dados resultantes são mostrados na Figura 4.25.

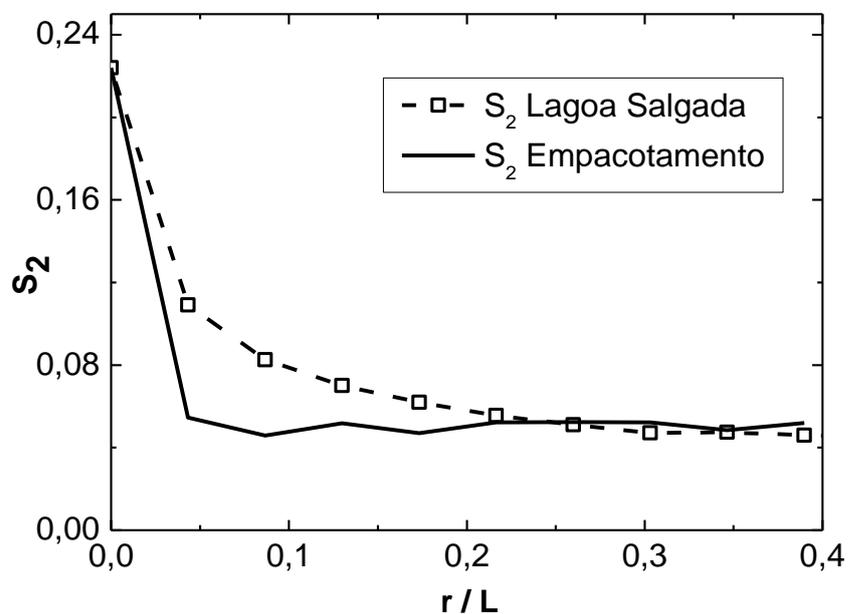


Figura 4.25: Função $S_2(r)$ para um sistema de esferas interpenetráveis e rocha natural. L é o tamanho do sistema.

Deve-se destacar que o valor ideal para normalizar os dados seria pelo tamanho médio das partículas que formam cada sistema. No entanto, não dispusemos do tamanho médio de partícula da rocha e por este motivo normalizamos os dados conforme discutido no texto. A Figura 4.25 mostra que ambas as curvas apresentam o decaimento esperado com a distância, porém a curva do ECA decai mais rapidamente, e ainda apresenta as oscilações (mesmo que em menor intensidade) comuns em sistemas de esferas, mesmo que sejam interpenetráveis.

Para reconstruir a estrutura de poros (ou seja, a função de autocorrelação) da rocha natural a partir do sistema de esferas interpenetráveis foi seguido o algoritmo de reconstrução discutido na introdução. Como explicado, a ideia básica é modificar a estrutura de poros do empacotamento de esferas, a fim de reconstruir a função objetivo, que chamaremos de função $S_2(r)$ da rocha. Para isso, é mantida constante a porosidade do sistema em $\eta \approx 0,22$. A partir de uma sequência de passos (passos Monte Carlo) o algoritmo de reconstrução minimiza uma função $E = \sum_r \left(S_2^{ROCHA}(r) - S_2^{EMP}(r) \right)^2$ [70] que qual representa a “energia fictícia” do sistema. A soma é realizada sobre todos os valores das distâncias normalizadas $r_{NORMALIZADA} \leq 0,39$. Desta forma o sistema digitalizado (a função $S_2(r)$) evolui para a função $S_2(r)$ da rocha [53].

Para desenvolver o algoritmo, em cada passo um volume da rede de pontos (parâmetro da rede = 10^2 neste trabalho) foi inserida no sistema de esferas. Um centro é aleatoriamente escolhido e um volume em torno desse centro é definido. Dentro desse volume, um número específico de pontos com fases diferentes (ou seja, fases sólidas e poros) são trocados. Em outras palavras, o ponto que é poro passa a ser sólido, e vice-versa. Depois da mudança uma nova energia E' calculada e com ela é encontrada a diferença $\Delta E = E' - E_{anterior}$. Finalmente esta mudança é aceita com uma regra, segundo o algoritmo de Metropolis [71,72],

$$P(\Delta E) = \begin{cases} 1 & \Delta E \leq 0 \\ \exp(-\Delta E/kT) & \Delta E > 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

O algoritmo foi implementado em *MatLab* usando a função $S_2(r)$ da rocha como função alvo, e a função $S_2(r)$ do sistema de esferas como a função de referência. Em cada passo, valores de distâncias normalizadas com a condição $r_{NORMALIZADA} \leq 0,39$ foram usadas para calcular as funções de autocorrelação, e com elas as funções fictícias de energias E' e $E_{anterior}$. Diferentes valores dos parâmetros de rede envolvidos no algoritmo foram testados a fim de otimizar o mesmo. Os resultados mostrados na Figura 4.26, foram obtidas realizando uma troca das fases (sólido por poro e vice-versa) de 50 pontos, e uma “temperatura” $T = 2 \times 10^{-7}$. Por

fim, 8 000 passos de MMC foram usados na simulação. As funções $S_2(r)$ foram calculadas a partir de uma média realizada sobre 10 000 eventos.

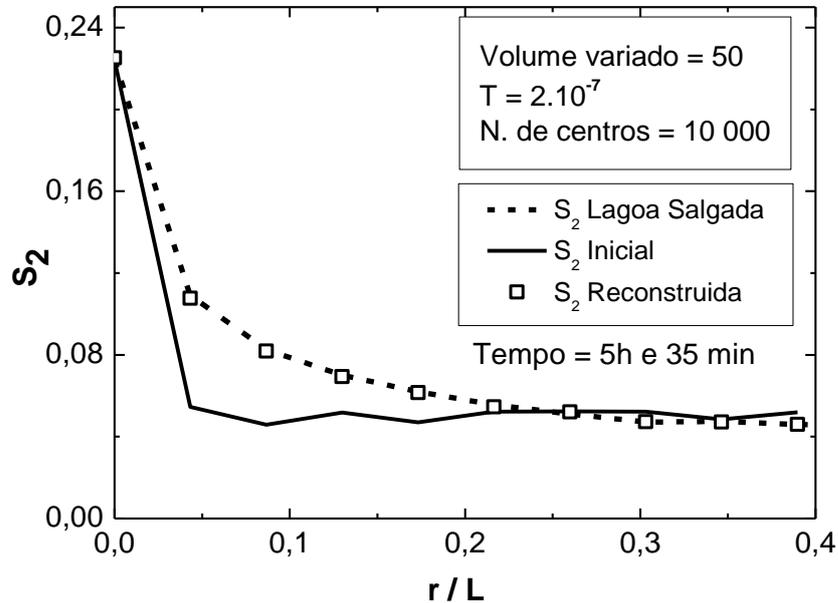


Figura 4.26: Reconstrução da função de autocorrelação de uma rocha com um sistema de esferas interpenetradas.

Observa-se na Figura 4.26 que a curva inicial do sistema de esferas $S_2(r)$ representada pela linha sólida é transformada na curva $S_2(r)$ (quadrados), a qual está bem superposta com a curva $S_2(r)$ da rocha (linha tracejada). Mais importante ainda é o fato da reconstrução manter a porosidade do sistema em 0,22. Logo, podemos concluir que a partir de um sistema de esferas empacotadas, podemos transformar este sistema em uma matriz tridimensional com a mesma porosidade e morfologia da rede de poros (aqui caracterizada por função de autocorrelação) de uma rocha natural a qual foi previamente caracterizada.

É necessário destacar que um parâmetro essencial ao processo de reconstrução é a temperatura fictícia usada no algoritmo. Foi sugerido que uma sequência de Metropolis na qual a temperatura seja variada sequencialmente ao longo do algoritmo pode otimizar o processo [53]. Neste trabalho foram testadas diferentes configurações, porém sempre mantendo constante a temperatura ao longo do procedimento. A Figura 4.27 seguinte mostra um exemplo do mesmo procedimento de reconstrução mostrada na figura anterior (Figura 4.26), porém com

uma temperatura diferente. Note que a reconstrução não é tão eficiente quanto à mostrada na Figura 4.26, e ainda o tempo computacional foi bem maior.

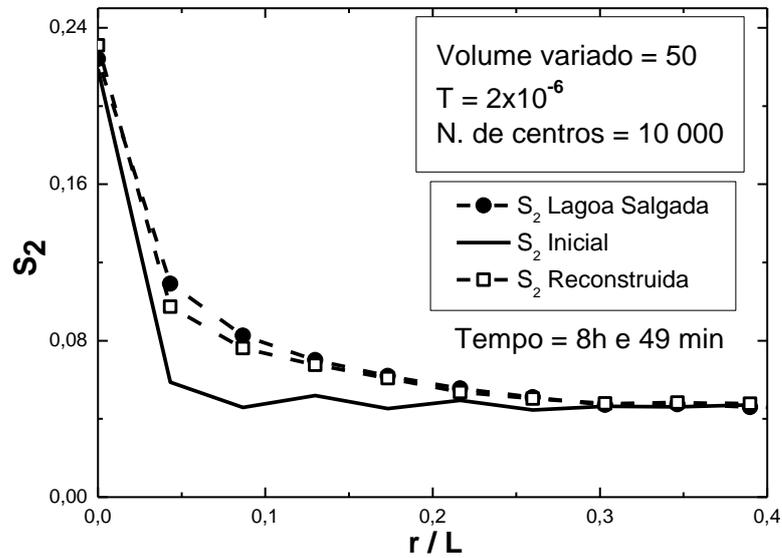


Figura 4.27: Reconstrução da função de autocorrelação de uma rocha com um sistema de esferas interpenetradas para uma “temperatura” diferente.

Por fim, cabe ressaltar que esta aproximação para reconstruir uma rocha natural é só uma abordagem bem básica para lidar com um problema bem mais complexo, que não se sabe se existe solução exata. Existe ainda a questão em aberto que diz respeito a possibilidade de outras ferramentas estatísticas terem a capacidade de reproduzir o comportamento observado numa rocha natural. Neste sentido, o algoritmo poderia ser modificado a fim de incorporar outras ferramentas estatísticas na função fictícia E minimizada durante o algoritmo, conforme sugerido em [53].

Capítulo 5

Conclusão

As principais conclusões deste trabalho podem ser resumidas nos seguintes pontos:

- 1) Foram estudados e implementados os algoritmos computacionais, Lubachevsky-Stillinger e Jodrey-Tory, como geradores de empacotamento compactos aleatórios de partículas. Os algoritmos permitiram simular empacotamentos densos aleatórios em diferentes condições experimentais.
- 2) O algoritmo Lubachevsky-Stillinger permitiu a obtenção de empacotamentos bidimensionais de discos. A grande deficiência deste algoritmo em nosso estudo foi seu grande tempo computacional para a geração dos empacotamentos compactos, o qual inviabilizou sua implementação para gerar empacotamentos tridimensionais.
- 3) O algoritmo Jodrey-Tory mostrou-se eficiente quando comparado ao primeiro algoritmo de teste (LS), com tempo computacional muito inferior, mesmo na geração de empacotamentos tridimensionais de esferas. Por conta desta eficiência, os estudos da estrutura porosa de ECA foram completamente realizados a partir de empacotamentos gerados por este algoritmo.
- 4) O algoritmo JT permitiu obter empacotamentos com fatores de empacotamento em torno do limite reportado na literatura, aproximadamente de $\eta \approx 0,64$. Foi verificada a influência dos parâmetros do algoritmo JT sobre os fatores de empacotamentos obtidos, em particular, os resultados mostram um aumento da densidade do empacotamento em direção do seu limite $\eta \approx 0,64$ com a diminuição da taxa de contração.
- 5) As representações de poros (estruturas de poros) correspondentes aos empacotamentos simulados com o algoritmo JT foram identificadas através de um algoritmo numérico que transformou a representação porosa numa matriz 3D. A partir desta aproximação, diferentes descritores foram usados para descrever a estrutura de poros.
- 6) A distribuição de tamanhos de poros foi calculada para os empacotamentos estudados. As distribuições dos raios dos poros forneceram valores médios para o raio dos poros da ordem de 0,1 vezes o raio das esferas compactadas.
- 7) Foi calculada a função de autocorrelação *dois-pontos* $S_2(r)$ para empacotamentos de esferas rígidas gerados com o algoritmo JT. Testes feitos provaram que os procedimentos introduzidos neste trabalho para calcular $S_2(r)$ não interferiram nos resultados obtidos.
- 8) Para diferentes empacotamentos estudados, o descritor estatístico $S_2(r)$ mostrou o comportamento esperado do ponto de vista teórico para esta função.

- 9) As entropias de diferentes empacotamentos foram calculadas. Os resultados confirmam outros estudos que sugerem que a configuração de máxima densidade para empacotamentos com um número fixo de esferas, corresponde a uma minimização da entropia.
- 10) Através de imagens de microtomografia computadorizada de raios X foi estudada a estrutura de poros de uma rocha natural (formação Lagoa-Salgada). A função de autocorrelação $S_2(r)$ foi calculada e os resultados mostraram um comportamento diferente de $S_2(r)$ com relação ao comportamento observado em empacotamentos aleatório de esferas.
- 11) A partir de modificações realizadas em alguns parâmetros (porosidade e raios das esferas) de um empacotamento de esferas totalmente interpenetráveis, foi possível reconstruir com grande aproximação a função de autocorrelação $S_2(r)$ obtida para uma rocha natural. O método de reconstrução usou o algoritmo de Metropolis como método para transformar a matriz porosa do empacotamento.
- 12) Pode-se concluir que a técnica de reconstrução usando o algoritmo de Metropolis funcionou (ao menos parcialmente) na reprodução da morfologia da estrutura de poros de um sistema natural (rocha natural).

REFERÊNCIAS

- [1] SMITH, W. O.; Foote P. D and BUSANG, P. F. Capillary Rise in Sands of Uniform Spherical Grains. *Physical Review*, v. 34, p. 1271, 1929.
- [2] RALEIGH, S. W. The Letters of Sir Walter Raleigh. London: E. Stock, 1893.
- [3] HARIOT, T. A Brief and True Report of the New Found Land of Virginia, London, 1588.
- [4] DULLIEN, F. Porous Media Fluid Transport and Pore Structure. 2. ed, San Diego: Academic Press, 1979.
- [5] STILLINGER, B. D.; LUBACHEVSKY, B. D. Geometric Properties of Random Disk Packings. *Journal of Statistical Physics*, v. 60, p. 561-583, 1990.
- [6] JODREY, W. S.; TORY, E. M. Computer simulation of close random packing of equal spheres. *APS Physics*, v. 32, p. 2347-2351, 1985.
- [7] FERREIRO, P. J.; VIDAL, V, E. Multifractal analysis of Hg pore size distributions in soils with contrasting structural stability. *Geoderma*, v. 160, p. 64-73, 2010.
- [8] TORQUATO, S. and YEAONG C. L. Y. Reconstructing random media. *Physical Review E*, v. 57, n. 1, p. 495-506, 1997.
- [9] TORQUATO, S. and TRUSKETT, T. M. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined?. *Physical Review Letters*, v. 80, n. 2, p. 1-6, 2000.
- [10] SCOTT, G. D & KILGOUR, M, D. The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 2, n. 1, p. 863-866, 1969.
- [11] POULIQUEN, O.; NICOLAS, M.; and WELDMAN, P. D. Crystallization of non-brownian spheres under horizontal shaking. *Physical Review Letters*, v. 79, p. 3640, 1997.
- [12] SONG, C.; Wang, P. A and MAKSE, H. A. A phase diagram for jammed matter. *Nature*, v. 453, p. 629-632, 2008.

- [13] VASILIO B.; DZMITRY. H and SIARHEI, K. Pore-size entropy of random hard-sphere packings. *Soft Matter*, v. 9, p. 3361-3372, 2013.
- [14] GUANGLI, L.; KARSTEN E. Influence of computational domain boundaries on internal structure in low-porosity sphere packings. *Powder Technology*, v.113, p. 185-196, 2000.
- [15] TORQUATO, S and YANG. J. Robust algorithm to generate a diverse class of dense disordered and ordered sphere packings via linear programming. *Physical review*, v. 82, p. 1-35, 2010.
- [16] SCHERER, C. Métodos Computacionais da Física. 2. ed. São Paulo : Livraria da Física, 2010.
- [17] ELIAS, M. L. A. fully automated numerical tool for a comprehensive validation of homogenization models and its application to spherical particles reinforced composites. *International Journal of Solids and Structures*, v. 49, p. 1387-1398, 2012.
- [18] SCHMITT, M. Caracterização do Sistema Poroso de Rochas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- [19] KLUMOV, B. A.; KHRAPAK, S. A and MORFILL, G. E. Structural properties of dense hard sphere packings. *The journal of physical chemistry*, v. 118, p. 10761–10766, 2014.
- [20] TSCHIPTSCHIN, D. A. P. Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais. Disponível em: < <http://www.pmt.usp.br>>. Acesso em: 01 set. 2017.
- [21] HEINRICH, H. G.; HAAK L. Stability and Drag of Parachutes with Varying Effective Porosity. 1. ed, 1961
- [22] CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro : LTC, 2007.
- [23] TORQUATO, S. Random heterogeneous media: Hicrostructure and improved bounds on effective properties. *Applied Mechanics Reviews*, v. 44, n.2, p. 37-76, 1991.
- [24] JIN, C.; LANGSTON, P. A and PAVLOVSKAYA. Statistics of highly heterogeneous flow fields confined to three-dimensional random porous media. *Physical review E*, v. 93, n. 2, p. 13122(1-10), 2015.
- [25] TORQUATO, S. Statistical Description of Microstructures. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, p. 77-111, 2002.

- [26] BERAN, M. J. Statistical Continuum Theories. *Journal of Rheology*, v.9, n.1, p. 339, 1965.
- [27] SPIEGEL, M. R. Estatística. 3ª. ed. São Paulo: McGraw, 1993.
- [28] QUINTANILLA, J.; TORQUATO, S. Microstructure functions for a model of statistically inhomogeneous random media. *Physical Review E*, v. 55, p. 1558-1565, 1997.
- [29] RAHMAN, S. A random field model for generating synthetic microstructures of functionally graded materials. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 77, p. 972-993, 2008.
- [30] CHEN, L.; HU, Y.; NUALART, D. Two-point Correlation Function and Feynman-Kac Formula for the Stochastic Heat Equation. *Potential Analysis*, v. 46, p. 779-797, 2017.
- [31] JIAO, Y.; STILLINGER, F. H.; TORQUATO, S. Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions: basic principles. *Physical review E*, v. 76, p. 110, 2007.
- [32] CHAPMAN, S. J and BRUNA, M. Excluded-volume effects in the diffusion of hard spheres. *Stat Nonlin Soft Matter Phys*, v. 85, n.1, p. 011103, 2012.
- [33] GAUDEN, P. A.; TERZYK, A. P.; KOWALCZYK, P. Some remarks on the calculation of the pore size distribution function of activated carbons. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 300, p. 453-474, 2006.
- [34] XIE, X.; MORROW, N. R. A statistical model of apparent pore size distribution and drainage capillary pressure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, v. 187, p. 449-457, 2001.
- [35] TORQUATO, S and COKER, D. A. Extraction of morphological quantities from a digitized medium. *Journal of Applied Physics*, v. 77, p. 6087-6099, 1995.
- [36] PORTAL-ACTION. Função de distribuição acumulada. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br>>. Acesso em: 5 mar. 2017.
- [37] CECIERJ. Termodinâmica: Entropia e a segunda lei da termodinâmica. Disponível em: <<http://cejarj.cecierj.edu.br>>, Acesso em: 25 maio. 2017.
- [38] ZEMANSKY, M. W. Calor y termodinamica. 6ª. ed. McGraw , 1986.
- [39] SALINAS, S. Introdução à Física Estatística. São Paulo : USP, 2005.
- [40] PATHRIA, R. K. Statistical Mechanics. 3ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 1996.

- [41] MOURA, M.; AGUIAR, C. E. Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br>>, Acessado em 27 maio. 2016.
- [42] OAKESHOTT, R. B. S. and EDWARD, S. F. Theory of powders. *Physica A*, v. 157, p. 1080-1090, 1989.
- [43] GIUNTA, G.; CACCAMO, C and GIAQUINTA, P. V. Structure and thermodynamics of a classical hard-sphere fluid: A self-consistent theory. *Physical Review A*, v. 31, n. 4, p. 2477-2483, 1985.
- [44] RAHMAN, M. S. Pore formation in apple during air-drying as a function of temperature: porosity and pore-size distribution. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 85, p. 979-989, 2005.
- [45] SCHENKER, I.; FILSER, F.; ASTE, T.; GAUCKLER, L.; SCHENKER, I. Microstructures and mechanical properties of dense particle gels: microstructural characterisation. *Journal of the European Ceramics Society*, v. 80, n. 7, p. 1443-1449, 2009.
- [46] PORTAL-ACTION. Coeficiente de determinação. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br>>. Acesso em: 08 jun. 2017.
- [47] MACHADO, C. E. S. Características das rochas reservatórios. Trabalho apresentado para avaliação do rendimento escolar da disciplina de Produção de petróleo - Tecnologia em Petróleo e Gás, Centro Universitário São Camilo, 2015
- [48] FERNANDES, C. P.; EMERICH, L. PHILIPPI, P. C.; GASPARI, H. C. O fator de formação de rochas reservatório de petróleo. *IX Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciências Térmicas*, p. 01-06, 2002.
- [49] MANOEL, R. N.; FIORI, P. A.; LOPES, P. A. A microtomografia computadorizada de raios X integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 41, n. 3, p. 498-508, 2011.
- [50] STOCK, S. R. *MicroComputed Tomography: Methodology and Applications*, CRC Press, 1ª ed, 2008.
- [51] FERNANDES, J. S.; APPOLONI, C. R e FERNANDES, C. P. Determination of the Representative Elementary Volume for the Study of Sandstones and Siltstones by X Ray Microtomography. *Materials Research, Florianópolis*, v. 15, p. 662-670, 2012.

- [52] YEONG, C. L.; TORQUATO, S. Reconstructing random media. II. Three-dimensional media from two-dimensional cuts. *Physical Review E*, v. 58, p. 224-233, 1997.
- [53] RINTOUL, M. A and TORQUATO. S. Reconstruction of the structure of dispersions. *Journal of Colloid Interface*, v. 186, p. 467-476, 1997.
- [54] MORGAN, B. J. T and BROOKS, S. P. Optimization Using Simulated Annealing. *Journal of the Royal Statistical Society*, v. 44, n. 2, p. 241-257, 1995.
- [55] TORQUATO, S Morphology and effective properties of disordered heterogeneous media. *International Journal of Solids and Structures*, v. 35, p. 2385-2406, 1998.
- [56] WE Aire, T. A. The Pursuit of Perfect Packing. London : IOP Publishing Ltd, 2000.
- [57] BOLSTAD, W. M. Introduction to Bayesian Statistics. 2^a. Ed, 2008.
- [58] SHACKELFORD, J. F. Ciência dos Materiais. 6^a. ed. Pearson Education, 2013.
- [59] JIANXIANG, T.; JIAO, Y and TORQUARO, S. A Geometric-Structure Theory for Maximally Random Jammed Packings. *Scientific Reports*, v. 5, p. 16722, 2015.
- [60] KARZEL, H. Porous double spaces. *Journal of Geometry*, v. 34, p. 80-104, 1989.
- [61] ILANGO, S. J.; SARKAR, S. An efficient stochastic framework to propagate the effect of the random solid-pore geometry of porous media on the pore-scale flow. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 10, p. 73-99, 2017.
- [62] LAWRENCE, M.; JIANG, Y. Porosity, Pore Size Distribution and Micro-structure. *Bio-aggregates Based Building Materials*, v. 33, p. 39-71, 2017.
- [63] BANASSAD, M.; GARMESTANI, H and YVES, R. New approximate solution for N-point correlation functions for heterogeneous materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 60, p. 104-119, 2012.
- [64] REIF, F. Fundamentals of Statistical And Thermal Physics. McGraw-Hill, 1965.
- [65] BUSSAB, P. A. Estatística Básica. Ana Paula Matos. São Paulo: ed. Saraiva , 2010.
- [66] RUSSEL, W. B.; MAN, W.; DONEV, A and CHAIKIN, P. M. Experiments on random packings of ellipsoids. *Physical Review Letters*, v. 94, p. 200, 2005.
- [67] ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and analysis of porosity and pre structures. *Rev. Mineral*, v. 80, p. 61–164, 2015.

- [68] SRIVASTAVA, N. K. Lagoa Salgada, RJ. *Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil*, p. 203 – 209, 2016
- [69] OLIVEIRA, S. R. M. Clusterização ou Agrupamento de Dados, Disponível em: <<http://www.ime.unicamp.br>>. Acesso em: 25 ago. 2017.
- [70] ARTARIA, R. P. S and NEVES, R. S. A time saving algorithm for the Monte Carlo method of Metropolis. *Computer Physics Communications*, v. 175, p. 116-121, 2006.
- [71] PHIL, G. Bayesian Logical Data Analysis for the Physical. Cambridge, 2005.