

INDEPENDÊNCIA ENTRE TERMODINÂMICA E HIDRODINÂMICA EM  
PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

**ADOLFO PUIME PIRES**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF  
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO - LENEP

MACAÉ - RJ

NOVEMBRO - 2003

# INDEPENDÊNCIA ENTRE TERMODINÂMICA E HIDRODINÂMICA EM PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

**ADOLFO PUIME PIRES**

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Reservatório e de Exploração

Orientador: Prof. Pavel G. Bedrikovetsky

MACAÉ - RJ  
NOVEMBRO - 2003

# INDEPENDÊNCIA ENTRE TERMODINÂMICA E HIDRODINÂMICA EM PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

**ADOLFO PUIME PIRES**

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Reservatório e de Exploração

Aprovada em 17 de novembro de 2003

Comissão Examinadora:

---

Prof. Alexander A. Shapiro (Ph.D., Dinâmica dos Fluidos) - Tech. Univ. of Denmark

---

Prof. Antonio Abel G. Carrasquilla (D.Sc., Geofísica) - UENF

---

Prof. Dan Marchesin (Ph.D., Matemática) - IMPA

---

Prof. Pavel G. Bedrikovetsky (Ph.D., Matemática) - UENF (orientador)

À minha esposa, Eneida, dedico esta tese.

## Agradecimentos

Ao Professor Pavel Bedrikovetsky, mais do que um orientador, um grande amigo;

Aos meus pais, Celso e Ana, pelo carinho e apoio;

À Eneida, minha esposa, pelo amor, paciência e compreensão;

Aos demais professores, pelos conhecimentos transmitidos;

Aos colegas, em especial Adriano, Eurico, Fábio e Rubens, pelo companheirismo;

A todos os funcionários, pelo auxílio inestimável;

E à Agência Nacional de Petróleo, pelo apoio financeiro.

## Sumário

|   |      |
|---|------|
| Sumário .....   | VI   |
| Lista de Figuras .....  | VIII |
| Resumo .....  | X    |
| Abstract .....  | XII  |
| Nomenclatura .....  | XIV  |
| Introdução .....  | 1    |
| Capítulo 1 - A Termodinâmica na Engenharia de Reservatórios.....      | 5    |
| 1.1 - Classificação dos Fluidos dos Reservatórios.....                | 6    |
| 1.2 - Propriedades Termodinâmicas.....                                | 15   |
| 1.3 - Obtenção de Dados PVT .....                                     | 19   |
| 1.4 - Revisão da Termodinâmica Clássica.....                          | 24   |
| 1.5 - Modelagem Numérica.....   | 28   |
| 1.6 - Termodinâmica de Superfícies .....                              | 32   |
| Capítulo 2 - Equações Diferenciais Parciais de Primeira Ordem .....   | 34   |
| 2.1 - Equações Diferenciais Parciais Lineares de Primeira Ordem ..... | 34   |
| 2.2 - Equações Não Lineares .....                                     | 37   |
| 2.3 - Equações Quasilineares .....                                    | 38   |
| 2.4 - Propagação de Singularidades.....                               | 40   |
| 2.5 - Soluções Fracas de Equações Hiperbólicas.....                   | 40   |
| 2.6 - Exemplo: Solução da Equação de Buckley-Leverett .....           | 42   |
| 2.7 - Sistemas de Equações Diferenciais Parciais Hiperbólicas .....   | 44   |
| 2.7.1 - Sistemas Hiperbólicos e Características .....                 | 45   |
| 2.7.2 - Descontinuidades.....   | 48   |
| 2.7.3 - Solução Auto-Similar .....                                    | 48   |

|   |     |
|---|-----|
| 2.8 - Exemplo: Injeção de Água Contendo Polímero.....       | 50  |
| Capítulo 3 - Modelagem Matemática de Métodos Químicos.....  | 53  |
| 3.1 - Modelo Físico-Matemático.....                         | 57  |
| 3.2 - Separação dos Sistemas.....                           | 61  |
| 3.3 - A Equação do Levantamento.....                        | 65  |
| 3.4 - O Problema de Riemann.....                            | 66  |
| 3.5 - O Princípio da Projeção.....                          | 69  |
| 3.5.1 - Projeção das Velocidades Características.....       | 69  |
| 3.5.2 - Projeção das Características.....                   | 72  |
| 3.5.3 - Projeção das Ondas de Choque.....                   | 73  |
| 3.5.4 - Projeção das Condições de Lax.....                  | 75  |
| 3.5.5 - Admissibilidade de Choques.....                     | 76  |
| 3.5.6 - Projeção das Ondas de Rarefação.....                | 77  |
| 3.6 - Soluções Exatas.....                                  | 80  |
| 3.6.1 - Sistema 2x2.....                                    | 80  |
| 3.6.2 - Sistema $(n+1) \times (n+1)$ , $c_L > c_R$ .....    | 84  |
| 3.6.3 - Sistema $(n+1) \times (n+1)$ , $c_L < c_R$ .....    | 90  |
| 3.6.4 - Casos Não-Monótonos.....                            | 92  |
| 3.6.5 - Interação entre Ondas.....                          | 97  |
| Capítulo 4 - Modelagem Matemática de Métodos Miscíveis..... | 104 |
| 4.1 - Modelo Físico-Matemático.....                         | 106 |
| 4.2 - Separação dos Sistemas.....                           | 111 |
| 4.3 - A Equação do Levantamento.....                        | 114 |
| 4.4 - O Problema de Riemann.....                            | 116 |
| 4.5 - O Princípio da Projeção.....                          | 117 |
| 4.5.1 - Projeção das Velocidades Características.....       | 117 |
| 4.5.2 - Projeção das Características.....                   | 119 |
| 4.5.3 - Projeção das Ondas de Choque.....                   | 119 |
| 4.5.4 - Projeção das Ondas de Rarefação.....                | 121 |
| Conclusões.....   | 125 |
| Referências Bibliográficas.....                             | 128 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1-1: Curva de pressão de vapor de uma substância pura.....                        | 7  |
| Figura 1.1-2: Diagrama pressão-temperatura de uma substância pura .....                    | 7  |
| Figura 1.1-3: Diagrama pressão-volume de uma substância pura .....                         | 8  |
| Figura 1.1-4: Diagrama pressão-temperatura de um sistema com dois componentes              | 9  |
| Figura 1.1-5: Diagrama pressão-volume de uma mistura .....                                 | 9  |
| Figura 1.1-6: Diagrama pressão-composição de um sistema binário.....                       | 10 |
| Figura 1.1-7: Diagrama ternário (pressão e temperatura constantes).....                    | 11 |
| Figura 1.1-8: Diagrama pressão-temperatura de uma mistura de hidrocarbonetos ..            | 12 |
| Figura 1.1-9: Diagrama pressão-temperatura do óleo.....                                    | 13 |
| Figura 1.1-10: Diagrama pressão-temperatura do gás seco .....                              | 13 |
| Figura 1.1-11: Diagrama pressão-temperatura do gás úmido .....                             | 14 |
| Figura 1.1-12: Diagrama pressão-temperatura do gás condensado .....                        | 14 |
| Figura 3.1-1: Função fluxo fracionário típica .....  | 59 |
| Figura 3.2-1: O problema de Cauchy nos espaços $(X,T)$ e $(X,\Phi)$ .....                  | 64 |
| Figura 3.2-2: O problema de valor inicial e de contorno nos espaços $(X,T)$ e $(X,\Phi)$ . | 65 |
| Figura 3.4-1: O problema de Riemann nos espaços $(X,T)$ e $(X,\Phi)$ .....                 | 67 |
| Figura 3.4-2: Significado geométrico de $\eta$ .....                                       | 68 |
| Figura 3.5.3-1: Significado geométrico de c-choques .....                                  | 74 |
| Figura 3.5.3-2: Projeção de s-choques e c-choques .....                                    | 75 |
| Figura 3.5.6-1: Projeção de s-características e c-características .....                    | 80 |
| Figura 3.6.1-1: Isoterma de adsorção para o sistema 2x2 .....                              | 82 |
| Figura 3.6.1-2: Solução do problema de Riemann para $n=1$ .....                            | 84 |
| Figura 3.6.2-1: Deslocamento de óleo por n químicos, solução com choques .....             | 86 |
| Figura 3.6.2-2: Deslocamento de óleo por n químicos, solução com rarefações .....          | 88 |
| Figura 3.6.3-1: Deslocamento de óleo por n químicos, caso $c_L < c_R$ .....                | 92 |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 3.6.4-1: Caso não-monótono: $f$ inicialmente decrescente e $f_L > f_R$ .....                        | 93  |
| Figura 3.6.4-2: Caso não-monótono: $f$ inicialmente decrescente e $f_L < f_R$ .....                        | 94  |
| Figura 3.6.4-3: Caso não-monótono: $f$ inicialmente crescente e $f_L > f_R$ .....                          | 95  |
| Figura 3.6.4-4: Fluxo fracionário inicialmente crescente, $f_L > f_R$ ( $\eta_{n-n+1}$ cruza $c_L$ ) ..... | 96  |
| Figura 3.6.4-5: Caso não-monótono: $f$ inicialmente crescente e $f_L < f_R$ .....                          | 96  |
| Figura 3.6.5-1: O problema do levantamento no plano $(U,F)$ .....  | 98  |
| Figura 3.6.5-2: Solução do problema auxiliar não auto-similar .....  | 99  |
| Figura 3.6.5-3: Solução do problema não auto-similar no plano de fases $(s,f)$ .....                       | 102 |
| Figura 3.6.5-4: Trajetória das frentes de choque no plano $(X,T)$ .....                                    | 103 |
| Figura 4.1-1: Diagrama ternário em coordenadas cartesianas.....  | 110 |
| Figura 4.1-2: Projeção da linha de amarração no plano $(C_i,C_n)$ .....                                    | 110 |
| Figura 4.2-1: O problema de Cauchy nos espaços $(X,T)$ e $(\psi,\Phi)$ .....                               | 114 |
| Figura 4.2-2: O problema de valor inicial e de contorno nos espaços $(X,T)$ e $(\psi,\Phi)$ .....          | 114 |
| Figura 4.4-1: O problema de Riemann nos espaços $(X,T)$ e $(\Psi,\Phi)$ .....                              | 116 |
| Figura 4.5.3-1: Projeção de $C$ -choques e $\beta$ -choques .....  | 121 |
| Figura 4.5.4-1: Projeção de $C$ -características e $\beta$ -características .....                          | 124 |

## Resumo

Denomina-se recuperação avançada de petróleo (EOR) todo e qualquer processo caracterizado pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório. Com pequenas exceções, os métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) podem ser classificados em três categorias: químicos, solventes ou térmicos. Entre os químicos, podemos citar a injeção de polímeros, surfactantes e de produtos alcalinos. A injeção de solventes engloba os casos de hidrocarboneto miscível, CO<sub>2</sub> miscível ou imiscível, nitrogênio e gás de combustão (miscível ou imiscível). Os métodos térmicos incluem a injeção de vapor, água quente e combustão *in situ*. O deslocamento de óleo e condensado por gases, líquidos aquecidos ou agentes químicos envolve complexos processos físico-químicos. Os métodos de recuperação avançada de petróleo provocam transformações termodinâmicas e hidrodinâmicas nos meios porosos: mudanças de fase não isotérmicas e transferência de massa. Logo, a composição do fluido injetado tem um importante papel nos resultados do processo. Esses fenômenos são descritos por diferentes teorias físicas, porém, nos processos de recuperação avançada de petróleo eles ocorrem de forma acoplada. Nesse trabalho o problema unidimensional do deslocamento de óleo por água contendo químicos e por solventes é analisado. O principal resultado obtido é a separação das partes hidrodinâmica e termodinâmica no modelo matemático do processo de recuperação avançada de petróleo. A introdução de uma função potencial associada a uma das leis da conservação e seu uso como variável independente reduz o número de equações. O algoritmo para solução do problema é composto pela solução do sistema auxiliar, solução da equação hiperbólica do levantamento e a inversão da transformação das coordenadas. Diversas soluções analíticas são apresentadas. O sistema auxiliar reduzido contém somente variáveis termodinâmicas e a equação do levantamento

somente parâmetros hidrodinâmicos, enquanto que o problema original contém funções de ambos os tipos. Desta forma, o problema original de recuperação avançada de petróleo foi dividido em dois problemas independentes: um termodinâmico e um hidrodinâmico. Pela primeira vez é explicada a independência da pressão mínima de miscibilidade das propriedades do meio poroso e das propriedades de transporte. Da mesma maneira os resultados obtidos mostram a independência da compatibilidade entre as águas injetada e da formação das propriedades do reservatório e do fluido nele contido.

Palavras chave: recuperação avançada de petróleo, engenharia de reservatórios, sistemas de equações diferenciais parciais hiperbólicas, leis da conservação.

## Abstract

Enhanced Oil Recovery (EOR) methods include injection of different fluids into reservoirs to improve oil displacement. The EOR methods may be classified into the following kinds: injection of chemical solutions, injection of solvents and thermal methods. The chemical fluids most commonly injected are polymers, surfactants, micellar solutions, etc. The injected solvents are miscible and partly miscible hydrocarbon gases, carbon dioxide, flue and sour gases. Hot water and steam injection and *in situ* combustion are classified as thermal EOR methods. Displacement of oil by any of these fluids involves complex physico-chemical processes of interphase mass transfer, phase transitions and transport properties changes. These processes can be divided into two main categories: thermodynamical and hydrodynamical ones. They occur simultaneously during the displacement, and are coupled in the modern mathematical models of EOR. The model for one-dimensional displacement of oil by different EOR fluids is analyzed in this thesis. The main result is the splitting of thermodynamical and hydrodynamical parts in the EOR mathematical model. The introduction of a potential associated with one of the conservation laws and its use as an independent variable reduces the number of equations. The algorithm for the solution of the problem is composed by the solution of the reduced auxiliary system, solution of the derived lifting hyperbolic equation and inversion of the independent coordinate transformation. Several analytical solutions are presented. The reduced auxiliary system contains just thermodynamical variables and the lifting equation contains just hydrodynamical parameters while the initial EOR model contains both thermodynamical and hydrodynamical functions. So, the problem of EOR displacement was divided into two independent problems: one thermodynamical and one hydrodynamical. It is explained for the first time the independence of the minimum miscibility pressure from

the properties of porous media and from the properties of transport. It also proves the independence of the compatibility of formation and injected waters from the properties of the reservoir and from the properties of the oil in place.

Keywords: enhanced oil recovery, reservoir engineering, systems of hyperbolic partial differential equations, conservation laws.

## Nomenclatura

### Letras minúsculas

|             |  |
|-------------|--|
| $\vec{a}$   | indica vetor   |
| $\bar{a}$   | indica escalar equivalente                                     |
| $\tilde{a}$ | indica concentração real                                       |
| a           | atividade, concentração na fase sólido                         |
| c           | compressibilidade isotérmica, concentração na fase aquosa      |
| d           | densidade  |
| f           | fugacidade, fluxo fracionário                                  |
| g           | fração mássica ou volumétrica no gás                           |
| k           | permeabilidade   |
| l           | autovetor à esquerda, fração mássica ou volumétrica no líquido |
| r           | autovetor à direita  |
| s           | saturação  |
| u           | velocidade   |
| v           | velocidade   |
| x           | fração molar na fase líquido                                   |
| y           | fração molar na fase vapor                                     |
| z           | fator de compressibilidade                                     |

### Letras maiúsculas

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| $\bar{A}$       | indica propriedade molar parcial   |
| $\underline{A}$ | indica propriedade molar extensiva |

|    |   |
|----|---|
| A  | energia livre de Helmholtz molar                        |
| B  | fator volume de formação                                |
| C  | capacidade calorífica, concentração, concentração total |
| CP | ponto crítico   |
| D  | velocidade do choque                                    |
| E  | fator de expansão                                       |
| G  | energia livre de Gibbs molar                            |
| H  | entalpia molar  |
| J  | função de Leverett                                      |
| K  | coeficiente de distribuição                             |
| L  | líquido, comprimento                                    |
| N  | número de moles   |
| P  | pressão   |
| PM | peso molecular  |
| R  | constante universal dos gases, razão de solubilidade    |
| S  | entropia, saturação                                     |
| T  | ponto triplo, temperatura, tempo adimensional           |
| U  | energia interna molar, velocidade total                 |
| V  | vapor, velocidade do choque, volume molar               |
| X  | comprimento adimensional                                |

#### Letras gregas

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| $\alpha$   | variável geométrica termodinâmica     |
| $\alpha_D$ | coeficiente de dispersividade         |
| $\beta$    | variável geométrica termodinâmica     |
| $\Gamma$   | constante de isoterma de adsorção     |
| $\phi$     | coeficiente de fugacidade, porosidade |
| $\gamma$   | coeficiente de atividade              |
| $\lambda$  | autovalor do sistema auxiliar         |
| $\Lambda$  | autovalor                             |
| $\mu$      | potencial químico, viscosidade        |
| $\rho$     | massa específica                      |

|          |  |
|----------|--|
| $\sigma$ | tensão interfacial, velocidade da onda de choque |
| $\omega$ | fator acêntrico                                  |
| $\Omega$ | parâmetro de equação de estado                   |

#### Subscritos

|        |  |
|--------|--|
| 0      | indica condição inicial                |
| $\pi$  | indica fase                            |
| b      | indica ebulição                        |
| c      | indica propriedade crítica             |
| D      | dispersão                              |
| f      | indica frente de descontinuidade       |
| g      | gás                                    |
| i      | indica componente, índice do autovalor |
| j      | indica componente                      |
| L      | indica condição à esquerda             |
| o      | óleo                                   |
| p      | indica pressão constante               |
| $r\pi$ | relativa à fase $\pi$                  |
| R      | indica condição à direita              |
| s      | solução                                |
| sat    | saturação                              |
| w      | água                                   |

#### Sobrescritos

|           |  |
|-----------|--|
| -         | condição atrás do choque                                       |
| +         | condição à frente do choque                                    |
| 0         | indica condição de contorno                                    |
| ( $\pi$ ) | indica fase  |
| (i)       | indica i-ésima família de ondas de rarefação ou i-ésimo choque |
| (i)c      | indica i-ésimo estado constante                                |
| g         | indica fase gás  |



|   |   |
|---|---|
| i | autovetor correspondente ao autovalor i |
| l | indica fase líquido                     |
| m | indica fração mássica                   |

## Introdução

O maior desafio da engenharia de reservatórios é a incorporação de maiores e crescentes reservas de petróleo e gás natural, seja através do desenvolvimento de novas jazidas ou do aumento do fator de recuperação de campos já em produção. Em ambos os casos, os métodos de recuperação secundária e terciária representam um papel importantíssimo para a obtenção dos resultados desejados.

A recuperação primária é caracterizada pela produção de petróleo através de mecanismos naturais, tais como gás em solução, capa de gás, influxo de água, drenagem gravitacional, ou compactação. A recuperação secundária refere-se a técnicas, como injeção de água ou gás, cujo propósito normalmente é manter a pressão do reservatório em algum nível desejado. Recuperação terciária pode ser classificada como qualquer método aplicado após a recuperação secundária.

Outra técnica importante é a denominada recuperação avançada de petróleo, ou EOR (Enhanced Oil Recovery). Ela é caracterizada pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório. Um ponto importante a ser ressaltado é que essa definição não vincula a sua utilização a uma fase em particular na vida produtiva do reservatório. Essa definição praticamente não enquadra a injeção de água e tem por objetivo excluir os processos de manutenção de pressão (Lake, 1989).

Com pequenas exceções, os métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) podem ser classificados em três categorias: químicos, solventes ou térmicos. Entre os químicos, podemos citar a injeção de polímeros, surfactantes e de produtos alcalinos. A injeção de solventes engloba os casos de hidrocarboneto miscível, CO<sub>2</sub>

miscível ou imiscível, nitrogênio e gás combustível (miscível ou imiscível). Os métodos térmicos incluem a injeção de vapor, água quente e combustão *in situ*.

A recuperação avançada de petróleo também pode ser considerada como uma técnica que modifica características do meio, alterando as permeabilidades relativas ou viscosidades das fases e aumentando a recuperação de petróleo. A injeção de água contendo polímeros, por exemplo, reduz a mobilidade da fase aquosa, melhorando a eficiência do deslocamento. Os surfactantes alteram a tensão interfacial entre o óleo e a água, reduzindo as forças capilares e tornando uma fração maior do óleo móvel. Um ponto negativo desse método é que a mobilidade pode ser alterada de forma desfavorável ao óleo. A presença de compostos alcalinos na água altera as forças capilares óleo-água e a molhabilidade da rocha, porém também pode ter efeito inverso em relação à mobilidade das fases.

A injeção de vapor ou água quente em reservatórios reduz a viscosidade do fluido contido na formação, aumentando a recuperação de óleo. O método de combustão *in situ* provoca o mesmo fenômeno, além de destilar as frações mais leves dos hidrocarbonetos presentes no meio poroso. A injeção de solventes pouco miscíveis tem como característica a redução da viscosidade e o inchamento do óleo, elevando o fator de recuperação do fluido do reservatório. Por outro lado, o desenvolvimento do deslocamento miscível através da injeção de determinados solventes a certas pressões pode aumentar drasticamente a quantidade de hidrocarbonetos produzida de um reservatório.

Além dos métodos citados anteriormente, podemos acrescentar a injeção alternada de água e gás (WAG miscível ou imiscível), os métodos microbiológicos e eletromagnéticos.

O deslocamento de óleo e condensado por gases, líquidos aquecidos ou agentes químicos envolve complexos processos físico-químicos. Os métodos de recuperação avançada de petróleo provocam mudanças de fase não isotérmicas e transferência de massa no meio poroso, logo, a composição do fluido injetado tem um importante papel nos resultados do processo. Conseqüentemente, os modelos matemáticos envolvidos ganham em complexidade (Bedrikovetsky, 1993). Devido a

essa dificuldade, aliada à natural heterogeneidade dos reservatórios, os problemas são estudados com a utilização de simuladores numéricos composicionais. Na prática, porém, os métodos de diferenças finitas convencionais são tão lentos que a simulação tridimensional só é factível se utilizada com discretização grosseira da malha espacial. Os resultados desses cálculos, todavia, não têm muita utilidade, pois são severamente afetados pelos erros de dispersão numérica (Jessen, 2000).

Recentes avanços na aplicação dos métodos de linhas de fluxo oferecem uma alternativa aos simuladores composicionais que utilizam diferenças finitas (Batycky *et al.*, 1996, Blunt *et al.*, 1995, Thiele *et al.*, 1994a, Thiele *et al.*, 1994b). Essa técnica mapeia a solução unidimensional do problema em linhas de fluxo que capturam os efeitos das heterogeneidades dos reservatórios. Desta forma, a análise unidimensional do deslocamento de fluidos em reservatórios por um fluido injetado torna-se uma das principais ferramentas teóricas para os estudos dos processos de recuperação de petróleo. Primariamente, ele se reduz a encontrar as soluções de um conjunto de equações hiperbólicas que expressam as leis de conservação de massa de cada um dos componentes e levam em consideração a natureza bifásica do fluxo e a transferência de massa entre as fases (Entov, 1997). De uma forma simplificada, pode-se afirmar que o desenvolvimento teórico de modelos para prever o comportamento do fluxo dos fluidos no meio porosos assenta-se em dois pilares principais: a teoria do fluxo fracionário e o comportamento de fases (Lake, 1989).

Nesse trabalho o problema unidimensional do deslocamento de óleo por água contendo compostos químicos e por solventes é analisado. Os dois primeiros capítulos apresentam uma breve revisão dos conceitos de termodinâmica e dos modelos matemáticos que representam o fluxo unidimensional em meios porosos envolvidos nesses processos de recuperação avançada de petróleo. O Capítulo 3 é dedicado à injeção de água com produtos químicos, enquanto que o seguinte discute processos miscíveis. Em ambos é demonstrado que o sistema de equações que rege esses processos pode ser dividido em duas partes: uma puramente termodinâmica, independente das permeabilidades relativas e viscosidades das fases, e uma equação que contém esses termos.

A estrutura dos capítulos 3 e 4 é bastante semelhante. Inicialmente é apresentada a demonstração da separação do sistema de equações em duas partes. Como tratamos de sistemas de equações diferenciais parciais hiperbólicas, são deduzidas as relações entre as características e as ondas elementares dos dois sistemas. No final do Capítulo 3 são apresentadas algumas soluções para problemas auto-similares e não auto-similares.

## Capítulo 1 - A Termodinâmica na Engenharia de Reservatórios

A correta previsão das propriedades termodinâmicas e cálculo do equilíbrio de fases constituem-se em pontos fundamentais do projeto de qualquer processo industrial. A exploração e produção de reservas naturais de hidrocarbonetos não fogem a essa regra, com a dificuldade adicional de tratar complexas misturas de hidrocarbonetos, muitas vezes não bem caracterizada, além da presença de compostos inorgânicos, como água e dióxido de carbono, também utilizados em métodos de recuperação avançada de petróleo.

O principal objetivo desse capítulo é apresentar um resumo dos principais métodos de obtenção e aplicações de propriedades termodinâmicas na engenharia de reservatórios. Inicialmente será descrito de maneira bastante simplificada o comportamento dos fluidos comumente encontrados em reservatórios: óleo, gás seco, gás úmido, óleo volátil e gás condensado.

Em seguida serão apresentadas as diferentes propriedades necessárias aos cálculos de balanço de materiais e aos diferentes tipos de simuladores numéricos de fluxo (*black oil*, composicional e térmico). Teremos, então, os métodos de obtenção dessas propriedades: a amostragem e análise PVT e os métodos semi-empíricos, baseados em correlações.

A segunda parte inicia-se com uma revisão dos conceitos básicos da termodinâmica clássica. Nessa revisão serão apresentados os conceitos de equilíbrio termodinâmico e em seguida as principais equações de estado utilizadas na indústria química e do petróleo. Por último, teremos a formulação da isoterma de

Langmuir, cuja principal aplicação nesse trabalho é o cálculo do equilíbrio sólido-líquido onde predominam os efeitos de adsorção (termodinâmica de superfícies).

### 1.1 - Classificação dos Fluidos dos Reservatórios

Um sistema homogêneo é aquele com propriedades uniformes, ou seja, uma propriedade qualquer, como a massa específica, por exemplo, possui o mesmo valor em todos os pontos do sistema, sob um ponto de vista macroscópico. Uma fase é um sistema homogêneo (Prausnitz *et al.*, 1969).

Os fluidos encontrados em reservatórios de petróleo são complexas misturas de hidrocarbonetos. O comportamento de fases dessas misturas pode ser representado através de diagramas de fases.

Inicialmente, vamos ilustrar o comportamento de uma substância pura. Imagine um experimento em que um cilindro cheio de etano ( $C_2H_6$ , uma parafina bastante leve) na fase vapor seja submetido a um aumento de pressão mantida a temperatura do cilindro constante. Haverá um valor único de pressão nessa temperatura (a pressão de vapor) em que o etano se condensará, ou seja, passará da fase vapor para a fase líquida. Se esse experimento for repetido a várias temperaturas, teremos o diagrama pressão-temperatura do etano, conforme ilustrado na Figura 1.1-1.

A linha que define a pressão de transição entre as fases líquida e vapor nas diversas temperaturas é chamada de curva de pressão de vapor. Essa curva termina no ponto crítico, onde não mais é possível distinguir entre líquido e gás, e as propriedades intensivas das duas fases são idênticas. Define-se propriedade intensiva como aquela que independe da quantidade de massa da substância, ou mistura, presente. Caso contrário, a propriedade é denominada extensiva.

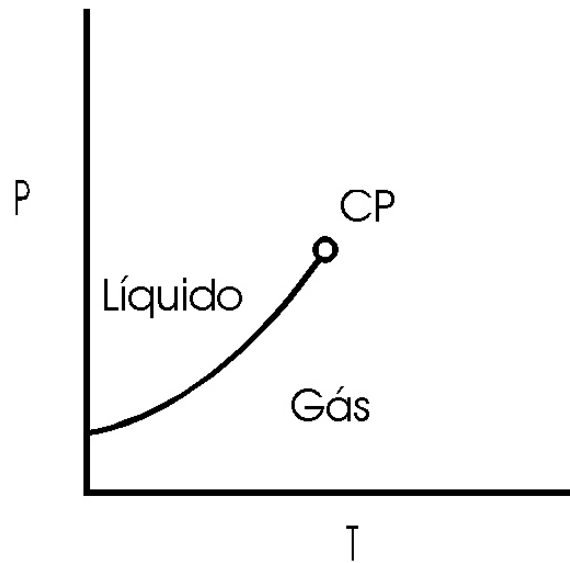


Figura 1.1-1: Curva de pressão de vapor de uma substância pura

A Figura 1.1-2 apresenta o diagrama de fases completo de uma substância pura. Nele estão representadas as diferentes condições sob as quais as diferentes fases de uma espécie química podem ocorrer. O ponto triplo (T) indica a pressão e a temperatura nas quais coexistem as fases sólido, líquido e vapor em condições de equilíbrio.

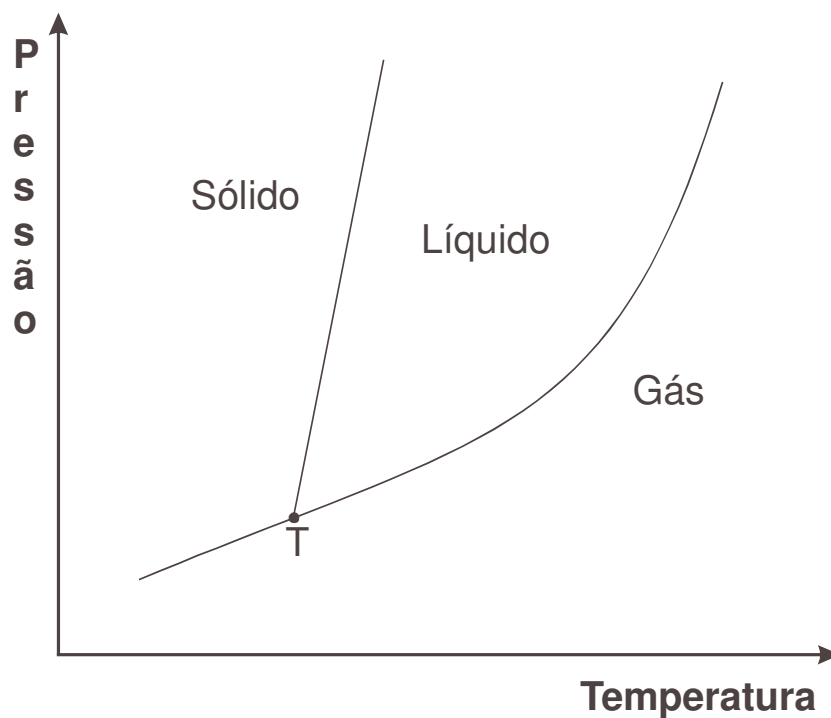


Figura 1.1-2: Diagrama pressão-temperatura de uma substância pura



Uma outra representação comumente encontrada na literatura é o diagrama pressão-volume, onde estão representados os *loci* das pressões de bolha e de orvalho e, conseqüentemente, a envoltória de saturação de uma substância pura. É importante ressaltar que, no caso de uma substância pura, essas pressões são iguais. Dessa forma, a isoterma que une esses dois pontos é paralela ao eixo horizontal no interior da região bifásica, conforme mostra a Figura 1.1-3.

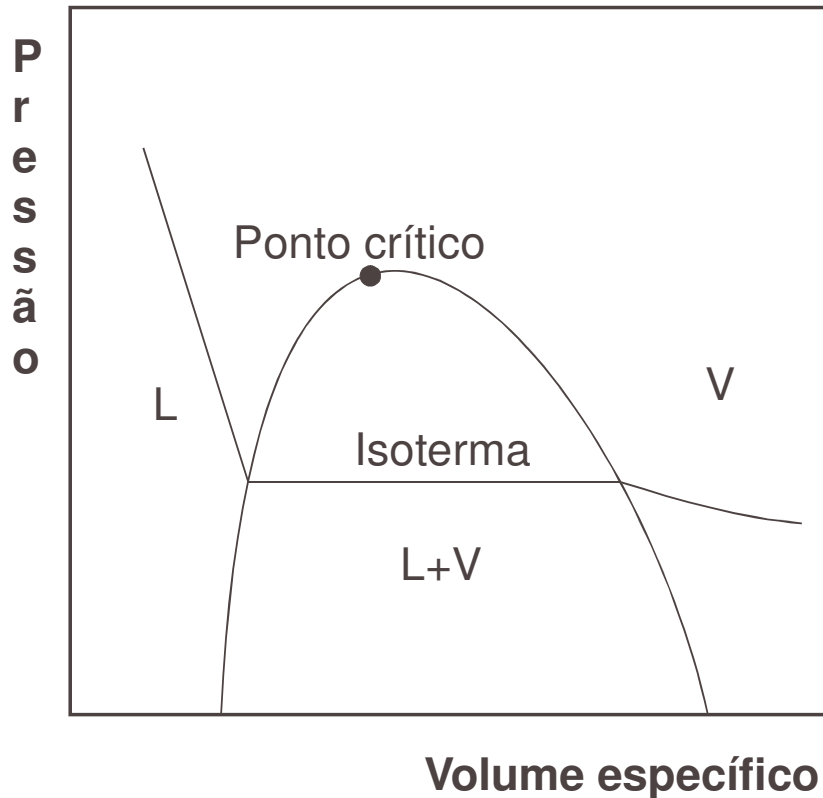


Figura 1.1-3: Diagrama pressão-volume de uma substância pura

No caso de um sistema de dois componentes, por exemplo, 50 % etano e 50% n-heptano ( $C_7H_{16}$ ), o diagrama pressão-temperatura da mistura apresenta a forma mostrada na Figura 1.1-4. Nesse sistema, vemos que além de existirem regiões onde o fluido encontra-se totalmente na fase líquida ou na fase vapor, há também uma região onde a fase líquida e a fase vapor coexistem, a chamada região de duas fases. A forma e tamanho dessa região são funções da composição da mistura, existindo um diagrama pressão-temperatura diferente para cada uma das infinitas combinações possíveis. O diagrama pressão-volume de uma determinada mistura de dois componentes pode ser visto na Figura 1.1-5. Nesse caso, a isoterma não é paralela ao eixo horizontal na região bifásica.

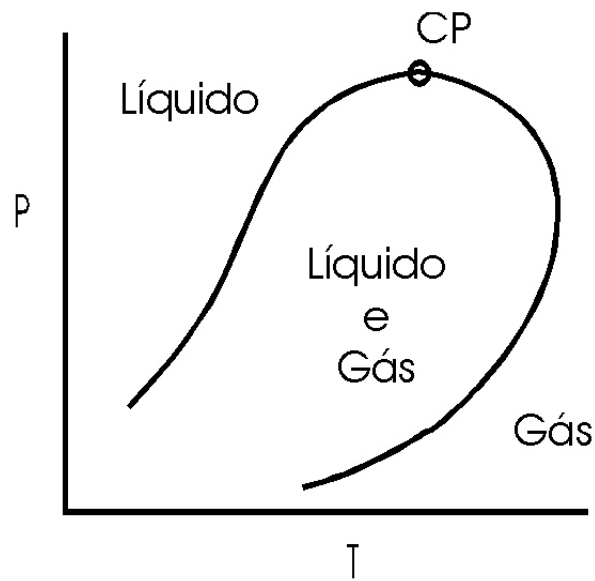


Figura 1.1-4: Diagrama pressão-temperatura de um sistema com dois componentes

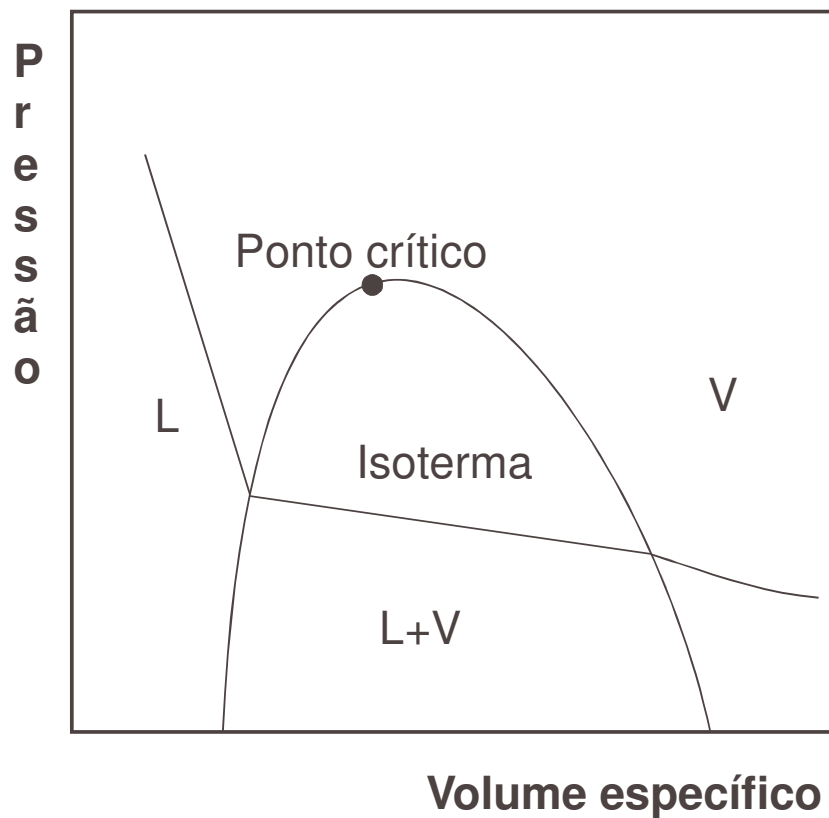


Figura 1.1-5: Diagrama pressão-volume de uma mistura

Conforme já descrito, a composição de uma mistura tem um papel fundamental no diagrama de fases, ao contrário do que ocorre para substâncias puras. Em função disso, representações do equilíbrio tendo como variáveis a

temperatura ou pressão e composição tornam-se bastante úteis para a representação de sistemas binários.

A Figura 1.1-6 mostra um exemplo de diagrama pressão-composição (a temperatura constante) para um determinado sistema binário. As linhas que ligam os pontos de bolha e de orvalho e definem a composição das fases em equilíbrio são conhecidas como linhas de amarração (*tie lines*), que serão sempre horizontais para sistemas binários.

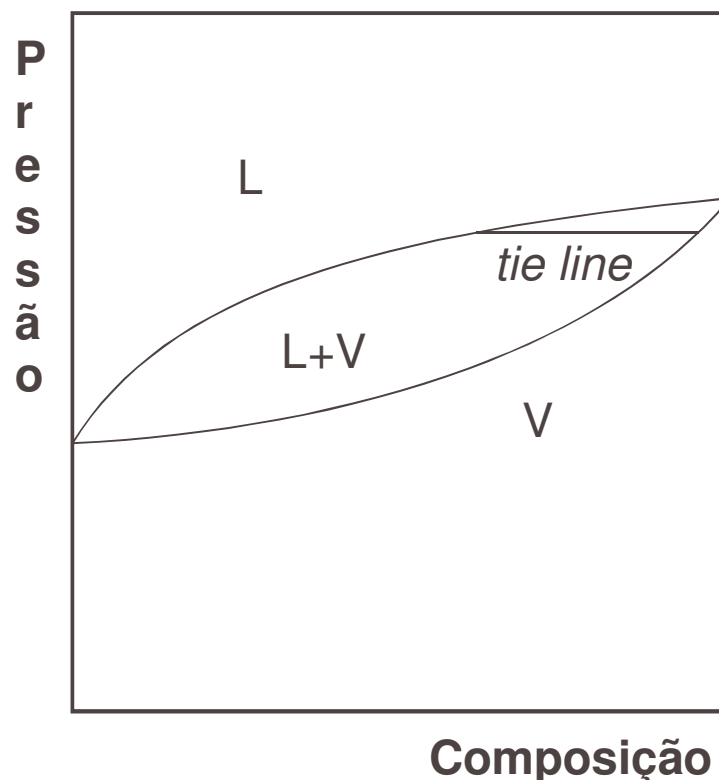


Figura 1.1-6: Diagrama pressão-composição de um sistema binário

Diagramas para misturas com três componentes devem ser elaborados com o objetivo de permitir a visualização das composições de todas as espécies químicas presentes. Triângulos equiláteros são convenientes para esse propósito, e esses gráficos são conhecidos como diagramas ternários (McCain Jr., 1990).

A Figura 1.1-7 mostra um diagrama ternário. Nesse exemplo, o componente 1 é o mais leve e o 3 o mais pesado. Também nesse caso temos a região bifásica e as linhas de amarração, que não são mais paralelas a nenhum dos lados do triângulo. Os vértices representam 100% do componente e os lados mostram as misturas

binárias entre compostos químicos. É importante ressaltar que nesse caso a temperatura e a pressão do sistema são constantes, variando apenas a composição.

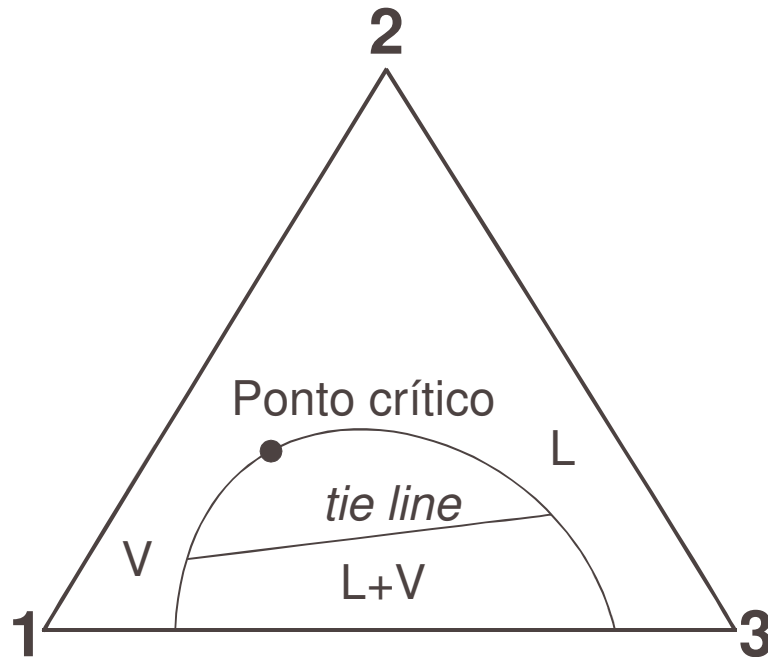


Figura 1.1-7: Diagrama ternário (pressão e temperatura constantes)

As linhas de amarração não se cruzam na região bifásica. Além disso, qualquer mistura cuja composição global esteja localizada no interior da curva que separa as zonas bifásica e monofásica (curva binodal) se dividirá em uma fase líquida e uma fase vapor, e as composições das fases são determinadas pelos pontos de interseção entre a linha de amarração correspondente à composição global e as curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho (curva binodal).

Os fluidos contidos em reservatórios de petróleo são complexas misturas de inúmeros hidrocarbonetos. Apesar disso, muitas vezes seu comportamento de fases é estudado através de representações ternárias, onde seus componentes são agrupados em três espécies: leves, intermediárias e pesadas. Esse diagrama é particularmente útil na avaliação de processos onde ocorre deslocamento bifásico miscível, com transferência de massa entre fases. Nesse caso, a temperatura e pressão do sistema são constantes, e a composição varia ao longo do processo.

Outra forma de representar o comportamento de fases de uma mistura de hidrocarbonetos é através do diagrama pressão-temperatura, mais conveniente para

avaliar a depleção isotérmica de um campo de petróleo, quando não ocorrem mudanças na sua composição. Um diagrama típico para fluidos contidos em reservatórios pode ser visto na Figura 1.1-8. Note que esse diagrama é válido para uma determinada composição global do fluido do reservatório. A partir daqui teremos a descrição dos diversos tipos de fluidos que podem ser encontrados em reservatórios de óleo e gás natural.

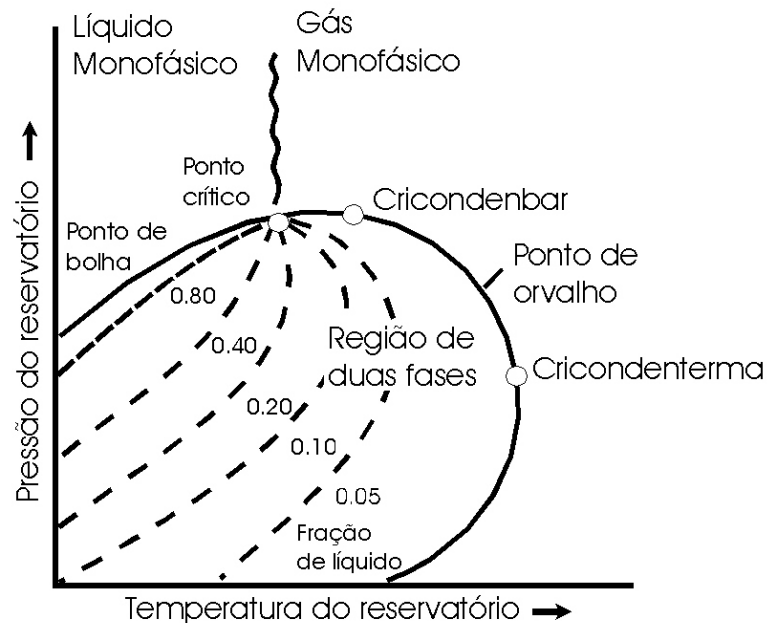


Figura 1.1-8: Diagrama pressão-temperatura de uma mistura de hidrocarbonetos

O primeiro e mais comum é o reservatório de óleo. Nesses sistemas, a temperatura crítica é bastante superior à temperatura do reservatório. A expansão isotérmica desse fluido leva à formação de gás no ponto de bolha, com o volume de gás aumentando quase que monotonicamente com o declínio da pressão. As quantidades de líquido e vapor produzidas em condições de superfície vão depender das condições do processo, conforme a Figura 1.1-9.

Os reservatórios de gás seco e úmido diferenciam-se apenas na presença ou não de condensado nas condições de superfície. O fluido no reservatório permanece monofásico durante toda a vida produtiva do campo. Essas diferenças podem ser visualizadas nas figuras 1.1-10 e 1.1-11.

Quando o fluido encontra-se na fase líquida nas proximidades do ponto crítico em condições de reservatório temos o caso do óleo volátil. Na verdade, esta não é uma denominação muito apropriada, pois todos os óleos são voláteis. Alguns autores preferem chamá-lo de óleo quase-crítico (Moses, 1986). Sua ocorrência na natureza é rara, e sua identificação difícil devido ao seu comportamento semelhante ao de gás condensado em condições de superfície.

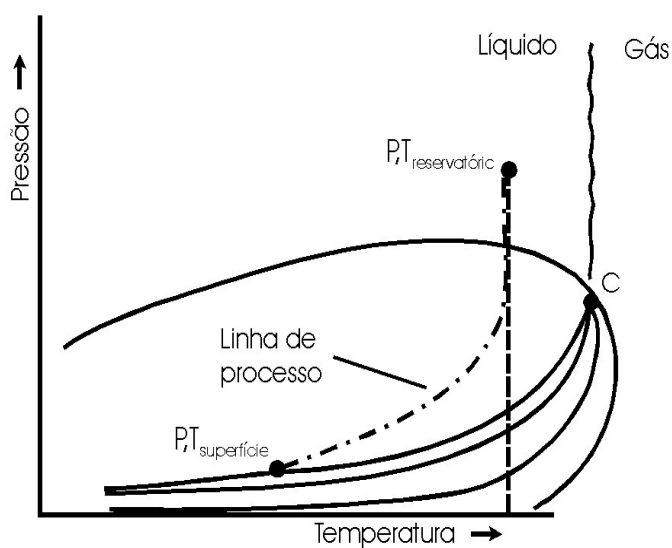


Figura 1.1-9: Diagrama pressão-temperatura do óleo

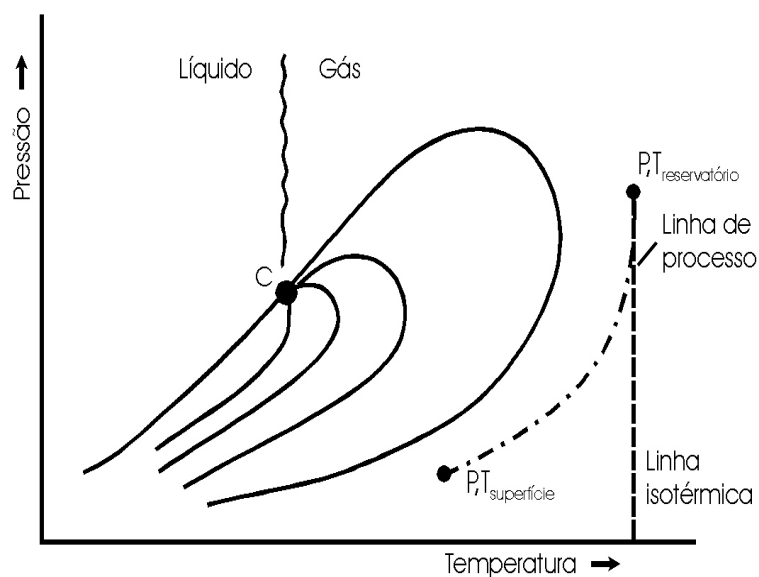


Figura 1.1-10: Diagrama pressão-temperatura do gás seco

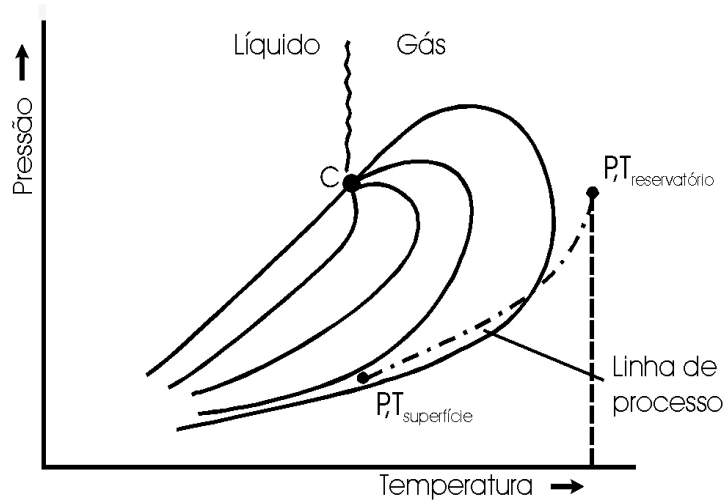


Figura 1.1-11: Diagrama pressão-temperatura do gás úmido

Se a temperatura crítica do sistema é tal que a temperatura do reservatório encontra-se entre ela e a cricondenterma (máxima temperatura onde podem existir duas fases), temos o sistema de gás condensado (Figura 1.1-12). Nas pressões acima da cricondenbar (máxima pressão onde ocorrem duas fases), temos somente vapor no reservatório. Durante a depleção isotérmica, o envelope de fases é atingido, e forma-se a primeira gota de líquido (ponto de orvalho retrógrado). Conforme a pressão é diminuída, teremos a formação de quantidades cada vez maiores de líquido (condensação retrógrada).

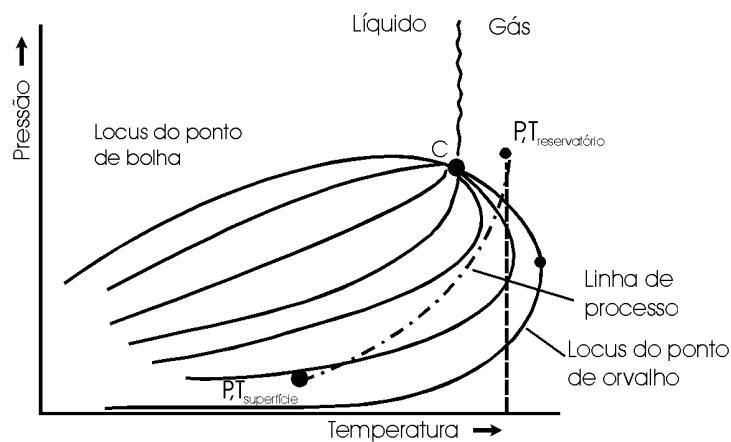


Figura 1.1-12: Diagrama pressão-temperatura do gás condensado

Porém, a partir de um determinado patamar de pressão, o líquido formado começa a reevaporar, e caso seja possível atingir pressões suficientemente baixas, todo o líquido voltará à fase vapor, pois será atingido o ponto de orvalho normal da mistura.

Finalmente, há aqueles reservatórios em que os fluidos encontram-se dentro da região de duas fases limitadas pelas curvas de bolha e de orvalho. São aqueles reservatórios que apresentam capa de gás ou condensado em suas condições originais de pressão e temperatura.

## *1.2 - Propriedades Termodinâmicas*

O balanço de materiais é uma das ferramentas básicas de interpretação e acompanhamento do desempenho de um campo de petróleo. Consiste simplesmente de um balanço de volumes que iguala a produção total à diferença entre o volume inicial de hidrocarbonetos presentes no reservatório e o volume atual (Dake, 1978).

Há uma série de propriedades físicas necessárias aos cálculos de balanço de materiais. A relação entre os volumes produzidos na superfície e os de fundo são definidas através das seguintes propriedades, presentes na equação do balanço de materiais:

$B_o \Rightarrow$  fator volume de formação do óleo, é o volume de óleo em condições de reservatório (temperatura e pressão) ocupado por uma unidade de volume de óleo em condições de tanque mais o gás dissolvido (volume de óleo mais gás dissolvido no reservatório/volume padrão de óleo),



$B_g \Rightarrow$  fator volume de formação do gás, que é o volume, na temperatura e pressão do reservatório, ocupado por uma unidade de volume padrão de gás na superfície. Esse volume é ocupado pelo gás livre no reservatório, não em solução (volume de gás livre no reservatório/volume padrão de gás),

$B_w \Rightarrow$  fator volume de formação da água: volume de água, nas condições de reservatório, ocupado por uma unidade de volume padrão de água na superfície (volume de água no reservatório/volume padrão de água),

$R_s \Rightarrow$  razão de solubilidade, ou gás-óleo em solução, ou dissolvido, que representa o volume de gás em condições padrão que se dissolverão em uma unidade de volume de óleo em condições de tanque quando ambos forem levados para as condições de temperatura e pressão do reservatório (volume padrão de gás/volume padrão de óleo).

Além das relações entre volumes em condições de superfície e de reservatório, na equação geral de balanço de materiais há também a compressibilidade, definida através da seguinte expressão:

$$c = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \quad (1.2-1)$$

A compressibilidade isotérmica relaciona a expansão dos fluidos no reservatório à diminuição da pressão. É um conceito clássico da termodinâmica, sendo utilizado nos cálculos da engenharia de reservatórios porque consideramos que, à medida que os fluidos são produzidos, o calor removido do reservatório por convecção é repostado pelas formações adjacentes, que agem como fontes infinitas de calor mantendo a temperatura do reservatório constante. A compressibilidade isotérmica é definida como um número positivo, logo, sua equação possui um sinal negativo por convenção, pois a derivada do volume em relação à pressão é negativa.

Da mesma forma que o balanço de materiais, a simulação numérica de reservatórios também utiliza propriedades termodinâmicas. No caso dos simuladores

tipo *black oil* é necessário fornecer tabelas com uma ou várias das seguintes propriedades, além das já descritas:

$d \Rightarrow$  densidade. Para o gás, é calculada como a relação entre o seu peso molecular e o do ar (adimensional),

$E_g \Rightarrow$  fator de expansão do gás: é o inverso do fator volume de formação do gás (volume padrão de gás/volume de gás livre no reservatório),

$P_{sat} \Rightarrow$  pressão de saturação: é a pressão em que coexistem duas fases (bolha ou orvalho),

$z \Rightarrow$  fator de compressibilidade: é o desvio do comportamento de gás ideal (adimensional),

$\mu \Rightarrow$  viscosidade: mede a resistência do fluido ao fluxo,

$\rho \Rightarrow$  massa específica.

Os simuladores de métodos térmicos de recuperação avançada de petróleo, como injeção de vapor e combustão *in situ* também necessitam de tabelas de propriedades termodinâmicas nos arquivos utilizados na simulação. Podemos classificar esses simuladores como pseudo-composicionais, pois nem consideram o óleo presente no reservatório como sendo formado por um único componente (caso do *black oil*) nem permitem que seja informada a composição detalhada do fluido (componente a componente) como os simuladores composicionais.

Essa classe de simuladores permite a definição de uma quantidade máxima de componentes distribuídos em uma ou mais fases presentes no meio poroso. Normalmente as fases são: água, óleo, gás não-condensável e componentes sólidos ou adsorvidos. As principais propriedades termodinâmicas que devem ser fornecidas a esse tipo de simulador são:

$C_p \Rightarrow$  capacidade calorífica a pressão constante,

$H \Rightarrow$  entalpia molar,

$K \Rightarrow$  coeficiente de distribuição: relaciona as frações molares de um determinado componente em duas fases distintas. Também é chamado de constante de equilíbrio (adimensional),

$P_c \Rightarrow$  pressão crítica,

$PM \Rightarrow$  peso molecular,

$T_c \Rightarrow$  temperatura crítica,

$U \Rightarrow$  energia interna molar,

$\bar{V} \Rightarrow$  volume molar parcial,

$\alpha_p \Rightarrow$  coeficiente de expansão térmica,

$\bar{\rho} \Rightarrow$  massa específica molar parcial.

Os simuladores térmicos também permitem a inclusão de reações químicas (processo de combustão, por exemplo). Nessas opções, devem ser incluídos nos arquivos os dados de entalpia e entropia de reação, constante cinética (também chamada de constante de equilíbrio), ordem da reação e coeficientes estequiométricos, entre outros.

Alguns métodos de recuperação avançada de petróleo, como a injeção de gases miscíveis ou dióxido de carbono nos reservatórios, induzem a ocorrência de complexos fenômenos de transferência de massa entre as diversas fases presentes no meio poroso. Esses processos dificilmente são modelados adequadamente se não forem levadas em consideração as composições dessas fases. Os simuladores

que utilizam a composição das fases para os cálculos são chamados composicionais.

Nesses simuladores devem ser informadas as composições dos fluidos presentes e/ou injetados no reservatório. Além disso, como utilizam equações de estado para os cálculos de equilíbrio de fases, as seguintes propriedades físicas (ainda não descritas neste texto) dos componentes devem ser fornecidas:

$T_b \Rightarrow$  temperatura de ebulição normal,

$V_c \Rightarrow$  volume crítico,

$z_c \Rightarrow$  fator de compressibilidade crítico (adimensional),

$\omega \Rightarrow$  fator acêntrico.

Essa classe de simuladores também permite a consideração da difusão molecular dos componentes na fase gás. Nesse caso, também é necessário informar os coeficientes de difusão de cada componente.

### *1.3 - Obtenção de Dados PVT*

Uma vez conhecido o comportamento de fases dos fluidos comumente encontrados nos reservatórios de petróleo e as principais propriedades termodinâmicas necessárias à engenharia de reservatórios, serão apresentadas as formas de aquisição desses dados.

A operação de coleta dos fluidos para análise PVT em laboratório é chamada de amostragem. Há dois tipos de amostragem PVT: de fundo e de superfície. Como

o próprio nome indica, na amostragem de fundo o amostrador é descido no poço (em fluxo ou fechado) para coleta da amostra. O objetivo desse tipo de amostragem é obter uma amostra monofásica do fluido do reservatório. Na amostragem de superfície são coletadas amostras de óleo e gás no separador de teste, as quais são posteriormente recombinadas em laboratório.

Independente do tipo de amostragem, o ideal é que a coleta dos fluidos ocorra antes do início da produção comercial do reservatório, nos poços exploratórios, ou no máximo nos estágios iniciais da produção do campo. Esse ponto é importante porque a simulação de reservatórios e o projeto das facilidades de produção dependem desses dados. Além disso, a produção da jazida pode provocar a mudança da fase do fluido do reservatório.

Após a coleta da amostra, os experimentos normalmente executados pelos laboratórios para o estudo PVT de uma amostra de fluido originária de um reservatório de óleo são os seguintes:

- Recombinação (no caso de amostragem de superfície) e determinação da composição global do fluido em condições de reservatório,
- Relação Pressão-Volume (ou expansão *flash*): expansão do fluido, mantendo a composição constante, desde pressões elevadas (acima da pressão de bolha) até pressões bem abaixo da pressão de saturação. Neste experimento determina-se o volume relativo (volume total/volume na pressão de bolha) e a pressão de saturação da amostra na temperatura de reservatório,
- Liberação Diferencial : estudo, na temperatura de reservatório, da depleção do fluido por redução da pressão com a retirada de todo gás liberado em cada passo do processo. Desse ensaio são determinados, através de balanço de materiais, volumétricos e cálculos diretos, os valores das seguintes propriedades: fator volume formação do óleo, fator volume formação do gás, razão de solubilidade, massa específica do fluido, densidade do gás liberado, fator de compressibilidade do gás liberado e composição molar do gás liberado em cada passo da liberação,

- Viscosidade do Fluido: determinação da viscosidade, na temperatura de reservatório a diversas pressões, desde acima da pressão de bolha até a pressão atmosférica,

- Teste de Separação: é a simulação, no laboratório, do processo de separação no campo. Consiste de uma série de expansões *flash* de amostras de fluido através de várias condições de separador(es) e tanque. Nesse ensaio são determinados o fator volume de formação do óleo, a razão de solubilidade e o API do óleo em cada uma das condições de separação analisadas.

No caso de reservatórios de óleo quase crítico (volátil), a análise PVT conduzida no laboratório deve ser mais detalhada no que diz respeito à composição das fases formadas em cada passo de pressão. Isso é importante porque o gás liberado no reservatório imediatamente abaixo da pressão de bolha é um gás condensado rico, ou seja, as frações intermediárias se condensam com a diminuição da pressão.

Quando o fluido presente no reservatório for um gás de condensação retrógrada, a análise PVT é um pouco diferente da convencional e deve se constituir dos seguintes ensaios:

- Composição global do fluido do reservatório após análise da composição de cada fase e recombinação,

- Expansão a composição constante: nesse experimento devem ser medidos o ponto de orvalho retrógrado, a compressibilidade do fluido acima do ponto de orvalho e os volumes de gás e líquido abaixo do ponto de orvalho,

- Depleção Simulada: essa depleção consiste de uma série de expansões e deslocamentos a pressão constante do fluido do reservatório de tal maneira que o volume da célula permanece constante ao final de cada deslocamento. Esse procedimento também é conhecido como depleção a volume constante. A cada deslocamento com pressão constante, a composição e o volume do gás produzido são medidos. Além disso, o fator de desvio do gás produzido, o fator de desvio das

duas fases remanescentes na célula e o volume de líquido que permanece na célula também devem ser determinados a cada passo de pressão. Todos esses dados são então utilizados para o cálculo da recuperação de uma unidade de fluido do reservatório. Os resultados incluem composições e volumes produzidos em cada estágio de separação e no tanque durante a depleção do reservatório. Esses cálculos são feitos com a consideração que a fase condensada no reservatório não é móvel, uma aproximação válida para a grande maioria dos casos.

Por último, temos a análise PVT para gás. É a mais simples de todas. Basta carregar um cilindro com  $n$  moles de gás do reservatório e medir a variação do volume com a pressão, a temperatura constante. Além disso, deve-se analisar a composição do gás e medir o volume ocupado pelo mesmo número de moles nas condições padrão. Com esses valores é possível calcular o fator volume formação e fator de desvio do gás. Caso haja condensação de óleo nas condições padrão, deve-se converter o volume de óleo em volume de gás equivalente nas condições padrão.

As demais propriedades termodinâmicas citadas anteriormente (propriedades críticas, entalpia, etc.) são comumente utilizadas em métodos avançados de recuperação ou simulação composicional. Os valores dessas propriedades são normalmente tabelados ou calculados diretamente através da termodinâmica a partir de outras propriedades básicas conhecidas, sendo raros os casos em que são necessários experimentos em laboratório para a sua determinação.

Nos casos em que a obtenção de amostras representativas de fluidos do reservatório está comprometida (estágios avançados de depleção) ou quando os custos ou limitações operacionais impedem a coleta e análise de amostras para PVT, deve-se utilizar as análises de fluidos de características semelhantes (correlatos). Caso nem esses dados existam, devemos aplicar correlações publicadas na literatura para a estimativa das propriedades termodinâmicas do fluido.

Uma das correlações mais conhecidas e aplicadas para as propriedades do óleo é a correlação de Standing (Standing, 1947). Nesse trabalho foram

apresentadas equações para o cálculo da pressão de bolha e do fator volume de formação do óleo na pressão de bolha em função da temperatura do reservatório, razão gás-óleo, densidade do óleo e do gás em solução. Apesar da razoável quantidade de dados e da grande amplitude dos valores experimentais utilizados para gerar a equação, ela se mostra bastante ineficiente em diversos casos. Isso ocorre porque os efeitos da composição e caracterização (óleos parafínicos, asfáltênicos ou naftênicos) dos fluidos não são levados em consideração na determinação das propriedades.

Para a viscosidade temos a correlação de Beggs e Robinson (Beggs e Robinson, 1975). Eles analisaram os valores de viscosidade de 2533 amostras.

Mais recentemente, Ghetto *et al.* (1994) apresentaram uma revisão das principais correlações empíricas publicadas na literatura para o cálculo da pressão de bolha, fator volume de formação do óleo na saturação, compressibilidade isotérmica, viscosidade do óleo morto, saturado e sub-saturado. Os autores compararam os resultados das previsões através das correlações com os dados experimentais das análises de 195 amostras de óleo de campos produzidos pela Agip na Bacia do Mediterrâneo, África, Golfo Pérsico e Mar do Norte.

As amostras de óleo foram divididas em classes de acordo com o API. Eles utilizaram a forma da equação que apresentou os melhores resultados, tanto na classe de óleo como para a totalidade das amostras, e correlacionaram os dados para obter novas constantes para as equações com o objetivo de aplicar não apenas nos campos da Agip, mas na indústria de petróleo em geral. Além disso, apresentaram as primeiras correlações para previsão das propriedades de óleo superpesado (com exceção da viscosidade), com API menor que 10.

A viscosidade do gás não é medida normalmente nos ensaios PVT em laboratório nem calculada através de equações de estado. Nesse caso devemos utilizar correlações, como por exemplo os gráficos apresentados em Katz *et al.* (1959), que relacionam a viscosidade de gases naturais com a temperatura, pressão e densidade.



Por último, dificilmente teremos análises de laboratório das propriedades termodinâmicas da água da formação que interessam à engenharia de reservatórios. Nesse caso é necessário obter esses valores através de gráficos e dados tabelados.

A viscosidade e densidade da água pura em função da temperatura e pressão é facilmente encontrada na literatura (Perry *et al.*, 1984). A correção dos valores em função da salinidade, bem como os gráficos de onde podem ser obtidos os valores da compressibilidade e fator volume de formação em função da temperatura, pressão, presença de gás natural em solução e salinidade estão disponíveis em publicações dirigidas à engenharia de petróleo (Frick, 1962, Timmerman, 1982).

#### *1.4 - Revisão da Termodinâmica Clássica*

O objeto de um experimento termodinâmico é chamado de sistema, e refere-se a uma região bem definida em termos de coordenadas espaciais. A superfície que envolve o sistema é conhecida como fronteira, e a região do espaço externa ao sistema é o ambiente ou redondezas.

Propriedades primitivas são aquelas que podem ser determinadas ou medidas durante um experimento. Por outro lado, propriedades derivadas são aquelas que, existindo apenas para estados de equilíbrio estáveis, também podem ser utilizadas para definir um sistema, mas não podem ser medidas por nenhum método. Uma vez que as propriedades derivadas são funções de estado, e também que qualquer estado de equilíbrio estável de sistemas simples pode ser caracterizado pelos valores de duas propriedades independentemente variáveis mais as massas, toda propriedade derivada pode ser expressa matematicamente como uma função de duas outras propriedades independentemente variáveis, sejam elas primitivas ou derivadas (Modell e Reid, 1983).

As variáveis que expressam a intensidade do sistema são de ordem zero em massa e são chamadas de propriedades intensivas. Por outro lado, aquelas relacionadas à extensão do sistema são de primeira ordem em relação à massa e conhecidas como propriedades extensivas.

A primeira lei da termodinâmica para sistemas abertos é dada por:

$$d\underline{U} = T d\underline{S} - P d\underline{V} + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.4-1)$$

Da expressão acima, temos as seguintes relações:

$$\left( \frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{S}} \right)_{\underline{V}, N} = T \quad (1.4-2)$$

$$\left( \frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{V}} \right)_{\underline{S}, N} = -P \quad (1.4-3)$$

$$\left( \frac{\partial \underline{U}}{\partial N_i} \right)_{\underline{S}, \underline{V}, N_{j \neq i}} = \mu_i \quad (1.4-4)$$

Utilizando as transformações de Legendre, é possível obter diferentes representações da Equação Fundamental. A energia livre de Gibbs é dada por:

$$\underline{G} \equiv \underline{U} - T \underline{S} - (-P \underline{V}) \quad (1.4-5)$$

ou, em sua forma diferencial:

$$d\underline{G} = -\underline{S} dT + \underline{V} dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (1.4-6)$$

A energia livre de Helmholtz é expressa através de:

$$d\underline{A} = -\underline{S} dT - P d\underline{V} + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (1.4-7)$$

O estado de equilíbrio de um sistema é chamado de estável caso perturbações não alterem as condições do sistema, ou seja, ele retorna à condição original. Ele é considerado meta-estável caso retorne ao estado original quando submetido a pequenas perturbações, porém perturbações maiores podem levá-lo a uma nova condição de equilíbrio onde sua energia é menor.

É sabido que, para qualquer sistema isolado, a variação de entropia em qualquer processo adiabático é não negativa. O equivalente matemático ao princípio de entropia máxima é:

$$\Delta \underline{S} < 0 \quad (1.4-8)$$

Se  $\underline{S}$  for uma função suave da variável que introduz a perturbação, a condição necessária e suficiente para um ponto de máximo é:

$$\delta \underline{S} = 0 \quad (1.4-9)$$

e

$$\delta^m \underline{S} < 0 \quad (1.4-10)$$

onde  $\delta \underline{S}$  é a variação de primeira ordem de  $\underline{S}$  e  $\delta^m \underline{S}$  é a variação de menor ordem de  $\underline{S}$  não nula. A equação (1.4-9) é o critério de equilíbrio e a equação (1.4-10) é o critério de estabilidade na representação da entropia.

A principal utilidade dos conceitos apresentados acima na engenharia de reservatórios é sua aplicação no equilíbrio de fases. Um sistema com mais de uma fase pode ser considerado como composto de várias fases simples separadas por membranas móveis, diatérmicas e permeáveis a todos os componentes. É possível, então, deduzir a condição de equilíbrio para um sistema constituído de  $\pi$  fases e  $n$  componentes:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (1.4-11)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (1.4-12)$$

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(\pi)} \quad (1.4-13)$$

As igualdades de pressão, temperatura e potencial químico entre todas as fases são válidas para todos os sistemas simples multifásicos, ou seja, aqueles que não estão sob efeito de forças externas e sem barreiras internas que impeçam interações de calor, trabalho ou de massa. Dessa forma, para o cálculo do equilíbrio, é necessário determinar os potenciais químicos de cada componente em cada fase.

Entretanto, há três obstáculos para os cálculos desses potenciais. Primeiro, o valor numérico de qualquer potencial químico somente pode ser determinado a partir de uma constante arbitrária, relacionada à entropia de referência. Segundo, o potencial químico torna-se infinito (negativamente) quando a pressão do sistema aproxima-se de zero. Por último, o potencial químico de um componente em uma mistura também tende para infinito (negativamente) quando a concentração desse componente se aproxima de zero.

Em função dessas limitações surge o conceito de fugacidade, uma função bem comportada a baixas pressões e/ou a baixas concentrações:

$$\bar{G}_i = \mu_i = RT \ln f_i \quad (1.4-14)$$

onde  $f_i$  representa a fugacidade de um componente em uma mistura, função da temperatura, pressão e composição.

Com a função de partida da energia livre de Helmholtz, em conjunto com a sua relação com o potencial químico e a definição de fugacidade apresentada acima, é possível chegar a uma expressão para a determinação do coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \left( \frac{f_i}{y_i P} \right) = - \int_{\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - RT \ln(z) \quad (1.4-15)$$

Para os casos de equilíbrio líquido-líquido, normalmente é necessário trabalhar com uma abordagem alternativa, através de coeficientes de atividade. A atividade de um componente em uma mistura é definida como a diferença entre a energia de Gibbs parcial molar no estado real e num estado de referência. Considerando o estado de referência como o componente puro a mesma temperatura, pressão e estado de agregação da mistura, temos:

$$RT \ln a_i = \bar{G}_i - G_i \quad (1.4-16)$$

Para uma solução ideal, a atividade é igual à fração molar do componente na mistura. Definimos então o coeficiente de atividade como a relação entre a atividade do componente na solução real e na solução ideal:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (1.4-17)$$

### 1.5 - Modelagem Numérica

Conforme pode ser observado a partir do que já foi exposto, a obtenção de valores numéricos das propriedades termodinâmicas e o cálculo do equilíbrio de fases necessitam de relações entre algumas propriedades básicas,  $P$ - $V$ - $T$ - $N$ . As relações normalmente utilizadas para esses cálculos são as chamadas equações de estado.

A equação de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) é a equação de estado cúbica mais conhecida e utilizada na indústria do petróleo. Além dela, a equação de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) também apresenta boa aceitação, especialmente na indústria química.

Uma equação de estado cúbica tem a seguinte forma geral:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+\delta_1 b)(V+\delta_2 b)} \quad (1.5-1)$$

onde

$$2\delta_1 = (1+c) - \sqrt{(1+c)^2 + 4c} \quad (1.5-2)$$

$$\delta_1 \delta_2 = -c \quad (1.5-3)$$

Para componentes puros, os parâmetros  $a$  e  $b$  são expressos em função das propriedades críticas e do fator acêntrico:

$$\sqrt{a} = \sqrt{a_c} \alpha \quad (1.5-4)$$

$$\sqrt{a_c} = \frac{\sqrt{\Omega_a} (RT_c)}{\sqrt{P_c}} \quad (1.5-5)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad (1.5-6)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad (1.5-7)$$

Definindo

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (1.5-8)$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.5-9)$$

o fator de compressibilidade  $z = \frac{PV}{RT}$  pode ser expresso por:

$$z^3 - z^2(1 - cB) + z[A - B(1 + c) - B^2(1 + 2c)] - [AB - c(B^3 - B^2)] \quad (1.5-10)$$

Para misturas, os parâmetros  $a$  e  $b$  são definidos através das seguintes regras:

$$a = \sum_i x_i S_i \quad (1.5-11)$$

$$S_i = \sqrt{a_i} \sum_j x_j (1 - d_{ij}) \sqrt{a_j} \quad (1.5-12)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (1.5-13)$$

onde  $d_{ij}$  é um coeficiente de interação binária determinado empiricamente.

A partir da definição apresentada anteriormente, chegamos à expressão do coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{1}{\delta_2 - \delta_1} \frac{A}{B} \left( \frac{2S_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{z + \delta_2 B}{z + \delta_1 B} \right) \quad (1.5-14)$$

As equações acima necessitam do conhecimento de  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  e  $\kappa$ . Os parâmetros  $\Omega_a$  e  $\Omega_b$  são obtidos da condição crítica. No ponto crítico, o fator de

compressibilidade terá três raízes reais idênticas (Martin, 1979). O valor de  $\kappa$  é obtido através de correlações empíricas, normalmente a partir de dados de pressão de vapor. Por exemplo, para a equação de Peng-Robinson, ele é calculado através de:

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (1.5-15)$$

A limitação da aplicação das equações de estado nos cálculos do equilíbrio de fases reside no cálculo da fugacidade. A expressão que determina a fugacidade integra uma derivada da equação de estado de um volume molar infinito (condição de gás ideal) até o volume molar na temperatura e pressão do sistema. Dificilmente encontraremos uma equação de estado válida em toda essa faixa de temperatura e pressão para qualquer espécie química ou mistura. Além disso, as equações de estado cúbicas normalmente utilizadas nos cálculos termodinâmicos são bastante falhas na capacidade de previsão dos volumes molares da fase líquida.

As equações de estados cúbicas também apresentam baixa precisão nos cálculos de equilíbrio *L-L-V* (líquido-líquido-vapor) quando uma das fases líquidas é composta predominantemente de água. Nesses casos é bastante comum utilizar a lei de Henry para modelar a fase aquosa e os modelos tradicionais (equações de estado) para os cálculos das duas outras fases.

Os fluidos encontrados nos reservatórios de petróleo consistem de misturas cujos componentes não são bem caracterizados. A análise química dessas misturas não pode ser representada unicamente por uma série de valores discretos de concentrações, como frações molares, mássicas ou volumétricas.

Normalmente as análises PVT reportam a composição do fluido até um determinado corte, como por exemplo  $C_{7+}$  ou  $C_{12+}$ , informando a densidade e o peso molecular médio dessa fração mais pesada. Para os cálculos termodinâmicos através das equações de estado já apresentadas, são necessárias as propriedades críticas e o fator acêntrico de todos os componentes.



Existem diversas correlações já publicadas na literatura (Kesler e Lee, 1976, Riazi e Daubert, 1980, Twu, 1984) que permitem estimar as propriedades críticas das frações pesadas de hidrocarbonetos a partir da densidade, peso molecular e temperatura normal de ebulição.

As informações necessárias para os cálculos termodinâmicos podem ser obtidas de três maneiras diferentes. A primeira delas, e mais imprecisa, é a utilização do corte como um único componente, calculando as propriedades críticas através de uma das correlações disponíveis.

Uma outra maneira é dividir a fração pesada em uma série de pseudo-componentes cujas propriedades são ajustadas para garantir que os resultados de laboratório sejam respeitados. A partir dessa divisão são calculadas as propriedades críticas para cada um dos pseudo-componentes.

O terceiro método consiste em utilizar uma função de distribuição para descrever a composição de uma mistura complexa, como o fluido de um reservatório de petróleo. É conhecido como método contínuo. Existem também modelos semi-contínuos, onde uma parte é tratada como discreta e outra (normalmente o corte) é considerada uma mistura contínua.

## *1.6 - Termodinâmica de Superfícies*

Muitas mudanças ocorrem nas superfícies de sólidos e líquidos, como por exemplo a condensação e a evaporação. Entretanto, a superfície de um líquido apresenta propriedades interessantes por si só, como a tensão superficial, e a sua forma afeta o comportamento dos líquidos. Essas propriedades variam se um soluto está presente, particularmente se esse soluto é um agente que interage na superfície (Atkins, 1994)

A relação que governa a adsorção em uma superfície sólida de um soluto presente em um líquido é conhecida como isoterma de adsorção. O modelo mais simples baseia-se em três pressupostos:

1. monocamada,
2. todos os sítios disponíveis são equivalentes e a superfície é uniforme,
3. a probabilidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos.

Essa relação é conhecida como isoterma de Langmuir e tem a seguinte forma matemática:

$$a_i = \frac{\Gamma_i c_i}{1 + \sum_j \Gamma_j c_j} \quad (1.6-1)$$

Na expressão acima  $a_i$  é a concentração adsorvida do componente  $i$  e  $c_i$  é a concentração de  $i$  em solução. Nos casos em que é válida a aproximação da diluição infinita para todos os componentes e os valores das constantes  $\Gamma_i$  (função da temperatura) não são elevados, a equação (1.6-1) pode ser simplificada para:

$$a_i = \Gamma_i c_i \quad (1.6-2)$$

uma forma semelhante à Lei de Henry para o equilíbrio líquido-líquido. É importante ressaltar que, diferentemente do que acontece em (1.6-1), nesse caso a adsorção do componente  $i$  é função apenas da sua própria concentração no líquido.

## Capítulo 2 - Equações Diferenciais Parciais de Primeira Ordem

Uma equação diferencial parcial de primeira ordem é uma equação do tipo hiperbólica associada à propagação de sinais a velocidades finitas. A idéia fundamental associada a equações hiperbólicas é a noção de uma característica, uma curva na dimensão tempo-espaço (ou uma hipersuperfície em dimensões maiores) ao longo das quais esses sinais se propagam (Logan, 1994). Nesse capítulo apresentaremos inicialmente uma breve revisão dos métodos de resolução de equações diferenciais parciais de primeira ordem. Em seguida será apresentada uma aplicação dessa técnica na engenharia de petróleo: a equação de Buckley-Leverett (Buckley e Leverett, 1942), que descreve o deslocamento imiscível de óleo por água. As soluções de sistemas de equações diferenciais parciais são demonstradas no item seguinte. Logo após veremos a solução do problema de injeção de uma solução aquosa contendo um polímero em meios porosos, um sistema de duas equações parciais diferenciais hiperbólicas.

### 2.1 - Equações Diferenciais Parciais Lineares de Primeira Ordem

Inicialmente, vamos considerar o problema de valor inicial para a equação de advecção:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c \frac{\partial u}{\partial x} = 0, x \in R, t > 0 \quad (2.1-1)$$

$$u(x,0)=u_0(x), x \in R \quad (2.1-2)$$

Se  $u=u(x,t)$  é uma função de duas variáveis e  $x=x(t)$  define uma curva suave  $C$  no plano  $x-t$ , a derivada total de  $u$  ao longo da curva  $C$  é dada, de acordo com a regra da cadeia, por:

$$\frac{du(x(t),t)}{dt} = \frac{\partial u(x(t),t)}{\partial t} + \frac{\partial u(x(t),t)}{\partial x} \frac{dx}{dt} \quad (2.1-3)$$

A expressão acima define como  $u$  está variando ao longo de  $C$ . Comparando as expressões (2.1-1) e (2.1-3), temos:

$$\frac{du}{dt} = 0 \text{ ao longo das curvas definidas por } \frac{dx}{dt} = c$$

ou, de forma equivalente,

$$u = \text{constante em } x - ct = \xi$$

onde  $\xi$  é uma constante.

Conseqüentemente, a equação diferencial parcial é reduzida a uma equação diferencial ordinária, subseqüentemente integrada, ao longo da família de curvas  $x - ct = \xi$ , soluções de  $dx/dt = c$ . Se traçarmos uma dessas curvas no plano  $x-t$  passando por um ponto arbitrário  $(x,t)$ , essa curva interceptará o eixo  $x$  em  $(\xi,0)$ , sua velocidade é  $c$  e sua inclinação é  $-1/c$ .

A totalidade das curvas  $x - ct = \xi$  é chamada de conjunto de características do problema e um gráfico desse conjunto no plano  $x-t$  é conhecido como diagrama característico para o problema.

As curvas características, ou características, são curvas no plano ao longo das quais os sinais se propagam. Nesse caso, o sinal é o valor constante de  $u$  que é carregado ao longo das características.

Essa metodologia pode ser estendida para problemas mais complexos. Considerando o seguinte problema de valor inicial linear:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c(x,t) \frac{\partial u}{\partial x} = 0, x \in R, t > 0 \quad (2.1-4)$$

$$u(x,0) = u_0(x), x \in R \quad (2.1-5)$$

onde  $c=c(x,t)$  é uma função contínua conhecida. O lado esquerdo de (2.1.4) é uma derivada total ao longo de curvas no plano  $x$ - $t$  definida pela equação diferencial

$$\frac{dx}{dt} = c(x,t) \quad (2.1-6)$$

Ao longo dessas curvas:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + c(x,t) \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.1-7)$$

ou, em outras palavras,  $u$  é constante. Dessa forma,

$$u = \text{constante em } \frac{dx}{dt} = c(x,t)$$

Novamente, a equação diferencial parcial foi reduzida a uma equação diferencial ordinária ao longo de uma família especial de curvas, as curvas características definidas por (2.1-6). A função  $c(x,t)$  define a velocidade dessas curvas características, que variam no plano  $x$ - $t$ .

## 2.2 - Equações Não Lineares

Considere o seguinte problema de valor inicial não-linear:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c(u) \frac{\partial u}{\partial x} = 0, x \in R, t > 0 \quad (2.2-1)$$

$$u(x, 0) = u_0(x), x \in R \quad (2.2-2)$$

onde  $c=c(u)$  é uma função suave conhecida de  $u$ . Além disso, assume-se que o sinal inicial  $u_0(x)$  também é suave. A equação (2.2-1) é a equação da conservação:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0, \text{ e } c(u) = \phi'(u)$$

sendo que  $\phi=\phi(u)$  é o fluxo. A não linearidade ocorre no termo convectivo  $c(u)\partial u/\partial x$ . Essa equação surge na modelagem de fenômenos não lineares quando efeitos dissipativos como viscosidade e difusão são desprezados.

Para analisar a equação (2.2-1) vamos primeiramente assumir que existe uma solução  $u=u(x,t)$  para  $t>0$ . Seguindo a mesma linha de raciocínio utilizada para equações lineares, podemos definir curvas características através da equação diferencial

$$\frac{dx}{dt} = c(u) \quad (2.2-3)$$

onde  $u=u(x,t)$ . Ao contrário da situação para as equações lineares, o lado direito da equação acima não é conhecido *a priori* porque a solução ainda não foi determinada. De qualquer forma, ao longo das curvas definidas por (2.2-3) a equação diferencial parcial (2.2-1) se torna:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c(u) \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} \frac{dx}{dt} = \frac{du}{dt} = 0$$

ou  $u = \text{constante}$ . Além disso, é possível observar que as curvas características definidas por (2.2-3) são linhas retas, pois

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d(dx/dt)}{dt} = \frac{d(c(u))}{dt} = \frac{dc}{du} \frac{du}{dt} = 0$$

Assim, se traçarmos uma característica unindo um ponto arbitrário  $(x, t)$  no plano  $x-t$  a um ponto  $(\xi, 0)$  no eixo  $x$  temos que a equação dessa característica é dada por:

$$x - \xi = c(u_0(\xi))t \quad (2.2-4)$$

e a sua velocidade (recíproca da inclinação) é  $dx/dt$  ou  $c(u(\xi, 0))$ , pois  $u$  é constante ao longo de toda a curva característica. Como  $u(x, t) = u(\xi, 0) = u_0(\xi)$ , se uma solução para o problema de valor inicial existe para  $t > 0$ , então necessariamente ela deve ser dada por

$$u(x, t) = u_0(\xi) \quad (2.2-5)$$

e  $\xi = \xi(x, t)$  é dado implicitamente por (2.2-4). Essa solução existirá somente se as funções  $c(u)$  e  $u_0(x)$  forem ambas não decrescentes ou ambas não crescentes em  $\mathbb{R}$ .

### 2.3 - Equações Quasilineares

Nessa seção será apresentada de forma resumida a solução para a equação diferencial parcial não-linear com a seguinte forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c(x, t, u) \frac{\partial u}{\partial x} = f(x, t, u), x \in R, t > 0 \quad (2.3-1)$$

onde  $c$  e  $f$  são funções contínuas. Tais equações são chamadas quasilineares por causa da forma com que a não-linearidade ocorre, ou seja, a equação é linear nas suas derivadas e a não-linearidade surge na multiplicação por coeficientes que dependem de  $u$ . Acrescentando a (2.3-1) a condição inicial:

$$u(x, 0) = u_0(x), x \in R \quad (2.3-2)$$

em que  $u_0(x)$  é continuamente diferenciável em  $R$ .

Novamente, seja  $u = u(x, t)$  uma solução suave do sistema acima. Temos então que a equação diferencial parcial se reduz à seguinte equação diferencial ordinária:

$$\frac{du}{dt} = f(x, t, u) \quad (2.3-3)$$

em conjunto com a família de curvas (características) definidas por:

$$\frac{dx}{dt} = c(x, t, u) \quad (2.3.4)$$

Podemos considerar (2.3-3) e (2.3-4) como um sistema de duas equações diferenciais ordinárias (chamado de sistema característico) em  $u$  e  $x$ , que pode ser resolvido (a princípio, pelo menos) sujeito às condições iniciais

$$u = u_0(\xi), x = \xi \text{ em } t=0$$

a fim de obter a solução. Também aqui  $\xi$  é um número que parametriza as curvas características, indicando a interseção das curvas com o eixo  $x$ .



## 2.4 - Propagação de Singularidades

Nos itens anteriores foi considerado que os dados iniciais e de contorno eram determinados por funções suaves. Podem ocorrer casos em que os dados iniciais e de contorno são contínuos mas existem descontinuidades nas derivadas. A questão que surge é como as descontinuidades na fronteira da região se propagam.

As características carregam os dados da fronteira para o interior da região de solução. Dessa forma, variações abruptas nas derivadas na fronteira produzem variações abruptas correspondentes na região. De forma resumida, pode-se afirmar que as descontinuidades nas derivadas se propagam ao longo das características.

## 2.5 - Soluções Fracas de Equações Hiperbólicas

Até o momento, foram apresentadas apenas soluções suaves de equações diferenciais parciais de primeira ordem, ou seja, aquelas que possuem primeiras derivadas parciais contínuas, de forma que, se necessário, podemos calcular essas derivadas e substituí-las na equação para verificar se a solução está correta. Essas soluções suaves são chamadas de clássicas ou genuínas. Vamos generalizar a noção de solução e admitir soluções descontínuas. Esse tipo de solução é denominada fraca.

Seja o seguinte problema de valor inicial, definido através de dois valores constantes e diferentes de  $u$  conectados por uma descontinuidade em  $x=0$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = 0, x \in R, t > 0 \quad (2.5-1)$$

$$u(x, 0) = 1, \text{ se } x < 0 \text{ e } u(x, 0) = 0, \text{ se } x > 0 \quad (2.5-2)$$

Esse tipo de problema é conhecido como problema de Riemann. A partir da observação da equação acima, e com o método de solução já descrito, temos como solução  $du/dt=0$  ao longo de  $dx/dt=u$ , ou  $u$  é constante nas características com velocidade  $u$ . As características com origem no eixo  $x$  possuem velocidade zero (verticais) se  $x > 0$  e velocidade 1 se  $x < 0$ . Porém, quando  $t > 0$ , as características colidem e ocorre uma contradição pois  $u$  deve ser constante nas características. Ou seja, temos uma descontinuidade na origem.

Para obter uma restrição na solução através da descontinuidade utilizamos a lei da conservação na forma integral:

$$\frac{d}{dt} \int_a^b u(x, t) dx = \phi(a, t) - \phi(b, t) \quad (2.5-3)$$

onde  $u$  é a densidade e  $\phi$  é o fluxo.

Assumindo que  $x=s(t)$  é uma curva suave no plano  $x-t$  ao longo da qual  $u$  apresenta uma descontinuidade, ou seja,  $u$  é continuamente diferenciável para  $x > s(t)$  e  $x < s(t)$ , e também que  $u$  e suas derivadas possuem limites finitos quando  $x \rightarrow s(t)^-$  e  $x \rightarrow s(t)^+$ , e ainda escolhendo  $a < s(t)$  e  $b > s(t)$ , podemos reescrever a equação (2.5-3) da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \int_a^{s(t)} u(x, t) dx + \frac{d}{dt} \int_{s(t)}^b u(x, t) dx = \phi(a, t) - \phi(b, t) \quad (2.5-4)$$

Como os integrandos da expressão acima são suaves, podemos aplicar a regra de Leibnitz para derivar uma integral cujo integrando e limites dependem de um parâmetro (nesse caso, o tempo  $t$ ). Obtemos então:

$$\int_a^{s(t)} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} dx + \int_{s(t)}^b \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} dx + u(s^-,t) \frac{ds}{dt} - u(s^+,t) \frac{ds}{dt} = \phi(a,t) - \phi(b,t) \quad (2.5-5)$$

onde  $u(s^-,t)$  e  $u(s^+,t)$  são os limites de  $u(x,t)$  quando  $x \rightarrow s(t)^-$  e  $x \rightarrow s(t)^+$ , respectivamente, e  $ds/dt$  é a velocidade da descontinuidade  $x=s(t)$ . Tomando o limite da equação acima quando  $a \rightarrow s(t)^-$  e  $b \rightarrow s(t)^+$ , chegamos a:

$$-\frac{ds}{dt} [u] + [\phi(u)] = 0 \quad (2.5-6)$$

onde os colchetes indicam o salto da quantidade no seu interior através da descontinuidade. A equação (2.5-6) é denominada condição do salto, ou condição de Rankine-Hugoniot, e relaciona as condições à frente e atrás da descontinuidade à velocidade da própria descontinuidade. Nesse caso, a descontinuidade em  $u$  que se propaga ao longo da curva  $x=s(t)$  é chamada de onda de choque, e a curva  $x=s(t)$  é conhecida como o caminho de choque, ou, mais comumente, simplesmente choque. Sua derivada  $ds/dt$  é a velocidade do choque, e a magnitude do salto em  $u$  é conhecida como intensidade do choque.

## 2.6 - Exemplo: Solução da Equação de Buckley-Leverett

O caso do deslocamento imiscível de óleo por água em meios porosos foi resolvido pela primeira vez por Buckley e Leverett (1942). O fluxo isotérmico de óleo e água em duas fases imiscíveis e incompressíveis num meio poroso unidimensional é regido pela seguinte equação da conservação:

$$\phi \frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial f(s)}{\partial x} = 0 \quad (2.6-1)$$

onde  $s$  é a saturação de água e  $u$  é a velocidade total das fases. Na expressão acima,  $f(s)$  é o fluxo fracionário de água, calculado através de

$$f(s) = \frac{\frac{k_{rw}(s)}{\mu_w}}{\frac{k_{rw}(s)}{\mu_w} + \frac{k_{ro}(s)}{\mu_o}} \quad (2.6-2)$$

sendo  $k_r$  a permeabilidade relativa e  $\mu$  a viscosidade. Os índices  $w$  e  $o$  referem-se à água e ao óleo, respectivamente. Nesse modelo desprezamos os efeitos capilares e gravitacionais.

Nesse problema, buscamos soluções para  $s(x,t)$  sujeitas às seguintes condições inicial e de contorno:

$$\begin{aligned} s(x,0) &= s_R, \text{ para } x \geq 0 \\ s(0,t) &= s_L, \text{ para } t \geq 0 \end{aligned} \quad (2.6-3)$$

Introduzindo as variáveis adimensionais:

$$\begin{aligned} X &= \frac{x}{L} \\ T &= \frac{\int_0^t u(y) dy}{\phi L} \end{aligned} \quad (2.6-4)$$

onde  $L$  é o comprimento do meio poroso na direção  $x$ , chegamos à seguinte equação:

$$\frac{\partial s}{\partial T} + \frac{df(s)}{ds} \frac{\partial s}{\partial X} = 0 \quad (2.6-5)$$

Aplicando o método das características,  $s$  pode ser escrito como uma diferencial total com a seguinte forma:

$$ds(X(T), T) = \frac{\partial s}{\partial X} \frac{dX}{dT} + \frac{\partial s}{\partial T} \quad (2.6-6)$$

e, portanto,  $v_s = df/ds$ . Essa equação indica que a velocidade específica de uma saturação constante  $s$  é igual à derivada do fluxo fracionário nessa saturação. Uma vez que todas as saturações entre  $s_R$  e  $s_L$  estão inicialmente na origem do espaço  $X$ - $T$ , a posição de qualquer saturação entre esses dois valores a um dado  $T$  pode ser calculada através de:

$$X = \frac{df}{ds} T \quad (2.6-7)$$

A equação de Buckley-Leverett também pode apresentar problemas de descontinuidade, regiões onde saturações maiores viajam a velocidades superiores às das saturações menores. É necessária a introdução de choques, calculados através de:

$$\sigma = \frac{[f]}{[s]} = \frac{f(s^+) - f(s^-)}{s^+ - s^-} \quad (2.6-8)$$

conforme já demonstrado anteriormente, através da equação (2.5-6). Cabe ressaltar que nem toda descontinuidade que satisfaz a expressão acima é um choque.

## 2.7 - Sistemas de Equações Diferenciais Parciais Hiperbólicas

Muitos sistemas físicos envolvem diversas funções desconhecidas e requerem, usualmente, o mesmo número de equações diferenciais parciais para as equações governantes. Por exemplo, a descrição completa de um sistema em mecânica dos fluidos pode necessitar do conhecimento da massa específica, pressão, temperatura e da velocidade da partícula. Portanto, necessitamos de um

sistema de equações para descrever o fluxo. Em um sistema de equações hiperbólicas, a formulação básica para sua resolução reside na idéia de características, semelhante ao caso de uma única equação (Logan, 1994).

### 2.7.1 - Sistemas Hiperbólicos e Características

Conforme visto anteriormente, no caso de uma única equação diferencial parcial, buscávamos identificar famílias de curvas no plano  $x$ - $t$  ao longo das quais a equação se reduzia a uma equação diferencial ordinária. O que buscamos agora é determinar se tais curvas, ou direções, existem para um sistema de equações diferenciais parciais de primeira ordem.

Considere o sistema quasilinear de equações hiperbólicas escrito na forma vetorial (Bedrikovetsky, 1993):

$$\frac{\partial A(\bar{u})}{\partial t} + \frac{\partial B(\bar{u})}{\partial x} = 0 \quad (2.7.1-1)$$

Tomemos agora o diferencial da função vetor  $\bar{u}(x, t)$  ao longo de uma característica:

$$d\bar{u} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} dt + \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} dx \quad (2.7.1-2)$$

onde foi utilizada a seguinte representação dos vetores:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial t} \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial t} \end{bmatrix} \quad e \quad \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x} \\ \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial x} \end{bmatrix}$$

Derivando (2.7.1-1):

$$A'(\bar{u}) \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + B'(\bar{u}) \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} = 0 \quad (2.7.1-3)$$

As matrizes acima são dadas por:

$$A'(\bar{u}) = \left\| \frac{\partial a_i(\bar{u})}{\partial u_j} \right\| \quad e \quad B'(\bar{u}) = \left\| \frac{\partial b_i(\bar{u})}{\partial u_j} \right\| \quad (2.7.1-4)$$

As equações (2.7.1-2) e (2.7.1-3) formam um sistema de  $2n$  equações lineares nas  $2n$  derivadas parciais  $\partial u_i / \partial x$  e  $\partial u_i / \partial t$ :

$$\left\| \begin{array}{cc} A' & B' \\ I dt & I dx \end{array} \right\| \begin{bmatrix} \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} \\ \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ d\bar{u} \end{bmatrix} \quad (2.7.1-5)$$

Uma característica pode ser definida algebricamente da seguinte forma: a linha  $x(t)$  é uma característica se o determinante de (2.7.1-5) for igual a zero. Isto implica que a inclinação da característica é igual ao autovalor do par de matrizes  $A'$ ,  $B'$ :

$$\det \left\| B' - \frac{dx}{dt} A' \right\| = 0 \quad (2.7.1-6)$$

O sistema de equações (2.7.1-1) é dito hiperbólico se (2.7.1-6) tiver  $n$  autovalores reais:  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ . Considere os autovetores à direita e à esquerda  $\bar{l}^i$  e  $\bar{r}^i$  correspondentes a  $\lambda_i$ :

$$\bar{l}^i (B' - \lambda_i A') = (B' - \lambda_i A') \bar{r}^i = 0 \quad (2.7.1-7)$$

Suponha que uma solução  $\bar{u} = \bar{u}(x, t)$  foi construída. Então as  $n$  direções características são definidas em cada ponto  $(x, t)$  do seu domínio. As curvas integrais dessas direções, calculadas através das equações diferenciais

$$\frac{dx_i}{dt} = \lambda_i(\bar{u}(x_i, t)) \quad (2.7.1-8)$$

são chamadas de característica  $i$ . Na  $i$ -ésima característica temos:

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \lambda_i \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \quad (2.7.1-9)$$

É possível deduzir relações diferenciais nas características, satisfeitas pela função  $u$ . Multiplicando (2.7.1-3) à esquerda por  $\bar{l}^i$ , com o auxílio de (2.7.1-7) obtemos:

$$0 = \bar{l}^i \left( A'(\bar{u}) \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + B'(\bar{u}) \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \right) = \bar{l}^i A'(\bar{u}) \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \lambda_i \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \right) \quad (2.7.1-10)$$

As relações podem então ser calculadas com o auxílio de (2.7.1-9). Elas são:

$$\bar{l}^i A'(\bar{u}) \frac{d\bar{u}}{dt} = 0, i=1, 2, \dots, n \quad (2.7.1-11)$$

As relações nas características podem ser utilizadas para construir um algoritmo para a solução do sistema (2.7.1-3) em sua região contínua. Suponha já determinada a solução  $\bar{u}(x, t)$  para todos os valores de  $x$  e  $t$  fixos. Para determinar uma solução no ponto  $(x, t + \delta t)$ , nós encontramos pontos  $(x_i, t)$  nos quais chegam características. Uma vez que  $\bar{u}(x_i, t)$  são conhecidos, as equações (2.7.1-1) constituem-se num sistema de  $n$  equações lineares nos  $n$  valores  $u_j(x, t + \delta t)$ , o que permite o cálculo da solução para o instante  $t + \delta t$ .



### 2.7.2 - Descontinuidades

Vamos agora considerar as condições em uma descontinuidade de uma solução fraca do sistema inicial. Cada linha da equação (2.7.1-1) é a lei da conservação de alguma quantidade física (massa, energia, etc.).

Utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente, é possível deduzir as equações de balanço na descontinuidade, ou condições de Rankine-Hugoniot:

$$D = \frac{ds}{dt} = \frac{B_i(\bar{u}^-) - B_i(\bar{u}^+)}{A_i(\bar{u}^-) - A_i(\bar{u}^+)} = \frac{[B_i(\bar{u})]}{[A_i(\bar{u})]}, i=1, \dots, n \quad (2.7.2-1)$$

onde  $A_i$  e  $B_i$  são os componentes de  $A$  e  $B$  respectivamente e  $\bar{u}^-$  e  $\bar{u}^+$  são os valores de  $u$  atrás e à frente da descontinuidade.

### 2.7.3 - Solução Auto-Similar

Seja o sistema (2.7.1-3) sujeito às seguintes condições inicial e de contorno:

$$u = u_L, \text{ para } x=0$$

$$u = u_R, \text{ para } t=0 \quad (2.7.3-1)$$

Esse sistema admite substituição auto-similar de variáveis  $\xi = x/t$ , tornando-se:

$$(B'(\bar{u}) - \xi A'(\bar{u})) \frac{d\bar{u}}{d\xi} = 0 \quad (2.7.3-2)$$

A partir do sistema acima vemos que  $\xi$  é um autovalor e  $d\bar{u}/d\xi$  é um autovetor à direita. Então, uma solução auto-similar pode conter  $n$  famílias de ondas centradas, definidas pelas equações:

$$\frac{d\vec{u}}{d\xi} = \alpha(\vec{u}) \vec{r}^i(\vec{u}), \xi = \lambda_i(\vec{u}), i=1, \dots, n \quad (2.7.3-3)$$

A introdução da variável  $\alpha$  reflete o fato de que os autovetores são definidos em relação a um multiplicador. Derivando ambos os lados da segunda equação em (2.7.3-3) com respeito a  $\xi$  e utilizando a primeira equação, é possível obter uma expressão para  $\alpha$ :

$$\alpha = \langle \nabla \lambda_i(\vec{u}), \vec{r}^i(\vec{u}) \rangle^{-1} \quad (2.7.3-4)$$

onde  $\langle , \rangle$  indica o produto escalar.

Existem  $n$  campos de direções características com respeito aos vetores  $\vec{r}^i(\vec{u}), i=1, \dots, n$  definidos no espaço de fase. Há  $n$  curvas integrais dessas direções a partir de cada ponto  $\vec{u}$ , correspondendo a  $n$  famílias de ondas centradas. O movimento ao longo dessas curvas só é possível na direção de valores de  $\xi$  crescentes e iguais aos autovalores correspondentes.

Além de ondas centradas e regiões de estados constantes, a solução também pode conter descontinuidades. O valor da variável auto-similar numa descontinuidade deve satisfazer a condição de Rankine-Hugoniot (2.7.2-1).

Portanto, uma solução auto-similar do sistema apresentado nessa seção, ou seja, um caminho  $u(\xi)$  unindo os pontos  $u_R$  e  $u_L$  consiste de segmentos de ondas centradas e choques. O valor de  $\xi$  ao longo de qualquer caminho aumenta monotonicamente de zero a infinito. Ele é igual ao autovalor ao longo da onda centrada correspondente e à velocidade do choque na descontinuidade.

## 2.8 - Exemplo: Injeção de Água Contendo Polímero

O balanço de massa para o caso de deslocamento unidimensional de óleo por água com polímeros (fluxo bifásico) em um meio poroso nos leva ao seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} \phi \frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial f(s, c)}{\partial x} &= 0 \\ \phi \frac{\partial (c s + a)}{\partial t} + u \frac{\partial (c f(s, c))}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8-1)$$

onde  $\phi$  é a porosidade,  $s$  é a saturação de água,  $c$  é a concentração do polímero na água,  $a$  é a concentração do polímero adsorvido,  $u$  é a velocidade do fluxo e  $f$  indica o fluxo fracionário da água, calculado através da relação entre mobilidade da água e mobilidade total. Nesse modelo estão sendo desconsiderados os efeitos capilares e difusivos.

Definindo as variáveis adimensionais:

$$X = \frac{x}{L} \quad e \quad T = \frac{\int_0^t u(y) dy}{\phi L} \quad (2.8-2)$$

onde  $L$  é um comprimento característico do meio poroso, chegamos ao seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial X} &= 0 \\ \frac{\partial (c s + a)}{\partial T} + \frac{\partial (c f)}{\partial X} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8-3)$$

Além das equações acima, é necessário uma relação de equilíbrio termodinâmico entre o soluto e a fase adsorvida. Neste exemplo, essa relação terá a forma da lei de Henry:

$$a = \Gamma c \quad (2.8-4)$$

Aplicando (2.8-4) em (2.8-3) chegamos ao sistema de equações final:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial X} &= 0 \\ \frac{\partial [c(s + \Gamma)]}{\partial T} + \frac{\partial (c f)}{\partial X} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8-5)$$

Aplicando a transformação auto-similar  $\xi = X/T$  no sistema acima chegamos ao seguinte par de equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned} \xi \frac{ds}{d\xi} &= \frac{df}{d\xi} \\ \left( \xi - \frac{f}{s + \Gamma} \right) \frac{dc}{d\xi} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8-6)$$

A partir da análise da segunda equação, podem ocorrer dois casos:

$$\frac{dc}{d\xi} = 0, \text{ ou seja, } c = \text{constante}$$

ou

$$\begin{aligned} \xi(s + \Gamma) &= f \\ \frac{d[\xi(s + \Gamma)]}{d\xi} &= \frac{df}{d\xi} \\ (s + \Gamma) + \xi \frac{ds}{d\xi} &= \frac{df}{d\xi} \\ (s + \Gamma) &= 0 \\ s &= -\Gamma \end{aligned}$$

o que é uma contradição. Portanto, só existe solução contínua se a concentração for constante.

Analisando as condições de Rankine-Hugoniot (descontinuidades), encontramos dois tipos de choques:

$$[c]=0 \Rightarrow D = \frac{[f]}{[s]}$$

$$[c] \neq 0 \Rightarrow D = \frac{f^+}{s^+ + \Gamma} = \frac{f^-}{s^- + \Gamma}$$

O primeiro choque é do tipo Buckley-Leverett, que une a condição inicial à curva de fluxo fracionário onde  $c = 0$  e o segundo é o choque de concentração, que une as duas curvas de fluxo fracionário através da reta com inclinação igual à velocidade do choque e cuja intersecção no eixo  $s$  se dá no ponto  $-\Gamma$ . O restante da solução é constituído de ondas de rarefação e estados constantes. É oportuno lembrar que nem toda descontinuidade que satisfaz as condições acima é um choque.

### Capítulo 3 - Modelagem Matemática de Métodos Químicos

A modelagem analítica do deslocamento de óleo por água contendo químicos tem sido intensivamente estudada desde a década de 60, baseada em métodos matemáticos desenvolvidos nos anos 40 e consolidados na década de 50. Os trabalhos pioneiros nessa área são os artigos de Fayers e Perrine (1959) e de Fayers (1962). O sistema hiperbólico  $2 \times 2$ , incluindo as condições de Rankine-Hugoniot no choque, foi analisado em Fayers e Perrine (1959). Nesse artigo também foi apresentada uma solução particular para o caso de injeção contínua de polímeros. O problema do deslocamento de óleo por água quente é bastante semelhante ao problema da injeção de água contendo polímeros. Em Fayers (1962) foram estudados os choques de temperatura, de saturação e as ondas de saturação, sendo avaliado também o comportamento das características, o que auxilia a resolver qualitativamente o problema da injeção de um banco de água quente deslocado por água em reservatórios de óleo.

Seguindo a linha dos artigos citados acima, foram publicados diversos trabalhos que analisavam o sistema de equações resultantes da modelagem do problema do deslocamento de óleo por água contendo polímeros, gás carbônico e surfactantes (Patton *et al.*, 1971, Claridge e Bondor, 1974, Entov e Polishchuk, 1975). Esses trabalhos capturam os efeitos da diminuição da viscosidade da água, da diminuição da viscosidade do óleo, da diminuição da tensão interfacial e da diminuição da saturação de óleo residual devido à injeção desses produtos em reservatórios. A modelagem dos efeitos da salinidade da água e da troca iônica dá origem a sistemas com mais de duas equações.

Os estudos mais detalhados do deslocamento de óleo por água contendo produtos químicos foram publicados em Entov (1981), Alishayeva *et al.* (1982), Bedrikovetsky e Lurie (1983), Entov (1987) e Barenblatt *et al.* (1991). Os efeitos da pressão capilar, difusão e não-equilíbrio termodinâmico na estrutura da solução do problema de Riemann foram estudados em Alishayeva e Entov (1983), Bedrikovetsky e Lurie (1983) e Barenblatt *et al.* (1991). A solução do tipo onda viajante foi obtida na vizinhança do choque de concentrações e baseado nisso foi formulada a generalização do critério de Oleinik (1957, 1959) para a estabilidade do choque.

Entov e Kerimov (1986) consideraram o deslocamento de óleo por um produto químico quando o fluxo fracionário não é monótono ao longo do caminho da solução. Nesse caso a solução do problema de Riemann depende da pressão capilar e da difusão, pois o problema hiperbólico não é auto-suficiente. Esse mesmo problema foi estudado por Walsh e Lake (1989). O fenômeno da dependência dos efeitos dissipativos na velocidade do choque não foi detectado.

Sistemas de equações hiperbólicas que apresentam curvas de rarefação e choques coincidentes, como é o caso do deslocamento de óleo por água contendo polímeros, foram analisados por Temple (1983). A estrutura das soluções assintóticas do problema da injeção de água com polímeros em reservatórios de petróleo sem os efeitos de adsorção foi apresentada por Isaacson e Temple (1990).

O problema do deslocamento de óleo por um banco de polímero seguido por água não é mais auto-similar, como o problema de Riemann, mas contém interações entre ondas. A solução analítica para o sistema 2x2 foi obtida por Bedrikovetsky (1982). Outros problemas não auto-similares, como o deslocamento de óleo por polímeros considerando não-equilíbrio termodinâmico foram solucionados em Bedrikovetsky *et al.* (1985) e Zazovsky (1985).

A formulação do problema do deslocamento de óleo por soluções multicomponentes foi feita pela primeira vez de forma clara por Helfferich (1981). Esse trabalho apresenta a formulação do problema de Riemann, mas não apresenta soluções. Soluções aproximadas de problemas semelhantes foram publicadas por

Lake e Helfferich (1978), Pope *et al.* (1978), Pope (1980), Hirasaki (1981) e Hirasaki (1982). A análise e solução dos problemas de Riemann e de Cauchy do sistema óleo/água contendo  $n$  polímeros, sem considerar os efeitos de adsorção, foi feita inicialmente por Isaacson e Temple (1986).

Problemas de Riemann para o deslocamento de óleo por um polímero a diferentes temperaturas, porém sem influência da temperatura na isoterma de adsorção, foram resolvidos em Braginskaya e Entov (1980) e em Braginskaya (1982). Entov e Zazovsky (1982) e Zazovsky (1983) apresentaram soluções para o problema de Riemann quando ocorrem interações entre componentes. Nesses dois artigos foi considerado um componente ativo e um neutro, um tipo bem específico e simples de interação. Também foi descoberto o fenômeno de soluções múltiplas do problema de Riemann, onde todos os choques das diferentes soluções são estáveis pelo critério de Lax (1957). O problema do deslocamento de óleo por bancos de dois químicos foi resolvido analiticamente somente quando não ocorrem interações entre os componentes (Bedrikovetsky, 1993).

O caso prático de injeção de polímeros deve considerar a presença de mais de um componente químico na água injetada. Nesse caso, o número de componentes pode chegar a 15.

Sistemas com um grande número de componentes foram analisados em Johansen e Winther (1988), Johansen e Winther (1989), Johansen *et al.* (1989) e Dahl *et al.* (1992). Nesses trabalhos foi investigado o problema de Riemann para injeção de diversos polímeros com efeitos de adsorção, sendo a solução do problema bifásico construída a partir da solução do problema monofásico conforme descrito em Rhee *et al.* (1970). A admissibilidade dos choques nesse tipo de problema foi avaliada por Tveito e Winther (1991) sem nenhuma conexão com um sistema físico real. O método apresentado nesses artigos aplica-se somente a problemas auto-similares. Foi desenvolvido um algoritmo para a solução de problemas de Riemann, sem verificar a unicidade e existência dessas soluções.

Um dos problemas mais importantes do deslocamento de óleo por soluções de químicos é a questão da compatibilidade entre as águas da formação e injetada.



Vários projetos de campo falharam devido à incompatibilidade entre essas águas. Diversas tecnologias foram testadas para tentar separar os componentes incompatíveis durante o deslocamento: injeção de água doce antes dos polímeros, seleção de sais para a água injetada ou para a água que contém os polímeros, etc. A abordagem existente na literatura atualmente não resolve o problema da interação entre bancos de diferentes componentes no meio poroso. A velocidade de propagação de cada componente depende da isoterma de adsorção que rege o equilíbrio sólido-líquido e não deveria depender das características do meio poroso. A técnica tradicional via sistema de deslocamento bifásico multicomponente não é capaz de descrever esse fenômeno.

A solução analítica do deslocamento de óleo por polímeros e bancos de polímeros contribuiu muito para o entendimento dos processos químicos de recuperação avançada de petróleo, além de auxiliar a interpretação dos dados obtidos em laboratório. Uma outra aplicação que também serve de estímulo para a pesquisa de soluções analíticas para sistemas de equações diferenciais parciais hiperbólicas é a simulação de reservatórios baseados nos conceitos de linhas de fluxo.

Neste capítulo, o sistema de equações que modela o deslocamento de óleo por água contendo produtos químicos que podem ser adsorvidos no meio poroso é discutido. A introdução de um potencial associado com uma lei de conservação e posterior mudança de variáveis independentes reduz a ordem do sistema. Esse sistema de equações inclui em seus parâmetros propriedades termodinâmicas e de transporte, enquanto que o sistema auxiliar (reduzido) apresenta apenas propriedades termodinâmicas.

As equações deduzidas para a projeção e levantamento da solução permitem a construção de soluções para o sistema de equações que modelam o fenômeno a partir das soluções do sistema auxiliar. No final do capítulo serão apresentadas diversas soluções para problemas auto-similares e não auto-similares.

### 3.1 - Modelo Físico-Matemático

Consideramos o deslocamento unidimensional de óleo por água contendo  $n$  componentes (polímeros, sais) em um reservatório de permeabilidade e porosidade constante. Inicialmente o reservatório está saturado com óleo e água.

O sistema contém duas fases incompressíveis (óleo e água). Há também  $n$  componentes, que podem ser adsorvidos pela rocha, dissolvidos na água em baixas concentrações. Desta forma, variações na concentração dos mesmos não altera a densidade da água. Em condições de equilíbrio termodinâmico, as concentrações dos componentes adsorvidos e dissolvidos são governadas por isotermas de adsorção com as seguintes propriedades:

$$\bar{a} = \bar{a}(\bar{c}), \bar{a} = (a_1, a_2, \dots, a_n), \bar{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (3.1-1)$$

As funções  $a_i(\bar{c})$  obedecem às seguintes condições:

$$\begin{aligned} a_i(c_1, \dots, c_{i-1}, 0, c_{i+1}, \dots, c_n) &= 0 \\ \frac{\partial a_i(\bar{c})}{\partial c_i} &> 0 \\ \frac{\partial a_i(\bar{c})}{\partial c_j} &< 0 \end{aligned} \quad (3.1-2)$$

Considerando válida a lei de Darcy para fluxo bifásico sem efeitos gravitacionais:

$$\begin{aligned} u_\pi &= -\frac{k k_{r\pi}(s, \bar{c})}{\mu_\pi(\bar{c})} \frac{\partial P_\pi}{\partial x}, \pi = o, w \\ 0 &< x < l \end{aligned} \quad (3.1-3)$$

A diferença entre as pressões nas fases óleo e água é chamada de pressão capilar:

$$P_o - P_w = \frac{\sigma \cos \theta}{\sqrt{k/\phi}} J(s, \bar{c}) \quad (3.1-4)$$

A conservação da massa das fases óleo e água são dadas por:

$$\frac{\partial \rho_w s}{\partial t} + \frac{\partial \rho_w u_w}{\partial x} = 0 \quad (3.1-5)$$

$$\frac{\partial \rho_o (1-s)}{\partial t} + \frac{\partial \rho_o u_o}{\partial x} = 0 \quad (3.1-6)$$

Cancelando nas equações acima as densidades devido à incompressibilidade das fases e somando (3.1-5) e (3.1-6) obtemos a conservação do fluxo total:

$$u = u_w + u_o = u(t) \quad (3.1-7)$$

Expressando  $P_w$  via  $P_o$  a partir de (3.1-4) e substituindo as expressões para as velocidades das fases (3.1-3) em (3.1-7), a equação para a conservação da água assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial f(s, \bar{c})}{\partial x} = -\varepsilon_c \frac{\partial}{\partial x} \left( k_{ro}(s, \bar{c}) f(s, \bar{c}) \frac{\partial J(s, \bar{c})}{\partial x} \right) \quad (3.1-8)$$

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma \cos \theta \sqrt{k \phi}}{\mu_o L u} \quad (3.1-9)$$

Definindo as seguintes variáveis adimensionais:

$$X = \frac{x}{L} \quad (3.1-10)$$

$$T = \frac{\int_0^t u(y) dy}{\phi L}$$

A função fluxo fracionário é calculada através de:

$$f = f(s, \bar{c}) = \left( 1 + \frac{k_{ro}(s, \bar{c}) \mu_w(\bar{c})}{\mu_o k_{rw}(s, \bar{c})} \right)^{-1} \quad (3.1-11)$$

e satisfaz as seguintes condições:

$$\begin{aligned} f'_s(s, \bar{c}) &> 0 \\ f(0, \bar{c}) &= 0, f(1, \bar{c}) = 1 \\ f'_c(s, \bar{c}) &< 0 \end{aligned} \quad (3.1-12)$$

Assume-se também que duas curvas de fluxo fracionário diferentes não se cruzam. Daí, existe uma concentração escalar  $\bar{c} = \bar{c}(\bar{c})$  tal que:

$$f(s, \bar{c}) = f(s, \bar{c}(\bar{c})) \quad (3.1-13)$$

Portanto, o conjunto completo de curvas de fluxo fracionário é monoparamétrico. A concentração  $\bar{c}$  será denominada concentração efetiva. Curvas típicas de fluxo fracionário são mostradas na Figura 1.

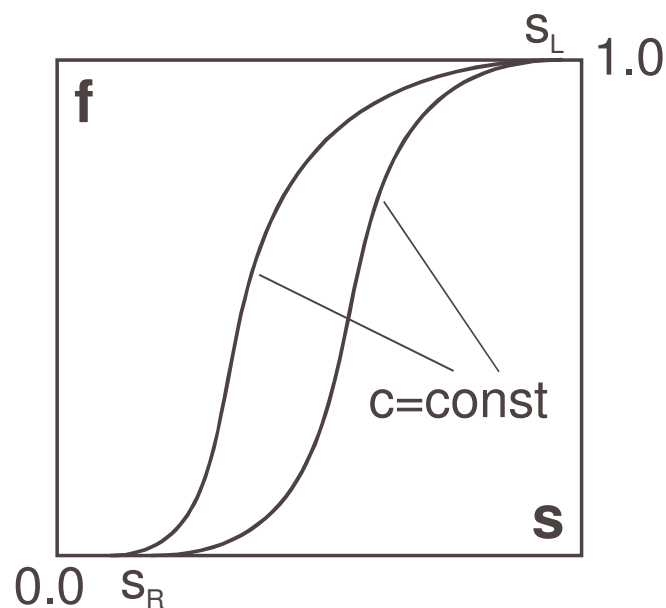


Figura 3.1-1: Função fluxo fracionário típica

Sob condições de não-equilíbrio, as concentrações adsorvidas de equilíbrio  $a_i$  e reais  $\tilde{a}_i$  são diferentes. A conservação de massa de cada componente levando em conta os efeitos de difusão e adsorção real é dada através da seguinte equação:

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} (c_i s + \tilde{a}_i) + \frac{\partial c_i u_w}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha_D u s \frac{\partial c_i}{\partial x} \right); i=1, 2, \dots, n \quad (3.1-14)$$

onde  $\alpha_D u$  é o coeficiente de dispersão em meios porosos.

Substituindo a expressão para a velocidade da água na equação acima e aplicando as definições das variáveis adimensionais, temos:

$$\frac{\partial (c_i s + \tilde{a}_i)}{\partial T} + \frac{\partial c_i f(s, \bar{c})}{\partial X} = -\varepsilon_c \frac{\partial}{\partial X} \left( c_i k_{ro}(s, \bar{c}) f(s, \bar{c}) \frac{\partial J(s)}{\partial x} \right) + \varepsilon_D \frac{\partial}{\partial X} \left( s \frac{\partial c_i}{\partial X} \right) \quad (3.1-15)$$

$$\varepsilon_D = \frac{\alpha_D}{L} \quad (3.1-16)$$

A equação cinética linear é utilizada para descrever a adsorção considerando efeitos de não-equilíbrio:

$$\varepsilon_i \frac{\partial \tilde{a}_i}{\partial T} = a_i(\bar{c}) - \tilde{a}_i \quad (3.1-17)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\tau u}{L} \quad (3.1-18)$$

Portanto, o sistema fechado de equações governantes inclui leis de conservação para o volume da fase aquosa (3.1-8), para a massa de cada componente (3.1-15) e n equações para a cinética de adsorção de cada componente. As incógnitas desse sistema de  $2n + 1$  equações são  $s$ ,  $\bar{c}$  e  $\tilde{a}$ .

Considerando a aproximação de grande escala, onde  $L$  é tão grande que

$$\varepsilon_c, \varepsilon_D, \varepsilon_t \ll 1$$

os parâmetros adimensionais  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_D$  e  $\varepsilon_t$  tendem para zero. Nessa situação, as concentrações de equilíbrio são idênticas às concentrações correntes, e o sistema parabólico pode ser descrito pelo seguinte conjunto de leis da conservação para o volume da fase aquosa e para as massas de cada um dos componentes:

$$\frac{\partial s}{\partial T} + \frac{\partial f(s, \vec{c})}{\partial X} = 0 \quad (3.1-19)$$

$$\frac{\partial (c_i s + a_i(\vec{c}))}{\partial T} + \frac{\partial c_i f(s, \vec{c})}{\partial X} = 0, i=1, \dots, n \quad (3.1-20)$$

O deslocamento de óleo por uma solução aquosa contendo polímeros com diferentes concentrações de sais na água injetada e na água da formação é descrito pelo seguinte problema de Riemann:

$$T=0: s(X) = \begin{cases} s_L, & X < 0 \\ s_R, & X > 0 \end{cases}, \vec{c}(X) = \begin{cases} \vec{c}_L, & X < 0 \\ \vec{c}_R, & X > 0 \end{cases} \quad (3.1-21)$$

### 3.2 - Separação dos Sistemas

A partir da equação (3.1-19), a seguinte função potencial é introduzida:

$$s = -\frac{\partial \Phi}{\partial X}, f = \frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad (3.2-1)$$

*Lema 1.* A função potencial  $\Phi(X, T)$  é uma função contínua de X e T.

Prova. Vamos escolher qualquer curva conectando os pontos (0,0) e (X,T) no plano X-T. A partir de (3.2-1) segue que a expressão para o potencial  $\Phi$  calculada através de:

$$\Phi(X, T) = \int_{0,0}^{X,T} f dT - s dX \quad (3.2-2)$$

é independente do caminho de integração, e assume-se que as funções  $s(X,T)$  e  $f(X,T)$  são tais que a integral (3.2-2) existe.

Ambas as funções  $s(X,T)$  e  $f(X,T)$  são limitadas. Portanto, a integral também é uma função contínua limitada.

O potencial definido por (3.2-2) é duplamente diferenciável em X e T para todo (X,T) não pertencente a uma trajetória de choque. Logo, a partir de (3.2-1), as derivadas parciais do potencial  $\Phi$  são descontínuas ao longo da trajetória de um choque.

Desse ponto em diante, a seguinte transformação de variáveis independentes será utilizada:

$$\Theta: (X, T) \rightarrow (X, \Phi) \quad (3.2-3)$$

O Jacobiano do mapeamento acima é igual a f, ou seja, é não negativo, preservando a orientação. Além disso, o mapeamento se degenera se e somente se  $f=0$  nos pontos.

*Lema 2.* Se  $s(X, T)$  e  $\bar{c}(X, T)$  são soluções de (3.1-19) e (3.1-20) e  $\Phi(X, T)$  é a função potencial (3.2-2), então a função  $\bar{c}(X, \Phi)$  obedece à seguinte lei da conservação:

$$\oint_{\partial\Omega} \bar{c} d\Phi - \bar{a} dX = 0 \quad (3.2-4)$$

onde  $\Omega$  é um domínio fechado  $\Omega \subset R^2$ .

Prova. Aplicando o Teorema de Green em (3.1-20):

$$\oint_{\partial\Omega} \bar{c} f dT - (\bar{c} s + \bar{a}) dX = 0 \quad (3.2-5)$$

e utilizando a definição do potencial, temos:

$$\oint_{\partial\Omega} \bar{c} f dT - (\bar{c} s + \bar{a}) dX = \oint_{\partial\Omega} \bar{c} (f dT - s dX) - \bar{a} dX = \oint_{\partial\Omega} \bar{c} d\Phi - \bar{a} dX = 0 \quad (3.2-6)$$

Em domínios onde a solução é uma função suave, a partir de (3.2-6) temos o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

$$\frac{\partial \bar{a}(\bar{c})}{\partial \Phi} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial X} = 0 \quad (3.2-7)$$

O sistema (3.2-7) é chamado de sistema auxiliar. É importante notar que o sistema (3.1-19), (3.1-20) contém tanto propriedades de transporte quanto funções termodinâmicas, enquanto que o sistema (3.2-7) é composto de funções termodinâmicas somente.

A partir de (3.2-6) temos as condições de Rankine-Hugoniot nas discontinuidades:

$$[\bar{a}(\bar{c})]V = [\bar{c}] \quad (3.2-8)$$

*Lema 3.* O problema de Cauchy para o sistema (3.1-19), (3.1-20):

$$T=0: s=s_0(X), \bar{c}=\bar{c}_0(X) \quad (3.2-9)$$

corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar (3.2-7):  $s_0(X)$  e  $\bar{c}_0(X)$  são definidos ao longo da curva  $\Phi=\Phi_0(X)$ :



$$\Phi = \Phi_0(X) = - \int_0^X s_0(X) dX : \bar{c} = \bar{c}_0(X) \quad (3.2-10)$$

As condições iniciais e a curva  $\Phi = \Phi_0(X)$  estão mostradas na Figura 3.2-1.

*Lema 4.* O problema de valor inicial e de contorno para o sistema (3.1-19), (3.1-20):

$$T=0, X>0: s=s_0(X), \bar{c}=\bar{c}_0(X) \quad (3.2-11)$$

$$X=0, T>0: f=f^0(T), \bar{c}=\bar{c}^0(T) \quad (3.2-12)$$

corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar (3.2-7):

$$\Phi = \Phi_0(X) = - \int_0^X s_0(X) dX, X>0: s=s_0(X), \bar{c}=\bar{c}_0(X) \quad (3.2-13)$$

$$X=0, \Phi(T) = \int_0^T f^0(T) dT : f=f^0(T), \bar{c}=\bar{c}^0(T) \quad (3.2-14)$$

As condições iniciais do sistema auxiliar são definidas ao longo da curva  $\Phi = \Phi_0(X)$ . As condições de contorno para o sistema auxiliar estão definidas ao longo do eixo X, cujo mapeamento é dado pela fórmula  $\Phi = \Phi(T)$ . As condições iniciais e de contorno para o sistema auxiliar podem ser vistas na Figura 3.2-2.

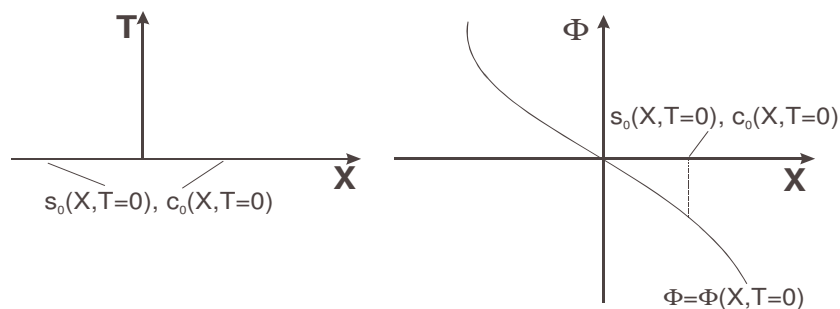


Figura 3.2-1: O problema de Cauchy nos espaços  $(X, T)$  e  $(X, \Phi)$

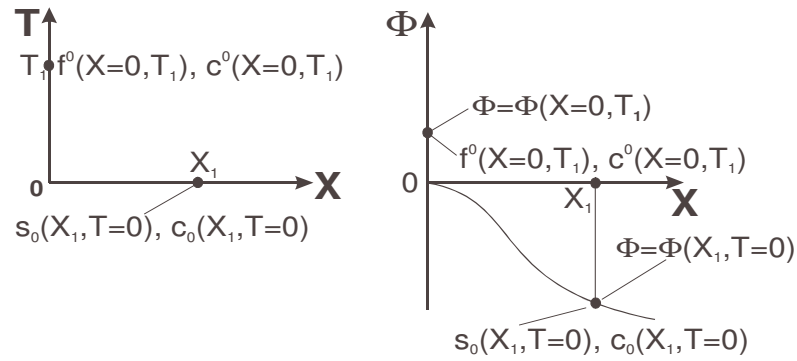


Figura 3.2-2: O problema de valor inicial e de contorno nos espaços  $(X, T)$  e  $(X, \Phi)$

### 3.3 - A Equação do Levantamento

Suponha que a solução do problema de Cauchy auxiliar  $\bar{c}(X, \Phi)$  seja conhecida. Substituindo  $s = s(X, \Phi(X, T))$  e  $\bar{c} = \bar{c}(X, \Phi(X, T))$  na lei da conservação (3.1-19) obtemos a equação do levantamento para a incógnita  $s = s(X, \Phi)$ :

$$f \frac{\partial s}{\partial \Phi} - s \frac{\partial f}{\partial \Phi} + \frac{\partial f}{\partial X} = 0 \quad (3.3-1)$$

O problema de Cauchy para a equação do levantamento segue diretamente de (3.2-10):

$$\Phi = \Phi_0(X) = - \int_0^X s_0(X) dX : s = s_0(X) \quad (3.3-2)$$

Vamos admitir agora que o problema acima também foi resolvido. Logo,  $s = s(X, \Phi)$  e  $\bar{c} = \bar{c}(X, \Phi)$  são funções conhecidas. A partir da definição da função potencial temos:

$$dT = \frac{1}{f} d\Phi + \frac{s}{f} dX \quad (3.3-3)$$

Ao longo da curva  $\Phi = \Phi_0(X)$ ,  $T=0$ . Integrando (3.3-3) em  $\Phi$ , é possível obter uma expressão para  $T = T(X, \Phi)$ :

$$T = \int_{\Phi_0(X)}^{\Phi} \frac{d\Phi}{f(s(X, \Phi), \bar{c}(X, \Phi))} \quad (3.3-4)$$

A inversão de (3.3-4) resulta em uma expressão para o potencial  $\Phi = \Phi(X, T)$ . A sua substituição na solução de  $s(X, \Phi)$  e  $\bar{c}(X, \Phi)$  nos dá as expressões finais para  $s(X, T)$  e  $\bar{c}(X, T)$ :

$$s(X, T) = s(X, \Phi(X, T)), \bar{c}(X, T) = \bar{c}(X, \Phi(X, T)) \quad (3.3-5)$$

Dessa forma, a mudança de variáveis independentes  $(X, T) \rightarrow (X, \Phi)$  divide o sistema (3.1-19), (3.1-20) no sistema auxiliar (3.2-7) mais a equação do levantamento (3.3-1).

### 3.4 - O Problema de Riemann

A solução do problema de Riemann para o sistema (3.1-19), (3.1-20) é auto-similar:

$$s = s(\xi), \bar{c} = \bar{c}(\xi), \xi = \frac{X}{T} \quad (3.4-1)$$

O problema de Riemann para (3.1-19), (3.1-20) corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar:

$$\eta = \frac{\Phi}{X} = -s_L : \vec{c} = \vec{c}_L, \eta = \frac{\Phi}{X} = -s_R : \vec{c} = \vec{c}_R \quad (3.4-2)$$

Essas curvas podem ser vistas na Figura 3.4-1.

A substituição da variável auto-similar  $\eta$  na equação do levantamento (3.3-1) a transforma na equação diferencial ordinária:

$$f \frac{ds}{d\eta} = (s + \eta) \frac{df}{d\eta} \quad (3.4-3)$$

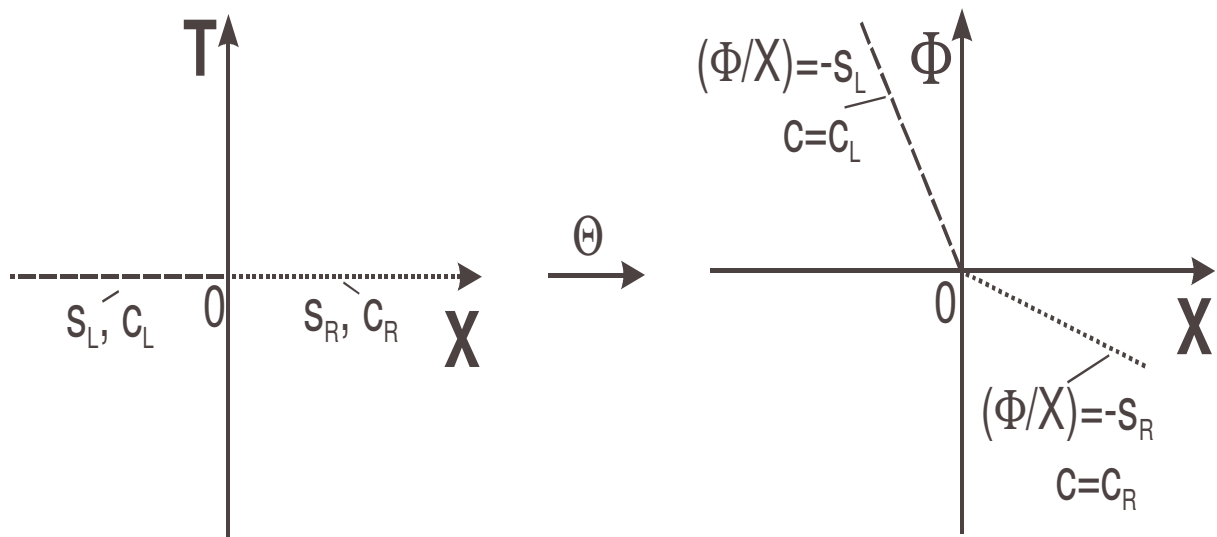


Figura 3.4-1: O problema de Riemann nos espaços  $(X, T)$  e  $(X, \Phi)$

Tomando  $s$  como variável independente, temos:

$$\frac{df}{ds} = \frac{f}{s + \eta} \quad (3.4-4)$$

O significado geométrico da equação acima encontra-se na Figura 3.4-2. A expressão acima cruza a abscissa no ponto  $(-\eta, 0)$ .

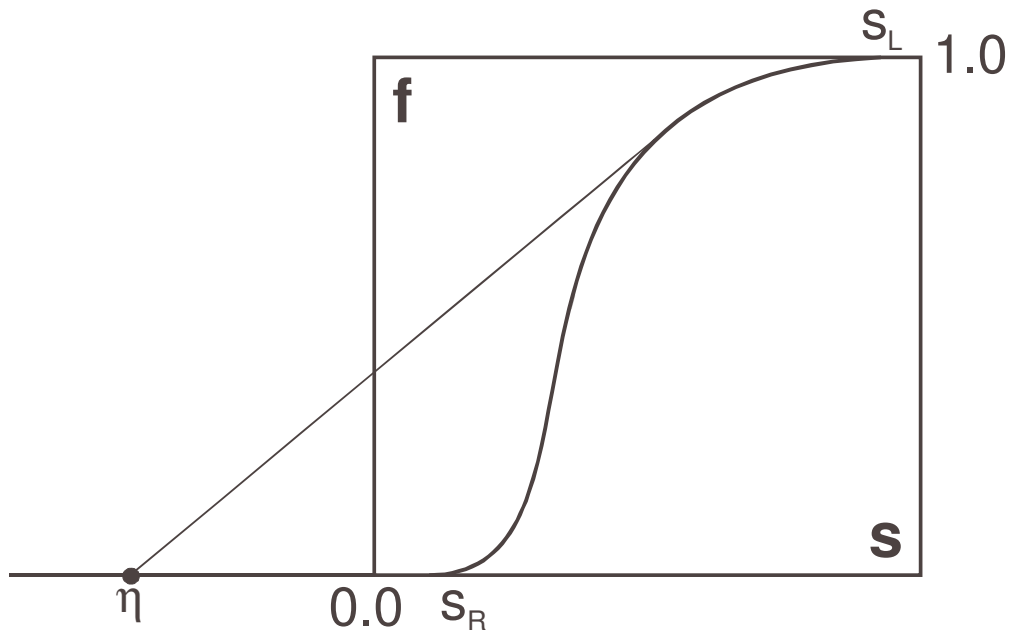


Figura 3.4-2: Significado geométrico de  $\eta$

A solução auto-similar é constante ao longo das retas  $X = \xi T$ , isto é, os valores  $s, \bar{c}$  se propagam com velocidade  $\xi$ . A solução do problema auxiliar  $\bar{c}$  é constante ao longo das retas  $\Phi = \eta X$ , ou seja, os valores  $\bar{c}$  se propagam com velocidade  $1/\eta$ .

Para o problema de Riemann, os dados iniciais se transformam nas seguintes condições de contorno para a equação do levantamento:

$$\eta = -s_L : s = s_L ; \eta = -s_R : s = s_R \quad (3.4-5)$$

O problema de valor inicial e de contorno com os seguintes dados constantes:

$$f_L(T) = f_L, \bar{c}_L(T) = \bar{c}_L ; s_R(X) = s_R, \bar{c}_R(X) = \bar{c}_R \quad (3.4-6)$$

corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar

$$\eta = -s_R : \bar{c} = \bar{c}_R, \eta \rightarrow +\infty : \bar{c} = \bar{c}_L \quad (3.4-7)$$

e às seguintes condições para a equação do levantamento:

$$\eta = -s_R : s = s_R ; \eta \rightarrow +\infty : f = f_L \quad (3.4-8)$$

O conjunto de curvas de fluxo fracionário  $f(s, \bar{c})$  é monoparamétrico -  $f(s, \bar{c})$ . Isso permite expressar a solução  $s(\xi), \bar{c}(\xi)$  graficamente no plano  $(s, f)$ :  $s = s(\xi), f = f(s(\xi), \bar{c}(\xi))$ . Deste ponto em diante, será chamado de caminho a trajetória  $(s(\xi), f(\xi))$ . O trecho do caminho onde ocorre a transição de  $\bar{c} = \bar{c}_L$  para  $\bar{c} = \bar{c}_R$  será chamado de c-transição.

### 3.5 - O Princípio da Projeção

Anteriormente foi demonstrado que a mudança de variáveis independentes  $(X, T) \rightarrow (X, \Phi)$  divide o sistema (3.1-19), (3.1-20) em um sistema auxiliar (3.2-7) e uma equação do levantamento (3.3-1). Nesta seção será mostrado que a projeção das características, ondas de rarefação e choques do sistema (3.1-19), (3.1-20) no espaço  $\bar{c}$  são características, ondas de rarefação e choques do sistema auxiliar (3.2-7).

#### 3.5.1 - Projeção das Velocidades Características

O sistema auxiliar (3.2-7) pode ser escrito na forma:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \Phi} + A^{-1} \frac{\partial \bar{c}}{\partial X} = 0 \quad (3.5.1-1)$$

onde  $A=A(\vec{c})$  é a matriz com os elementos  $a_{ij}=\frac{\partial a_i}{\partial c_j}$ . Suas velocidades características são denominadas  $\lambda_i, i=1,2,\dots,n$ .

Expandindo as derivadas em (3.1-20) e agrupando termos:

$$(A+s1_n)\frac{\partial \vec{c}}{\partial T}+f1_n\frac{\partial \vec{c}}{\partial X}=0 \quad (3.5.1-2)$$

onde  $1_n$  é uma matriz diagonal com  $n$  linhas e  $n$  colunas cujos elementos são iguais a um.

A multiplicação à esquerda de ambos os lados de (3.5.1-2) por  $(A+s1_n)^{-1}$  leva o sistema (3.1-19), (3.1-20) à seguinte forma evolucionária:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial T}+G(\vec{u})\frac{\partial \vec{u}}{\partial X}=0 \quad (3.5.1-3)$$

onde o vetor  $\vec{u}$  é composto pelos elementos  $(s,\vec{c})$  e a matriz  $G(\vec{u})$  é composta pelos seguintes elementos:

$$G(\vec{u})=\begin{vmatrix} f'_s & f'_c \\ 0 & (A+s1_n)^{-1}f \end{vmatrix} \quad (3.5.1-4)$$

Na matriz acima  $f'_c$  é um vetor cujos elementos são  $\partial f/\partial c_i$ .

Todos os elementos da primeira coluna da matriz  $G$  são iguais a zero, com exceção do primeiro. Desta forma,

$$\det\|G-\Lambda 1_{n+1}\|=(f'_s-\Lambda)\det\|(A+s1_n)^{-1}f-\Lambda 1_n\| \quad (3.5.1-5)$$

As  $n+1$  raízes do polinômio (3.5.1-5) são os autovalores  $\Lambda_0, \Lambda_1, \dots, \Lambda_i, \dots, \Lambda_n$  da matriz  $G$ . Portanto:

$$\Lambda_0 = \frac{\partial f}{\partial s}(s, \vec{c}) \quad (3.5.1-6)$$

Os autovetores à esquerda correspondentes aos autovalores  $\Lambda_i$  são calculados através da seguinte expressão:

$$\left( l_0^i, \vec{l}^i \right) \begin{pmatrix} f'_s - \Lambda_i & f'_c \\ 0 & (A + s1_n)^{-1} f - \Lambda_i 1_n \end{pmatrix} = 0 \quad (3.5.1-7)$$

onde  $\vec{l}^i = (l_1^i, l_2^i, \dots, l_n^i)$ .

A partir de (3.5.1-7) temos:

$$\vec{l}^i (A + s1_n)^{-1} f = \Lambda_i \vec{l}^i \quad (3.5.1-8)$$

Manipulando a equação acima é possível verificar que  $\vec{l}^i$  é o autovetor à esquerda da matriz A correspondente ao autovalor  $\lambda_i$ . Os autovalores dos dois sistemas se relacionam através da seguinte expressão:

$$\lambda_i(\vec{c}) = \frac{\Lambda_i}{f - \Lambda_i s} \quad (3.5.1-9)$$

ou, explicitando  $\Lambda_i$ :

$$\Lambda_i(s, \vec{c}) = \frac{f}{s + \frac{1}{\lambda_i(\vec{c})}} \quad (3.5.1-10)$$

A equação (3.5.1-9) mostra que uma característica  $i$  do sistema auxiliar no espaço  $(X, \Phi)$  é imagem de uma  $c$ -característica do sistema (3.1-19), (3.1-20) em  $(X, T)$  através da transformação (3.2-3) e suas velocidades estão relacionadas através de (3.5.1-9) ou (3.5.1-10).



### 3.5.2 - Projeção das Características

O autovetor correspondente ao autovalor  $\Lambda_0 = f'_s$  é dado por:

$$(\mathbf{1}, \vec{l}^0), \vec{l}^0 = -f'_c \left( (A + s\mathbf{1}_n)^{-1} f - f'_s \mathbf{1}_n \right)^{-1} \quad (3.5.2-1)$$

Essas características denominam-se s-características.

A partir de (3.5.1-7) deduz-se que os autovetores à esquerda correspondentes aos autovalores  $\Lambda_i$  são  $(0, \vec{l}^i)$ , onde  $\vec{l}^i$  é um autovetor à esquerda da matriz  $A^{-1}$  correspondente ao autovalor  $\lambda_i$ . Essas características são chamadas c-características.

*Lema 5.* O sistema (3.1-19), (3.1-20) para  $n=2$  possui pelo menos duas invariantes de Riemann.

Prova. O sistema auxiliar, quando  $n=2$ , sempre apresenta duas invariantes de Riemann,  $R_1$  e  $R_2$ . Ao longo das características da primeira família temos:

$$\frac{dX}{d\Phi} = \lambda_1, l_1^1 \frac{dc_1}{d\Phi} + l_2^1 \frac{dc_2}{d\Phi} = \frac{dR_2}{d\Phi} = 0 \quad (3.5.2-2)$$

Para o sistema (3.1-19), (3.1-20) a relação nas características da mesma família é dada por:

$$\frac{dX}{dT} = \Lambda_1, 0 \frac{ds}{dT} + l_1^1 \frac{dc_1}{dT} + l_2^1 \frac{dc_2}{dT} = \frac{dR_2}{dT} = 0 \quad (3.5.2-3)$$

Ou seja,  $R_2$  também é invariante no sistema (3.1-19), (3.1-20). Procedimento análogo leva a esse resultado para  $R_1$ .

### 3.5.3 - Projeção das Ondas de Choque

Neste item será apresentada a relação entre as condições de Rankine-Hugoniot para o sistema (3.1-19), (3.1-20) e para o sistema auxiliar (3.2-7).

*Lema 6.* As condições de Rankine-Hugoniot para o sistema auxiliar (3.2-7) são a projeção das condições de Rankine-Hugoniot do sistema (3.1-19), (3.1-20).

Prova. As condições de Rankine-Hugoniot do choque no sistema (3.1-19), (3.1-20) são:

$$\begin{aligned} [s]D &= [f] \\ [c_i s + a_i]D &= [c_i f], i=1, \dots, n \end{aligned} \quad (3.5.3-1)$$

Inicialmente considere o caso onde somente a saturação varia no choque. A partir de (3.5.3-1):

$$D = \frac{[f]}{[s]}, [c_i] = 0, i=1, \dots, n \quad (3.5.3-2)$$

Desta forma, nos casos em que  $\bar{c}^- = \bar{c}^+$  as condições de Rankine-Hugoniot são as mesmas da equação (3.1-19) isoladamente. Esses choques são idênticos aos da equação de Buckley-Leverett (Buckley e Leverett, 1942) e serão chamados de s-choques.

Vamos avaliar agora o caso de um c-choque ( $\bar{c}^- \neq \bar{c}^+$ ). Aplicando a fórmula do salto de um produto

$$[ab] = a^+ [b] + [a] b^+$$

em ambos os lados das n equações (3.5.3-1) é possível obter

$$D = \frac{f^-}{s^- + \frac{[a_i]}{[c_i]}} = \frac{f^+}{s^+ + \frac{[a_i]}{[c_i]}}, i=1, \dots, n \quad (3.5.3-3)$$

A condição de Rankine-Hugoniot para o sistema auxiliar é:

$$V = \frac{[c_i]}{[a_i]}, i=1, \dots, n \quad (3.5.3-4)$$

Finalmente, a relação entre as condições do choque nos dois sistemas é dada por:

$$D = \frac{f^\pm}{s^\pm + 1/V} \quad (3.5.3-5)$$

O sentido geométrico das condições nos c-choques no plano (s,f) é mostrado na Figura 3.5.3-1. Os estados atrás e à frente do choque e o ponto  $(-1/V, 0)$  estão localizados na mesma reta. A Figura 3.5.3-2 apresenta s-choques e c-choques do sistema (3.1-19), (3.1-20) e as suas projeções.

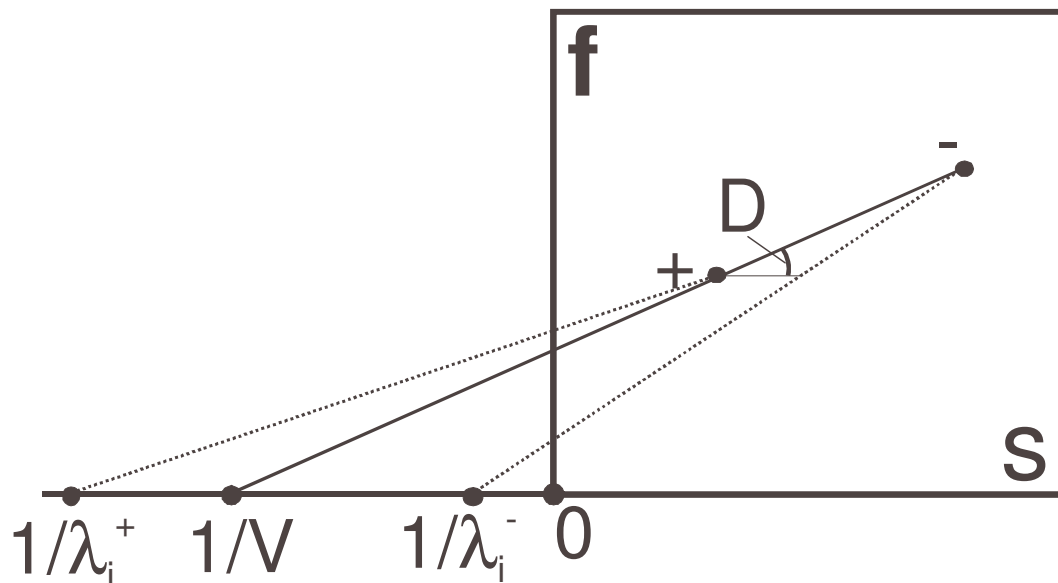


Figura 3.5.3-1: Significado geométrico de c-choques

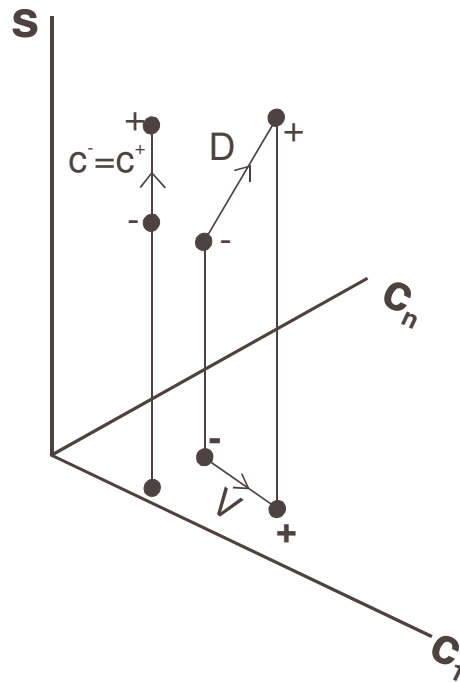


Figura 3.5.3-2: Projeção de s-choques e c-choques

### 3.5.4 - Projeção das Condições de Lax

Nesta seção será apresentada a relação entre as condições de estabilidade de Lax dos dois sistemas.

*Lema 7.* c-características chegam no choque do sistema (3.1-19), (3.1-20) se e somente se as projeções das características chegam na projeção do choque.

Prova. Considere uma c-característica chegando da região posterior ao choque do sistema (3.1-19), (3.1-20):

$$D = \frac{f^-}{s^- + 1/V} < \Lambda_i^- = \frac{f^-}{s^- + 1/\lambda_i^-} \quad (3.5.4-1)$$

A partir de (3.5.4-1):

$$V < \lambda_i^- \quad (3.5.4-2)$$

ou seja, a projeção da c-característica chega na projeção do choque.

De uma forma similar é possível provar que, se uma c-característica do sistema (3.1-19), (3.1-20) chega no choque a partir da zona anterior ao choque, a característica correspondente do sistema auxiliar também chega no choque

$$\lambda_i^+ > V \quad (3.5.4-3)$$

Os mesmos argumentos podem ser utilizados para provar a relação entre características que saem do choque.

*Lema 8.* O choque do sistema (3.1-19), (3.1-20) obedece o critério de estabilidade de Lax se:

- 1) uma s-característica chega no choque,
- 2) a projeção do choque é estável.

Prova. Suponha que o choque  $\bar{c}^- \rightarrow \bar{c}^+$  do sistema auxiliar é estável e uma s-característica chega no choque do sistema (3.1-19), (3.1-20). Se o choque do sistema auxiliar é estável, n+1 características chegam nesse choque. Do *Lema 7* segue que n+1 c-características correspondentes chegam no choque  $(s^-, \bar{c}^-) \rightarrow (s^+, \bar{c}^+)$ . Logo, n+2 características chegam no choque do sistema (3.1-19), (3.1-20), isto é, o choque é estável de acordo com o critério de Lax.

### 3.5.5 - Admissibilidade de Choques

A admissibilidade de choques e o problema da onda viajante podem ser investigados somente para sistemas 2x2, ou seja, para o caso de injeção de água contendo um único polímero dissolvido (Bedrikovetsky, 1993). A prova é válida somente para os casos monótonos, ou seja,  $\partial f / \partial c$  não muda de sinal no choque.

Esse tratamento é válido para os casos aqui estudados, desde que a concentração efetiva  $\bar{c}$  obedeça à condição de monotonicidade.

O sistema auxiliar, neste caso, é constituído por uma única equação:

$$\frac{\partial c}{\partial \Phi} + \frac{da}{dc} \frac{\partial c}{\partial X} = 0 \quad (3.5.5-1)$$

O choque para a equação (3.5.5-1) é admissível se e somente se:

1. obedece a condição de Hugoniot,
2. obedece a condição de Lax,
3. o segmento que une os pontos antes e depois do choque não cruza a curva de adsorção no plano c-a.

A terceira condição é exatamente o critério de Oleinik para uma equação hiperbólica. Neste caso, é o critério de estabilidade para o sistema auxiliar.

Os casos não-monótonos estão fora do escopo desta tese. Já foi demonstrado que a velocidade do choque não-monótono em problemas de injeção de água contendo um produto químico depende da matriz de viscosidades do sistema parabólico que originou o sistema hiperbólico (Entov e Kerimov, 1986). Portanto, a formulação do problema hiperbólico em grande escala não é auto-suficiente. Para a construção da solução com significado físico, é necessário conhecer o problema dissipativo que originou o sistema hiperbólico estudado.

### 3.5.6 - Projeção das Ondas de Rarefação

*Lema 9.* As concentrações ao longo da onda de rarefação correspondente ao autovalor  $\Lambda_0 = f'_s$  são constantes.

Prova. O autovetor à direita correspondente ao autovalor  $\Lambda_0 = f'_s$  é obtido a partir do seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} 0 & f'_1 & \dots & f'_n \\ 0 & b_{11} - f'_s & \dots & b_{1n} \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & b_{n1} & \dots & b_{nn} - f'_s \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} r_0^0 \\ r_1^0 \\ \vdots \\ r_n^0 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.5.6-1)$$

onde a matriz B é dada por:

$$B(s, \vec{c}) = (A(\vec{c}) + s1_n)^{-1} f$$

Multiplicando o vetor  $\vec{r}^0$  pelas linhas correspondentes da matriz acima:

$$B \vec{r}^0 = f'_s \vec{r}^0 \quad (3.5.6-2)$$

Expandindo os termos de (3.5.6-2) obtemos:

$$A \vec{r}^0 = \frac{f - s f'_s}{f'_s} \vec{r}^0 \quad (3.5.6-3)$$

Qualquer autovalor da matriz  $A(\vec{c})$  deveria depender somente de  $\vec{c}$ . Porém, o multiplicador do lado direito da expressão (3.5.6-3) depende de  $s$ . Como conseqüência, todos os componentes do vetor  $\vec{r}^0$  são nulos, com exceção de  $r_0^0$ , que pode assumir qualquer valor. Portanto, somente a saturação varia ao longo da onda de rarefação correspondente a  $\Lambda_0 = f'_s$ , e essa onda é chamada de s-rarefação. A expressão para a saturação em uma s-rarefação é dada por:

$$\xi = f'_s(s, \vec{c}) \quad (3.5.6-4)$$

*Lema 10.* A projeção da i-ésima c-rarefação do sistema (3.1-19), (3.1-20) corresponde à i-ésima onda de rarefação do sistema auxiliar.

Prova. Seja  $(r_0^i, \vec{r}^i)$ ,  $\vec{r}^i = (r_1^i, \dots, r_n^i)$  o autovetor à direita correspondente ao autovalor  $\Lambda_i$ :

$$\begin{bmatrix} f'_s - \Lambda_i & f'_i \\ 0 & B - \Lambda_i 1_n \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} r_0^i \\ \vec{r}^i \end{bmatrix} = 0 \quad (3.5.6-5)$$

De (3.5.6-5) vem:

$$(A + s 1_n)^{-1} f \vec{r}^i = \Lambda_i \vec{r}^i \quad (3.5.6-6)$$

ou

$$(f - \Lambda_i s) \vec{r}_i = \Lambda_i A \vec{r}_i \quad (3.5.6-7)$$

A partir de (3.5.6-7) segue que  $\vec{r}^i$  é um autovetor à direita da matriz  $A^{-1}$ :

$$(A)^{-1} \vec{r}^i = \frac{\Lambda_i}{f - \Lambda_i s} \vec{r}^i \quad (3.5.6-8)$$

ou seja, os c-componentes dos autovetores à direita do sistema (3.1-19), (3.1-20) são autovetores à direita do sistema auxiliar.

O s-componente do autovetor à direita é obtido a partir da primeira equação de (3.5.6-5):

$$(f'_s - \Lambda_i) r_0^i + f'_{c_i} \vec{r}^i = 0 \quad (3.5.6-9)$$

$$r_0^i = \frac{f'_{c_i} \vec{r}^i}{(\Lambda_i - f'_s)} \quad (3.5.6-10)$$

A Figura 3.5.6-1 mostra as ondas de rarefação do sistema (3.1-19), (3.1-20) e as suas projeções.



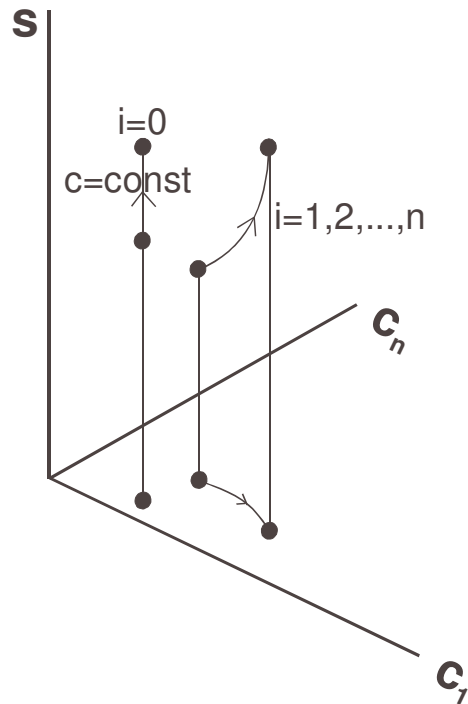


Figura 3.5.6-1: Projeção de s-características e c-características

### 3.6 - Soluções Exatas

Nesta seção diversas soluções do problema de Riemann que descreve o deslocamento de óleo por soluções aquosas contendo polímeros, sais, surfactantes, etc. são apresentadas. No final é mostrada a solução do problema de valor inicial e de contorno com interações entre ondas que modela o deslocamento de óleo por bancos de polímeros com concentração variável.

#### 3.6.1 - Sistema 2x2

Fisicamente esse caso corresponde à injeção de água contendo apenas um polímero. A solução desse problema é bastante conhecida, sendo incluída apenas

para efeito de ilustração da metodologia de levantamento da solução do sistema auxiliar.

A forma da isoterma de adsorção encontra-se na Figura 3.6.1-1. O sistema auxiliar consiste de uma equação hiperbólica. O deslocamento de óleo por uma solução aquosa contendo um polímero corresponde às condições inicial e de contorno (3.2-11) e (3.2-12), onde  $f_L$  é igual a um.

O caminho da solução  $c(\eta)$  do problema auxiliar corresponde ao envelope côncavo da isoterma de adsorção entre os pontos  $c_L$  e  $c_R$  (Figura 3.6.1-1). O envelope consiste de dois intervalos tangentes à isoterma:  $c_R \rightarrow 2$  e  $3 \rightarrow c_L$ , e do trecho da isoterma  $2-3$ .

A seqüência de ondas de um problema de Riemann será representada pela sua fórmula estrutural, onde o símbolo "—" indica uma onda de rarefação e o símbolo "→" indica choque. Dessa forma a solução do problema auxiliar é dada pela fórmula estrutural  $c_R \rightarrow 2-3 \rightarrow c_L$ .

A solução do problema é:

$$c\left(\eta = \frac{\Phi}{X}\right) = \begin{cases} c_R & -s_R < \frac{\Phi}{X} < \eta_1 \\ C^{(1)}\left(\frac{\Phi}{X}\right) & \eta_1 < \frac{\Phi}{X} < \eta_2 \\ c_L & \eta_2 < \frac{\Phi}{X} < +\infty, -\infty < \frac{\Phi}{X} < -s_L \end{cases} \quad (3.6.1-1)$$

onde

$$a'\left(C^{(1)}\left(\frac{\Phi}{X}\right)\right) = \frac{\Phi}{X} \quad (3.6.1-2)$$

As velocidades dos choques  $V_1$  e  $V_2$  são obtidas a partir das condições de Rankine-Hugoniot para o sistema auxiliar e da igualdade do valor da velocidade do choque e da onda de rarefação:

$$\frac{1}{V_1} = \eta_1 = \frac{a(c^{(2)}) - a(c_R)}{c^{(2)} - c_R} = a'(c^{(2)}); \quad \frac{1}{V_2} = \eta_2 = \frac{a(c_L) - a(c^{(3)})}{c_L - c^{(3)}} = a'(c^{(3)}) \quad (3.6.1-3)$$

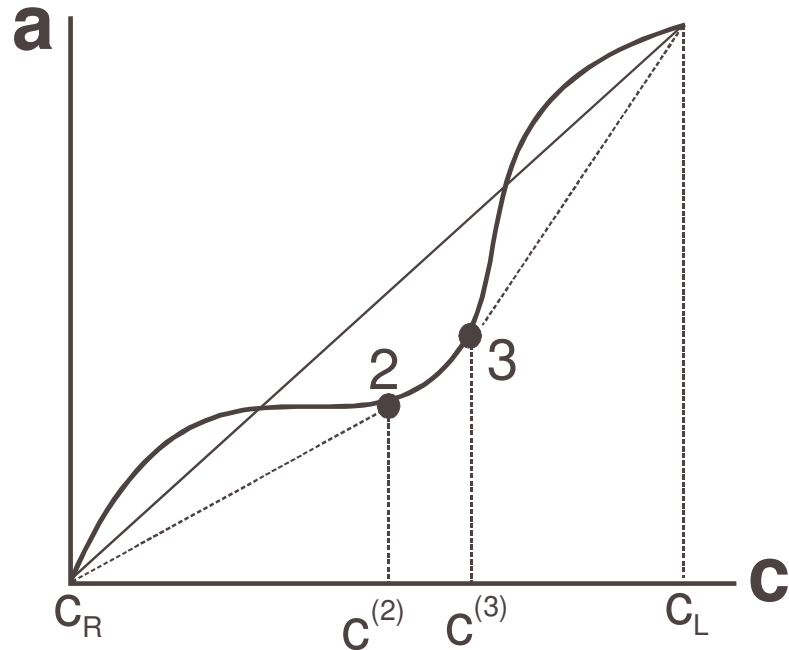


Figura 3.6.1-1: Isoterma de adsorção para o sistema 2x2

O levantamento da solução (3.6.1-1) é uma  $c$ -transição que consiste de dois choques  $1 \rightarrow 2$  e  $3 \rightarrow 4$  e uma  $c$ -característica  $2-3$ . A  $c$ -transição inicia-se no ponto onde as velocidades da  $c$ -onda elevada e a  $s$ -rarefação são iguais. Para a solução (3.6.1-1), a  $c$ -transição começa com um choque. Então:

$$D_2 = \frac{f(s^{(4)}, c_L)}{s^{(4)} + 1/V_2} = f'_s(s^{(4)}, c_L) \quad (3.6.1-4)$$

A segunda igualdade em (3.6.1-4) define o valor da saturação atrás do choque, enquanto que a velocidade do choque é calculada através da primeira parte da expressão.

A condição de Rankine-Hugoniot é utilizada para calcular o valor da saturação à frente do choque:

$$D_2 = \frac{f(s^{(3)}, c^{(3)})}{s^{(3)} + 1/V_2} \quad (3.6.1-5)$$

O trecho 2—3 da c-rarefação é determinado através da seguinte equação diferencial ordinária:

$$\frac{df}{ds} = \frac{f}{s + a'(c)} \quad (3.6.1-6)$$

O ponto 2 corresponde à interseção da trajetória integral (3.6.1-6) com a curva de fluxo fracionário  $c^{(2)}$ .

O levantamento do choque  $2 \rightarrow c_R$  corresponde ao choque  $2 \rightarrow 1$ . A condição de Rankine-Hugoniot permite o cálculo da sua velocidade e da saturação à sua frente:

$$D_1 = \frac{f(s^{(2)}, c^{(2)})}{s^{(2)} + 1/V_1} = \frac{f(s^{(1)}, c_R)}{s^{(1)} + 1/V_1} \quad (3.6.1-7)$$

Os pontos 1 e  $s_R$  são conectados através de um choque com a velocidade  $D_R$ :

$$D_R = \frac{f(s^{(1)}, c_R)}{s^{(1)} - s_R} \quad (3.6.1-8)$$

Finalmente, a solução do problema é dada por:

$$s\left(\xi = \frac{X}{T}\right) = \begin{cases} S^{(0)}\left(\frac{X}{T}\right) & 0 < \frac{X}{T} < D_2 \\ S^{(1)}\left(\frac{X}{T}\right) & D_2 < \frac{X}{T} < D_1 \\ s^{(1)c} & D_1 < \frac{X}{T} < D_R \\ s_R & D_R < \frac{X}{T} < +\infty \end{cases}, \quad c\left(\xi = \frac{X}{T}\right) = \begin{cases} c_L & 0 < \frac{X}{T} < D_2 \\ C^{(1)}\left(\frac{X}{T}\right) & D_2 < \frac{X}{T} < D_1 \\ c_R & D_1 < \frac{X}{T} < +\infty \end{cases} \quad (3.6.1-9)$$

onde  $S^{(0)}(\xi)$  corresponde à s-rarefação e  $(S^{(1)}(\xi), C^{(1)}(\xi))$  corresponde à c-rarefação.

A fórmula estrutural correspondente é  $s_L-4\rightarrow 3\rightarrow 2\rightarrow 1\rightarrow s_R$ . A solução do problema no plano  $(s, f)$  é apresentada na Figura 3.6.1-2.

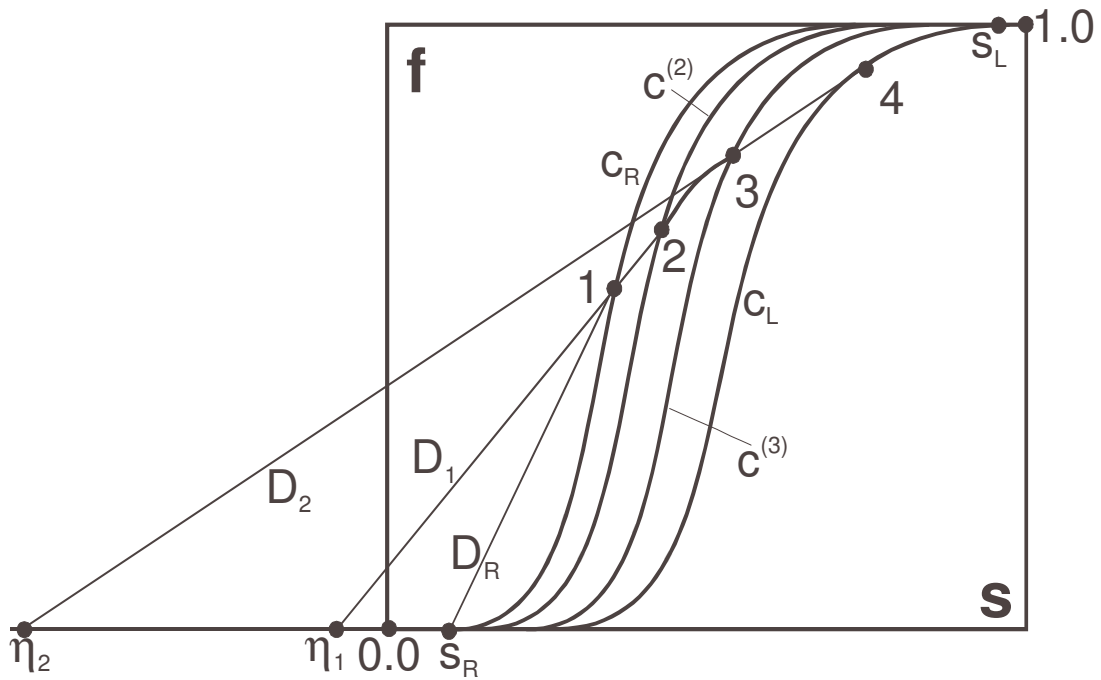


Figura 3.6.1-2: Solução do problema de Riemann para  $n=1$

### 3.6.2 - Sistema $(n+1) \times (n+1)$ , $c_L > c_R$

Nesta seção será apresentada a solução para o problema de injeção de água contendo  $n$  componentes dissolvidos. Será considerado que a concentração efetiva  $\bar{c}(\bar{c}(\eta))$  é monótona ao longo do caminho de solução, em particular a derivada  $f_{\bar{c}}$  é negativa.

Inicialmente temos o caso em que a solução do problema de Riemann do sistema auxiliar é composta por  $n$  choques. A fórmula estrutural da solução desse problema é:

$$c_R \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow k \rightarrow \dots \rightarrow n \rightarrow c_L \quad (3.6.2-1)$$

A fórmula da solução de  $\bar{c}(\eta)$  é:

$$\bar{c}\left(\eta = \frac{\Phi}{X}\right) = \begin{cases} \bar{c}_R & -s_R < \frac{\Phi}{X} < \eta_1 \\ \bar{c}^{(2)c} & \eta_1 < \frac{\Phi}{X} < \eta_2 \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(k)c} & \eta_{k-1} < \frac{\Phi}{X} < \eta_k \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(n)c} & \eta_{n-1} < \frac{\Phi}{X} < \eta_n \\ \bar{c}_L & \eta_n < \frac{\Phi}{X} < +\infty, -\infty < \frac{\Phi}{X} < -s_L \end{cases} \quad (3.6.2-2)$$

A Figura 3.6.2-1 mostra a construção gráfica da solução do problema no plano (s,f).

Os pontos  $s_L$  e  $n+1$  são conectados por uma s-rarefação. O ponto  $n+1$ , correspondente ao início da c-transição é determinado a partir da seguinte expressão:

$$D_n = \frac{f(s^{(n+1)}, c_L)}{s^{(n+1)} + \eta_n} = f'_s(s^{(n+1)}, c_L) \quad (3.6.2-3)$$

A expressão acima também é utilizada para calcular a velocidade do choque  $D_n$ . O ponto à frente do choque é obtido a partir das condições de Rankine-Hugoniot, onde  $s^{(n+1)} = s^-$  e  $s^{(n)} = s^+$ :

$$D_n = \frac{f(s^{(n+1)}, c_L)}{s^{(n+1)} + \eta_n} = \frac{f(s^{(n)}, c^{(n)})}{s^{(n)} + \eta_n} \quad (3.6.2-4)$$

O ponto  $n$  é a interseção da linha reta  $\eta_{n-(n+1)}$  e a curva de fluxo fracionário  $c^{(n)}$ . Desta forma, os demais pontos da c-transição são encontrados a partir da seguinte fórmula recursiva:

$$s^{(k+1)} = s^-, s^{(k)} = s^+ \quad (3.6.2-5)$$

$$D_k = \frac{f(s^{(k+1)}, c^{(k+1)})}{s^{(k+1)} + \eta_k} = \frac{f(s^{(k)}, c^{(k)})}{s^{(k)} + \eta_k} \quad (3.6.2-6)$$

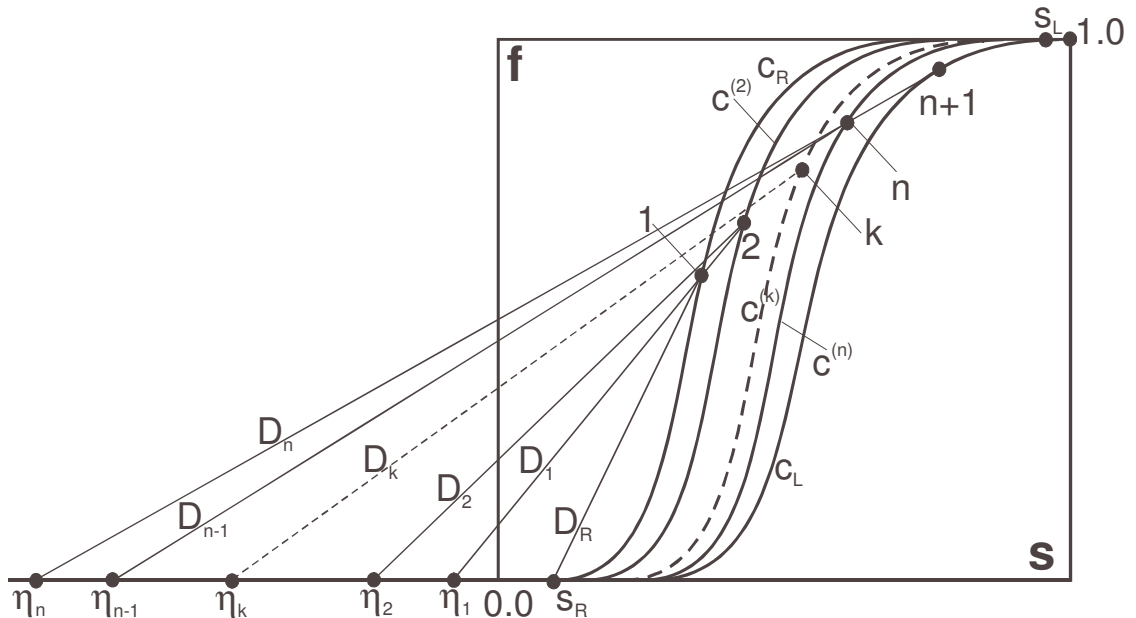


Figura 3.6.2-1: Deslocamento de óleo por  $n$  químicos, solução com choques

O final da  $c$ -transição ocorre no ponto 1. Ele é conectado ao ponto  $s_R$  através do  $s$ -choque  $1 \rightarrow s_R$ . A velocidade desse choque é:

$$D_R = \frac{f(s^{(1)}, c_R)}{s^{(1)} - s_R} \quad (3.6.2-7)$$

Desta forma, a solução do sistema (3.1-19), (3.1-20) apresenta a seguinte fórmula estrutural:

$$s_L - n+1 \rightarrow \dots \rightarrow k \rightarrow \dots \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow s_R \quad (3.6.2-8)$$

e o caminho correspondente está representado na Figura 3.6.2-1 acima.

A solução do sistema é:

$$s\left(\xi = \frac{X}{T}\right) = \begin{cases} S^{(0)}\left(\frac{X}{T}\right) & 0 < \frac{X}{T} < D_n \\ s^{(n)c} & D_n < \frac{X}{T} < D_{n-1} \\ \vdots & \vdots \\ s^{(k)c} & D_k < \frac{X}{T} < D_{k-1} \\ \vdots & \vdots \\ s^{(2)c} & D_2 < \frac{X}{T} < D_1 \\ s^{(1)c} & D_1 < \frac{X}{T} < D_l \\ s_R & D_R < \frac{X}{T} < +\infty \end{cases}, \bar{c}\left(\xi = \frac{x}{t}\right) = \begin{cases} \bar{c}_L & 0 < \frac{X}{T} < D_n \\ \bar{c}^{(n)c} & D_n < \frac{X}{T} < D_{n-1} \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(k)c} & D_k < \frac{X}{T} < D_{k-1} \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(2)c} & D_2 < \frac{X}{T} < D_1 \\ \bar{c}_R & D_1 < \frac{X}{T} < +\infty \end{cases} \quad (3.6.2-9)$$

e a s-rarefação  $S^{(0)}$  é dada por:

$$\frac{X}{T} = f'_s(s, c_L) \quad (3.6.2-10)$$

Vamos agora considerar o caso em que a solução do problema de Riemann do sistema auxiliar é composta por n rarefações. A fórmula estrutural e a sua solução são:

$$c_R \text{---} 2 \text{---} \dots \text{---} k \text{---} \dots \text{---} n \text{---} c_L \quad (3.6.2-11)$$

$$\bar{c}\left(\eta = \frac{\Phi}{X}\right) = \begin{cases} \bar{c}_R & -s_R < \frac{\Phi}{X} < \eta_1 \\ \bar{c}^{(1)}\left(\frac{\Phi}{X}\right) & \eta_1 < \frac{\Phi}{X} < \eta_{(2)c} \\ \bar{c}^{(2)c} & \eta_{(2)c} < \frac{\Phi}{X} < \eta_2 \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(k)}\left(\frac{\Phi}{X}\right) & \eta_k < \frac{\Phi}{X} < \eta_{(k+1)c} \\ \bar{c}^{(k+1)c} & \eta_{(k+1)c} < \frac{\Phi}{X} < \eta_{k+1} \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(n)}\left(\frac{\Phi}{X}\right) & \eta_n < \frac{\Phi}{X} < \eta_{(n+1)c} \\ \bar{c}_L & \eta_{(n+1)c} < \frac{\Phi}{X} < +\infty, -\infty < \frac{\varphi}{x} < -s_L \end{cases} \quad (3.6.2-12)$$



A k-ésima transição inicia-se no ponto  $\bar{c}^{(k)c}$  com velocidade  $\eta_k$  e termina no ponto  $\bar{c}^{(k+1)c}$  com velocidade  $\eta_{(k+1)c}$ . Além disso,  $\bar{c} = \bar{c}^{(k+1)c}$  até que  $\eta = \eta_{k+1}$ .

Neste problema a c-transição é composta por n rarefações. O início ocorre em:

$$\frac{df}{ds} = \frac{f(s^{(n+1)}, c_L)}{s^{(n+1)} + \eta_n} = f'_s(s^{(n+1)}, c_L) \tag{3.6.2-13}$$

A k-ésima c-rarefação é obtida a partir da solução da equação diferencial ordinária:

$$\frac{df}{ds} = \frac{f(s^{(k)}, c^{(k)})}{s^{(k)} + \eta_k} = \xi \tag{3.6.2-14}$$

Os pontos  $s^{(k)c}, \bar{c}^{(k)c}$  correspondem à interseção com a curva de fluxo fracionário  $c^{(k)}$ . A (k-1)-ésima c-rarefação inicia-se no mesmo ponto.

A fórmula estrutural da solução é (Figura 3.6.2-2):

$$s_L \text{---} n+1 \text{---} \dots \text{---} k \text{---} \dots \text{---} 2 \text{---} 1 \text{---} s_R \tag{3.6.2-15}$$

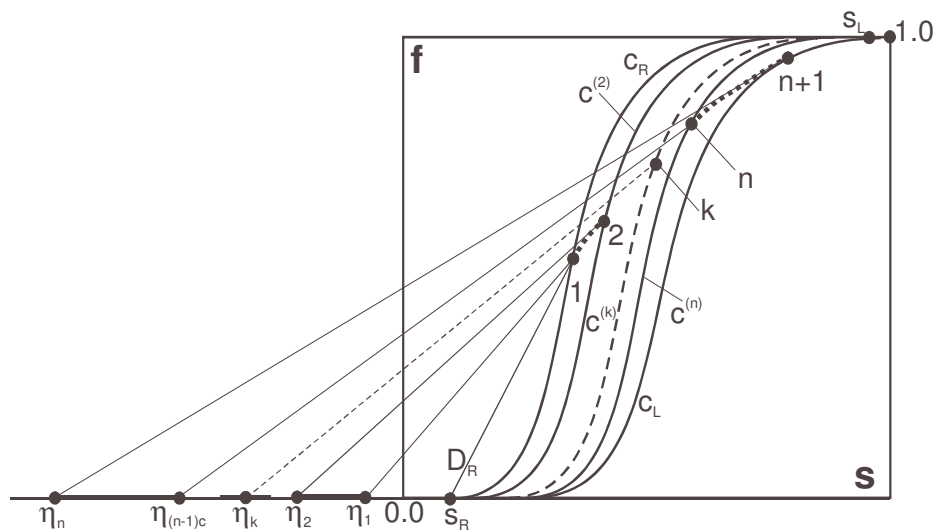


Figura 3.6.2-2: Deslocamento de óleo por n químicos, solução com rarefações

$$s\left(\xi = \frac{X}{T}\right) = \left\{ \begin{array}{l} S^{(0)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ S^{(n)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ \vdots \\ S^{(k+1)c} \\ S^{(k)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ \vdots \\ S^{(2)c} \\ S^{(1)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ S^{(1)c} \\ S_R \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 0 < \frac{X}{T} < \xi_{(n+1)c} \\ \xi_{(n+1)c} < \frac{X}{T} < \xi_n \\ \vdots \\ \xi_{k+1} < \frac{X}{T} < \xi_{(k+1)c} \\ \xi_{(k+1)c} < \frac{X}{T} < \xi_k \\ \vdots \\ \xi_2 < \frac{X}{T} < \xi_{(2)c} \\ \xi_{(2)c} < \frac{X}{T} < \xi_1 \\ \xi_1 < \frac{X}{T} < D_R \\ D_R < \frac{X}{T} < +\infty \end{array} \right. , c\left(\xi = \frac{X}{T}\right) = \left\{ \begin{array}{l} \bar{c}_L \\ \bar{C}^{(n)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ \vdots \\ \bar{c}^{(k+1)c} \\ \bar{C}^{(k)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ \vdots \\ \bar{c}^{(2)c} \\ \bar{C}^{(1)}\left(\frac{X}{T}\right) \\ \bar{c}_R \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0 < \frac{X}{T} < \xi_{(n+1)c} \\ \xi_{(n+1)c} < \frac{X}{T} < \xi_n \\ \vdots \\ \xi_{k+1} < \frac{X}{T} < \xi_{(k+1)c} \\ \xi_{(k+1)c} < \frac{X}{T} < \xi_k \\ \vdots \\ \xi_2 < \frac{X}{T} < \xi_{(2)c} \\ \xi_{(2)c} < \frac{X}{T} < \xi_1 \\ \xi_1 < \frac{X}{T} < +\infty \end{array} \right. \quad (3.6.2-16)$$

Para o caso geral em que a solução do sistema auxiliar é uma seqüência de choques e rarefações, a c-transição no espaço (s,f) é uma combinação das soluções mostradas nessa seção.

*Lema 11.* Se, ao longo do caminho da solução  $f'_c$  é negativa, então, a solução do problema de Riemann é a solução de um sistema 2x2 equivalente, com incógnitas s e  $\bar{c}$ .

Prova. Vamos introduzir a concentração efetiva  $\bar{c}$  ao longo da solução  $\bar{c}(\eta)$  através da expressão:

$$\bar{c}(\eta) = \bar{c}(\bar{c}(\eta)) \quad (3.6.2-17)$$

A função  $\bar{a}(\bar{c})$  para a concentração adsorvida efetiva é definida como:

$$\bar{a}'(\bar{c}) = \eta(\bar{c}) \quad (3.6.2-18)$$

Se os pontos k e k+1 são conectados por uma onda de rarefação no sistema auxiliar, (3.6.2-17) tem a seguinte forma:

$$\bar{a}'(\eta) = [\lambda_k (\bar{c}(\bar{c}(\eta)))]^{-1} \quad (3.6.2-19)$$

e no caso de um choque:

$$\bar{a}'(\eta) = \frac{1}{V} \quad (3.6.2-20)$$

As soluções gráficas (figuras 3.6.2-1 e 3.6.2-2) mostram que a solução do sistema (3.1-19), (3.1-20) correspondente à solução auxiliar  $\bar{c}(\eta)$  é a solução de um sistema 2x2 com a solução auxiliar  $\bar{c}(\eta)$ .

### 3.6.3 - Sistema (n+1)x(n+1), $c_L < c_R$

Esse caso, considerando que a concentração efetiva  $\bar{c}(\bar{c}(\eta))$  é monótona ao longo do caminho  $\bar{c}(\eta)$  e a derivada  $f'_{\bar{c}}$  é positiva, descreve, por exemplo, o deslocamento de óleo por água contendo sais que não estão presentes na água da formação, e esses sais aumentam o fluxo fracionário.

Se a isoterma de adsorção de cada componente  $a_i(\bar{c})$  for a mesma, e a solução do sistema auxiliar for composta por n choques, a fórmula estrutural e a solução do sistema auxiliar são idênticas às apresentadas anteriormente, equações (3.6.2-1) e (3.6.2-2).

As velocidades da s-rarefação e do c-choque 1→2 são iguais no último ponto da c-transição:

$$D_1 = \frac{f(s^{(1)}, c_R)}{s^{(1)} + \eta_1} = f'_s(s^{(1)}, c_R) \quad (3.6.3-1)$$

As equações acima permitem determinar o ponto  $s^{(1)}$  e a velocidade do choque  $D_1$ . O ponto  $s^{(1)}$  é o ponto de tangência entre a curva de fluxo fracionário  $c_R$  e a linha reta que une os pontos  $\eta_1$  e 1. O ponto atrás do choque  $s^{(2)}$  é calculado a partir das condições de Rankine-Hugoniot:

$$s^{(1)} = s^+, s^{(2)} = s^-$$

$$D_1 = \frac{f(s^{(1)}, c_R)}{s^{(1)} + \eta_1} = \frac{f(s^{(2)}, c^{(2)})}{s^{(2)} + \eta_1} \quad (3.6.3-2)$$

O ponto  $s^{(2)}$  é a interseção entre a curva de fluxo fracionário  $c^{(2)}$  e a linha reta  $\eta_1-1$ . Os demais pontos da  $c$ -transição obedecem às seguintes expressões:

$$s^{(k-1)} = s^+, s^{(k)} = s^-$$

$$D_{k-1} = \frac{f(s^{(k-1)}, c^{(k-1)})}{s^{(k-1)} + \eta_{k-1}} = \frac{f(s^{(k)}, c^{(k)})}{s^{(k)} + \eta_{k-1}} \quad (3.6.3-3)$$

O ponto 1 está conectado a  $s_R$  pela  $s$ -rarefação  $1 \rightarrow n+2$  e pelo  $s$ -choque  $n+2 \rightarrow s_R$ . A velocidade desse choque é:

$$D_R = \frac{f(s^{(n+2)}, c_R)}{s^{(n+2)} - s_R} = f'_s(s^{(n+2)}, c_R) \quad (3.6.3-4)$$

As igualdades acima permitem determinar o ponto  $n+2$  e a velocidade do choque  $D_R$ . Os pontos  $s_L$  e  $n+1$  são ligados através de uma  $s$ -rarefação.

A fórmula estrutural da solução desse problema é:

$$s_L \rightarrow n+1 \rightarrow \dots \rightarrow k \rightarrow \dots \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow n+2 \rightarrow s_R \quad (3.6.3-5)$$

e pode ser vista na Figura 3.6.3-1.

O *Lema 11* também se aplica a esse exemplo.

$$s\left(\xi = \frac{X}{T}\right) = \begin{cases} S^{(0)}\left(\frac{X}{T}\right) & 0 < \frac{X}{T} < D_n \\ S^{(n)c} & D_n < \frac{X}{T} < D_{n-1} \\ \vdots & \vdots \\ S^{(k)c} & D_k < \frac{X}{T} < D_{k-1} \\ \vdots & \vdots \\ S^{(2)c} & D_2 < \frac{X}{T} < D_1 \\ S^{(1)}\left(\frac{X}{T}\right) & D_1 < \frac{X}{T} < D_R \\ S_R & D_R < \frac{X}{T} < +\infty \end{cases}, c\left(\xi = \frac{x}{t}\right) = \begin{cases} \bar{c}_L & 0 < \frac{X}{T} < D_n \\ \bar{c}^{(n)} & D_n < \frac{X}{T} < D_{n-1} \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(k)} & D_k < \frac{X}{T} < D_{k-1} \\ \vdots & \vdots \\ \bar{c}^{(2)} & D_2 < \frac{X}{T} < D_1 \\ \bar{c}_R & D_1 < \frac{X}{T} < +\infty \end{cases} \quad (3.6.3-6)$$

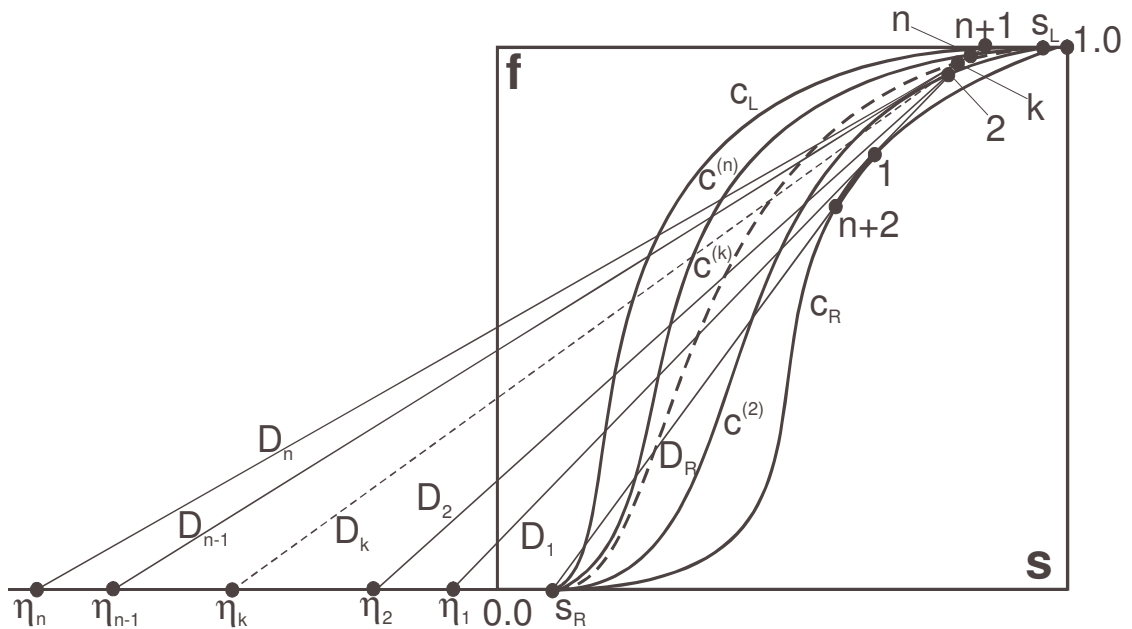


Figura 3.6.3-1: Deslocamento de óleo por n químicos, caso  $c_L < c_R$

### 3.6.4 - Casos Não-Monótonos

Nesta seção serão apresentados os casos em que ao longo da c-transição a derivada  $f'_c$  muda de sinal uma vez. Existem quatro casos possíveis, dependendo das posições relativas de  $f_L$  e  $f_R$  entre si, e da posição da curva de fluxo fracionário em que ocorre a transição em relação a  $f_L$  e  $f_R$ .

Inicialmente vamos analisar o caso em que a função fluxo fracionário diminui de  $c_L$  até alguma curva intermediária  $c^{(k)}$  e depois aumenta. Além disso,  $f_L > f_R$  (Figura 3.6.4-1).

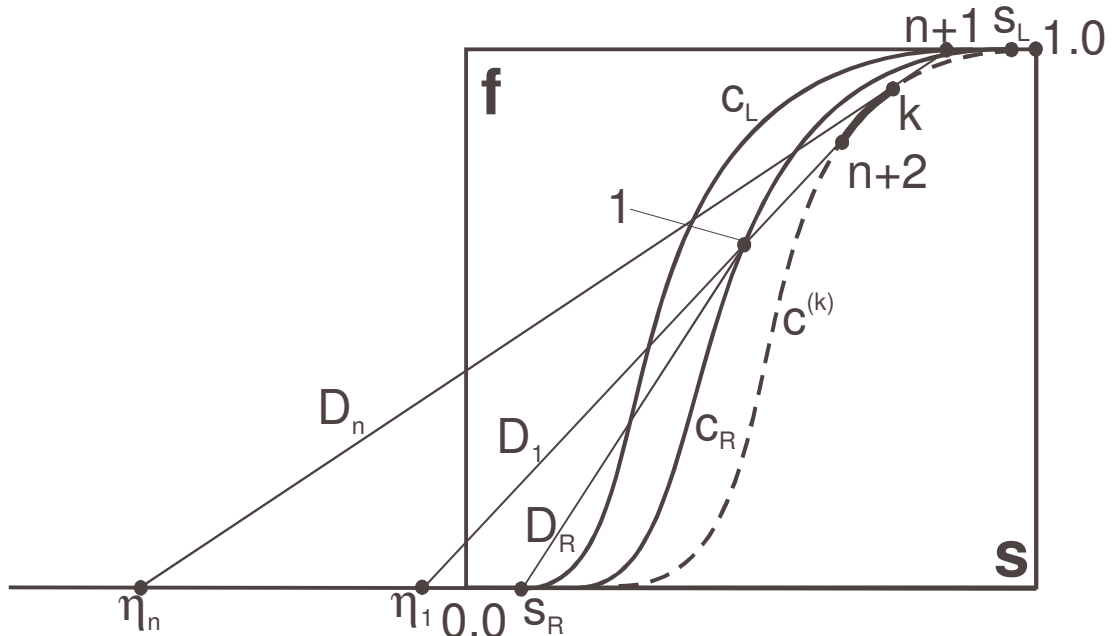


Figura 3.6.4-1: Caso não-monótono:  $f$  inicialmente decrescente e  $f_L > f_R$

A fórmula estrutural da solução auxiliar pode ser composta por qualquer número de choques ou rarefações, antes e depois da mudança de comportamento do fluxo fracionário.

A Figura 3.6.4-1 mostra um caso genérico para  $n=2$  em que a solução do sistema auxiliar é composta por dois  $c$ -choques. A  $c$ -transição  $n+1 \rightarrow k \rightarrow n+2 \rightarrow 1$  é obtida através do levantamento da solução do sistema auxiliar. A fórmula estrutural da solução desse problema é:

$$s_L \rightarrow n+1 \rightarrow k \rightarrow n+2 \rightarrow 1 \rightarrow s_R \quad (3.6.4-1)$$

O ponto  $k$  é determinado pela igualdade das velocidades da  $s$ -rarefação e do  $c$ -choque  $n+1 \rightarrow k$ , que é  $D_n$ . O ponto  $n+1$  é calculado através das condições de Rankine-Hugoniot. A igualdade entre as velocidades da  $s$ -rarefação e do  $c$ -choque  $n+2 \rightarrow 1$  ( $D_1$ ) permite obter o ponto  $n+2$ . O ponto  $1$  conecta-se a  $s_R$  por um  $s$ -choque.

Em um caso arbitrário com um número qualquer de componentes, o trecho que liga os pontos  $n+1$  e  $k$  será substituído por uma seqüência de rarefações e choques correspondentes a essa parte da solução do sistema auxiliar, da mesma forma que o caminho que une os pontos  $n+2$  e  $1$  será substituído pela seqüência obtida pelo levantamento da solução auxiliar entre os pontos  $c_R$  e  $k$ .

A Figura 3.6.4-2 também apresenta o caso onde a função fluxo fracionário diminui e depois aumenta, porém,  $f_L < f_R$ .

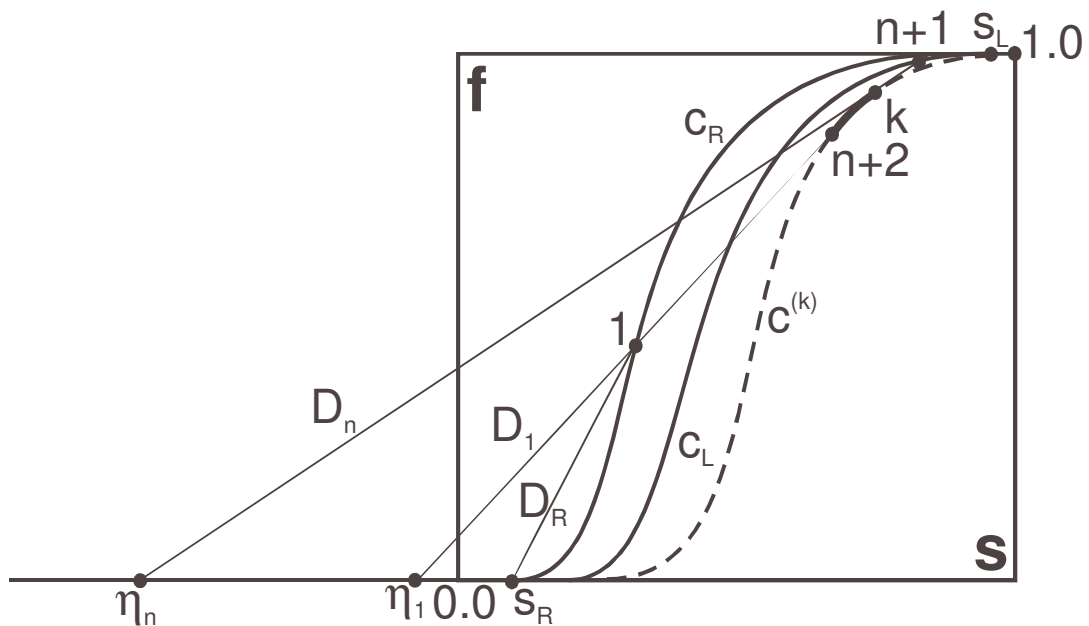


Figura 3.6.4-2: Caso não-monótono:  $f$  inicialmente decrescente e  $f_L < f_R$

Como no exemplo anterior, o ponto  $k$  é calculado através da igualdade das velocidades da  $s$ -rarefação e do  $c$ -choque  $n+1 \rightarrow k$ . O ponto  $n+1$  é determinado a partir das condições de Rankine-Hugoniot, e o ponto  $n+2$  com a condição de igualdade das velocidades da  $s$ -rarefação e do  $c$ -choque  $n+2 \rightarrow 1$ . O caminho auto-similar da solução e sua fórmula estrutural correspondentes são os mesmos apresentados previamente, equação (3.6.4-1).

Uma situação diferente ocorre quando a função fluxo fracionário cresce a partir de  $c_L$  até alguma curva intermediária  $c^{(k)}$  e depois diminui, com  $f_L > f_R$ , conforme mostrado na Figura 3.6.4-3.





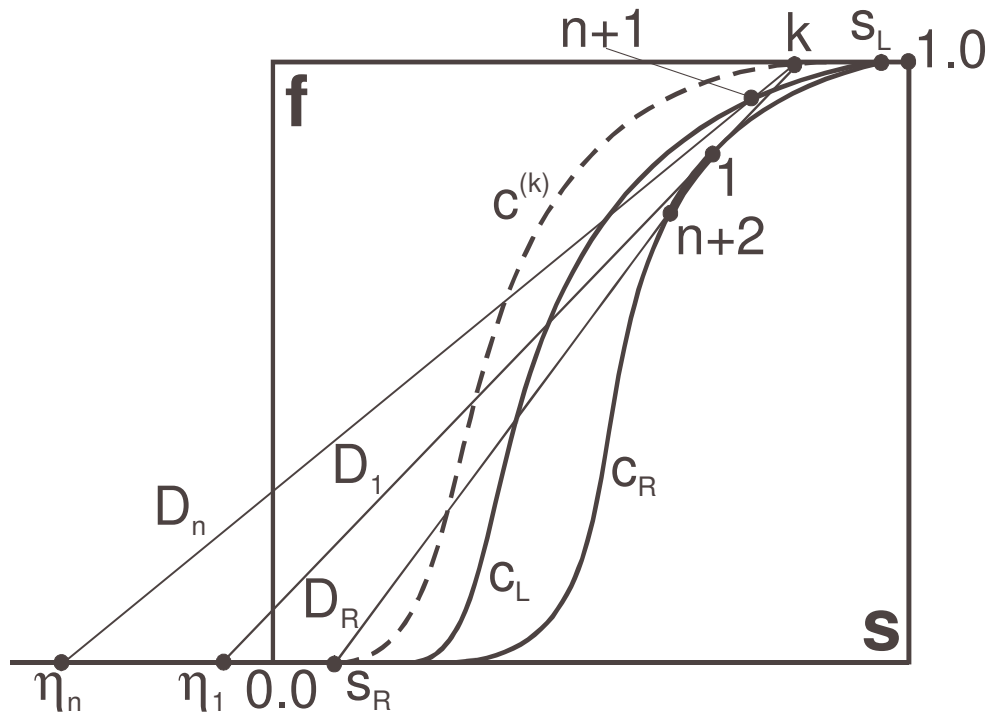


Figura 3.6.4-4: Fluxo fracionário inicialmente crescente,  $f_L > f_R$  ( $\eta_n - n+1$  cruza  $c_L$ )

O último caso ocorre quando  $f^{(k)} > f_R > f_L$  (Figura 3.6.4-5). As velocidades das s-rarefações e c-choques são iguais nos pontos  $n+1$  e  $n+3$ . O caminho da solução é:

$$s_L \rightarrow n+1 \rightarrow k \rightarrow n+2 \rightarrow 1 \rightarrow n+3 \rightarrow s_R \quad (3.6.4-4)$$

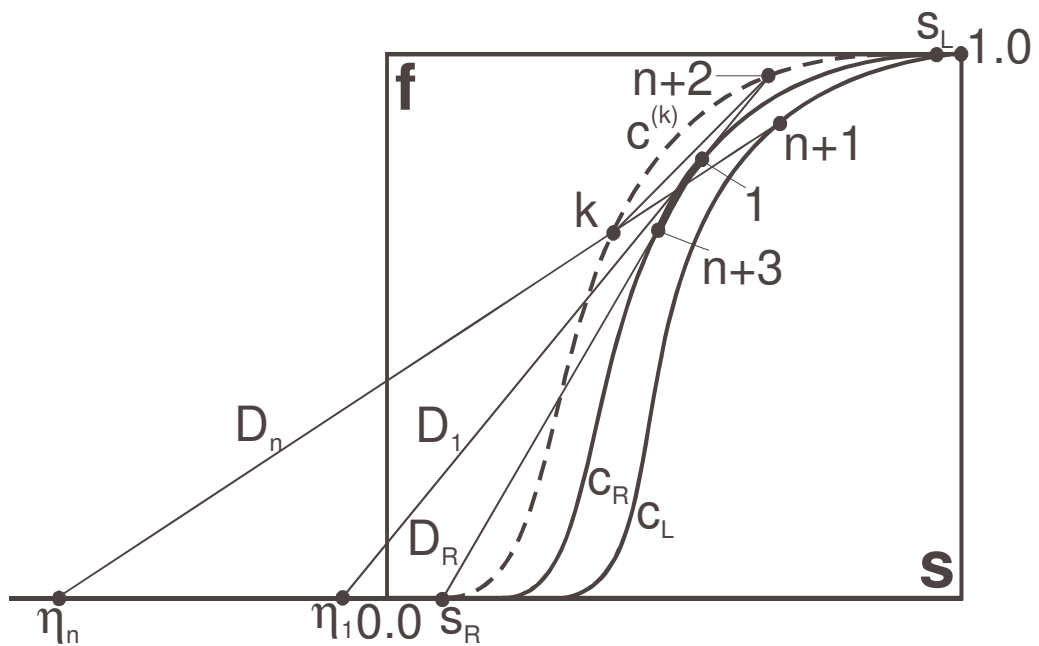


Figura 3.6.4-5: Caso não-monótono:  $f$  inicialmente crescente e  $f_L < f_R$

### 3.6.5 - Interação entre Ondas

O deslocamento de óleo por um colchão de polímeros através da injeção de água é descrito pelo sistema (3.1-19), (3.1-20) sujeito às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\begin{aligned} T=0, X > 0: s = s_R(X), \bar{c} = \bar{c}_R(X) \\ X=0: f(0, T) = 1, \bar{c}(0, T) = \begin{cases} 1 & 0 < T < 1 \\ 0 & T > 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.6.5-1)$$

Vamos considerar o caso em que  $n=1$  e  $a(c) = \Gamma c$ . O sistema auxiliar é a equação linear:

$$\Gamma \frac{\partial c}{\partial \Phi} + \frac{\partial c}{\partial X} = 0 \quad (3.6.5-2)$$

sujeita às condições de contorno

$$\Phi = -s_R X : c = 0 \quad (3.6.5-3)$$

$$X = 0: c(0, \Phi) = \begin{cases} 1 & 0 < \Phi < 1 \\ 0 & 1 < \Phi < +\infty \end{cases} \quad (3.6.5-4)$$

A solução do problema auxiliar é:

$$c(X, \Phi) = \begin{cases} 0 & -s_R X < \Phi < \Gamma X \\ 1 & \Gamma X < \Phi < \Gamma X + 1 \\ 0 & \Gamma X + 1 < \Phi < +\infty \end{cases} \quad (3.6.5-5)$$

Multiplicando a equação do levantamento (3.3-1) por  $1/f^2$ ,  $f \neq 0$ , temos:

$$\frac{\partial}{\partial \Phi} \left( \frac{s}{f} \right) - \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{1}{f} \right) = 0 \quad (3.6.5-6)$$

Definindo as variáveis

$$U = \frac{1}{f}, F = F(U, \vec{c}) = -\frac{s}{f} \quad (3.6.5-7)$$

a equação (3.6.5-6) pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial F(U, \vec{c})}{\partial \Phi} = 0 \quad (3.6.5-8)$$

As condições de contorno assumem então os seguintes valores:

$$X=0: U=1; \Phi = -s_R \quad X: U = +\infty \quad (3.6.5-9)$$

Há duas discontinuidades nas condições de contorno (3.6.5-1): nos pontos (0,0) e (0,1). A evolução da discontinuidade no ponto (0,0) ocorre no caminho  $s_R \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow (-s_L)$  (Figura 3.6.5-1).

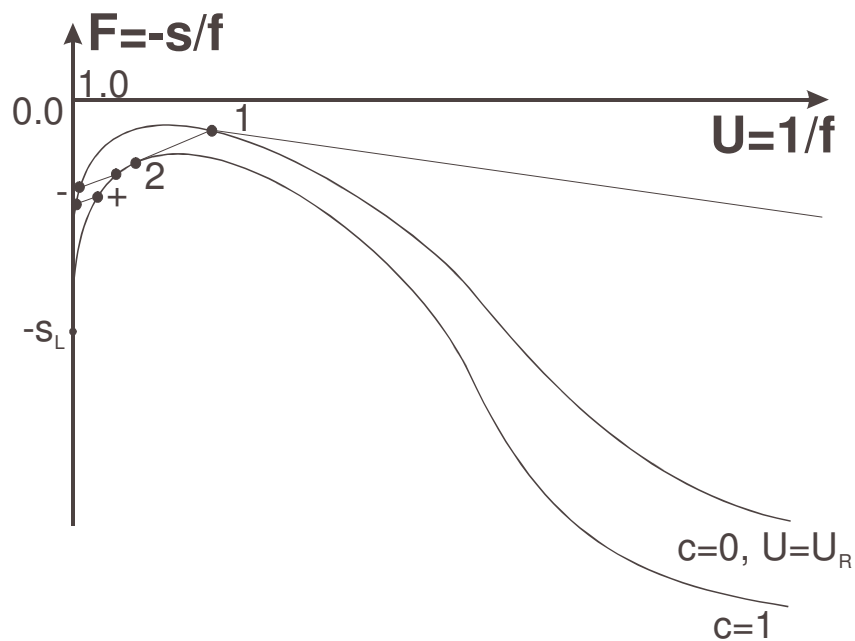


Figura 3.6.5-1: O problema do levantamento no plano (U,F)

A Figura 3.6.5-2 mostra a propagação do choque no plano físico do sistema auxiliar. A velocidade do choque  $s_{R \rightarrow 1}$  é igual a  $(-s_R)^{-1}$ , ou seja, a trajetória do choque coincide com a fronteira  $\Phi = -s_R X$ . A velocidade do choque  $1 \rightarrow 2$  é igual a  $1/\Gamma$ , e o ponto 2 é o ponto de tangência entre a curva  $F=F(U, c=1)$  e a linha reta 1-2. Saltos de concentração ocorrem nas frentes  $\Phi = \Gamma X$  e  $\Phi = \Gamma X + 1$ . Antes da frente  $\Phi = \Gamma X$ ,  $c=0$  e  $U=U^{(1)}$ .

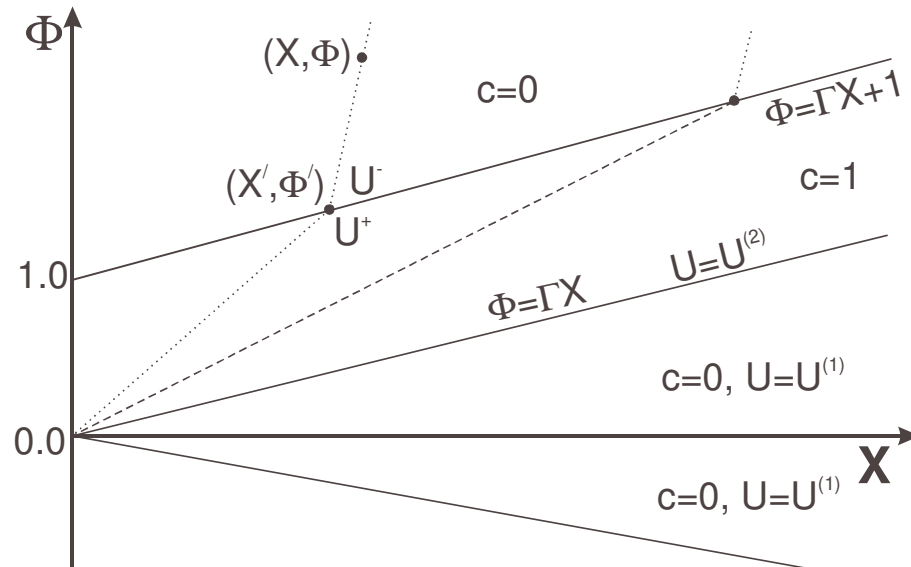


Figura 3.6.5-2: Solução do problema auxiliar não auto-similar

A região entre as frentes  $\Phi = \Gamma X$  e  $\Phi = \Gamma X + 1$  é preenchida pela s-rarefação  $2 \rightarrow (-s_L)$ . Os valores  $U^+$  antes da frente  $\Phi = \Gamma X + 1$  são calculados através da equação da s-rarefação:

$$U = U^{(0)} \left( \frac{\Phi'}{X'} \right), F'_U(U^0) = \frac{\Phi'}{X'} \quad (3.6.5-10)$$

Os pontos antes e depois do choque ( $U^+$  e  $U^-$ ) estão ligados pelas condições de Rankine-Hugoniot:

$$\Gamma = \frac{F(U^+, 1) - F(U^-, 0)}{U^+ - U^-} \quad (3.6.5-11)$$

Esses pontos são definidos como "+" e "-", localizados nas curvas sobre as quais  $c=1$  e  $c=0$  respectivamente (Figura 3.6.5-1).

No domínio atrás do choque  $\Phi = \Gamma X + 1$ , os valores de  $U$  são constantes ao longo das  $s$ -rarefações:

$$U(X, \Phi) = U^-(X', \Phi') \quad (3.6.5-12)$$

$$\frac{\Phi - \Phi'}{X - X'} = F'_U(U^-, 0) \quad (3.6.5-13)$$

Vamos agora considerar uma  $s$ -rarefação qualquer que passe por um ponto  $(X, \Phi)$  a partir da área atrás do choque  $\Phi = \Gamma X + 1$ . Essa característica cruza a frente  $\Phi = \Gamma X + 1$  no ponto  $(X', \Phi')$  (Figura 3.6.5-2). O sistema de quatro equações transcendentais (3.6.5-10) -(3.6.5-13) permite calcular as incógnitas  $X'(X, \Phi)$ ,  $\Phi'(X, \Phi)$ ,  $U^+(X, \Phi)$  e  $U^-(X, \Phi)$  para um dado par  $(X, \Phi)$ .

Finalmente, a solução do problema do levantamento é dada por:

$$U(X, \Phi) = \begin{cases} U^{(1)c} & -s_R X < \Phi < \Gamma X \\ U^{(0)}\left(\frac{\Phi}{X}\right) & \Gamma X < \Phi < \Gamma X + 1 \\ U^-(X, \Phi) & \Gamma X + 1 < \Phi < +\infty \end{cases}, s(X, \Phi) = \begin{cases} s_R & \frac{\Phi}{X} = -s_R \\ s^{(1)c} & -s_R X < \Phi < \Gamma X \\ s^{(0)}\left(\frac{\Phi}{X}\right) & \Gamma X < \Phi < \Gamma X + 1 \\ s^-(X, \Phi) & \Gamma X + 1 < \Phi < +\infty \end{cases} \quad (3.6.5-14)$$

Para completar a solução do problema é necessário mapear (3.6.5-5) e (3.6.5-14) no espaço  $(X, T)$ . É importante lembrar que se as incógnitas são constantes ao longo das linhas características no plano  $(X, \Phi)$ , elas também são constantes no espaço  $(X, T)$ . Portanto, a onda centrada  $U^{(0)}$  é mapeada na onda centrada  $s_L - 2$ .

A onda simples (3.6.5-10)-(3.6.5-13) atrás do choque  $\Phi = \Gamma X + 1$  também é mapeada através de uma onda simples atrás do choque no espaço  $(X, T)$ . Os valores

de U e F são constantes atrás e à frente do choque  $\Phi = \Gamma X$ . A sua imagem no plano (X,T) é uma linha reta:

$$X_2(T) = D_2 T \quad (3.6.5-15)$$

Para  $T < 1$  a solução do problema (3.6.5-1) é definida pela fórmula auto-similar  $s_L \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow s_R$ . Essa configuração descreve a saturação e a concentração antes do choque. Em  $T=1$  aparece o choque a partir da descontinuidade na condição de contorno, que se propaga ao longo da trajetória  $X_f(T)$ :

$$\frac{X_f(T)}{T} = f'_s(s^+(X_f(T')), 1) \quad (3.6.5-16)$$

A equação para a condição de Rankine-Hugoniot num choque de concentrações (3.5.3-3) também pode ser aplicada aqui:

$$\frac{dX_f(T)}{dT} = \frac{f(s^+(X_f(T')), 1)}{s^+(X_f(T')) + \Gamma} = \frac{f(s^-(X_f(T')), 0)}{s^-(X_f(T')) + \Gamma} \quad (3.6.5-17)$$

A integração sobre a área limitada pelo contorno fechado  $(0,0) \rightarrow (0,1) \rightarrow (X_f(T), T) \rightarrow (0,0)$  resulta na primeira integral da equação diferencial ordinária (3.6.5-17):

$$\Delta(s^+(X_f), 1) = \frac{1}{T} \quad (3.6.5-18)$$

$$\Delta(s, c) = f(s, c) - (s + \Gamma) f'_s(s, c)$$

A equação transcendental (3.6.5-18) permite calcular a saturação antes da frente em cada instante de tempo. A posição da frente é determinada através de (3.6.5-16).

Na Figura 3.6.5-3,  $\Delta(s^+(X_f), 1)$  é igual ao comprimento do intervalo A-0, cujo valor é  $1/T$ . A distância entre os pontos A- $(-\Gamma)$  é igual a  $1/X_f(T)$ , conforme pode ser

observado a partir de (3.6.5-16), o que permite resolver o sistema de equações transcendentais (3.6.5-16), (3.6.5-18) graficamente.

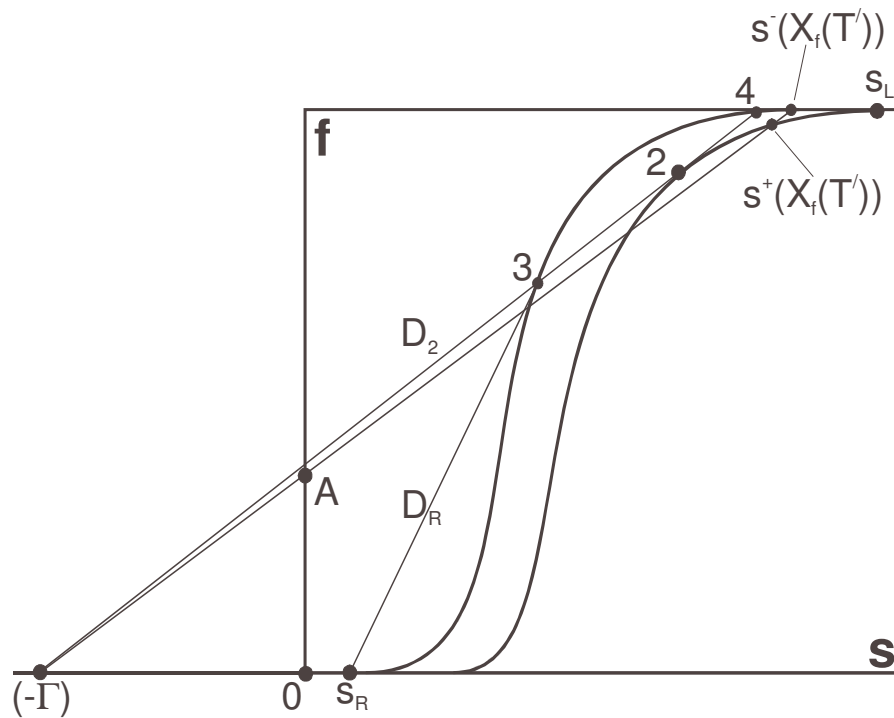


Figura 3.6.5-3: Solução do problema não auto-similar no plano de fases (s,f)

A segunda igualdade em (3.6.5-17) permite encontrar a saturação depois da frente  $s^-(X_f)$ . Esse valor de saturação se propaga ao longo de s-características na região atrás da frente:

$$s(X, T) = s^-(X_f(T'))$$

$$\frac{X - X_f(T')}{T - T'} = f'_s(s^-(X_f(T')), 0) \quad (3.6.5-19)$$

Desta forma, para  $X > X_f(T)$  a solução é descrita pela fórmula auto-similar para injeção contínua de polímeros, enquanto que para  $X < X_f(T)$  a solução é calculada através de (3.6.5-19).

A Figura 3.6.5-4 mostra a trajetória das frentes de choque. O ponto anterior à frente de choque  $X_f(T)$  tende para o ponto 2 para tempos longos, enquanto que o ponto posterior à frente tende para o ponto 4. A velocidade da frente aproxima-se de  $D_2$  para tempos longos.

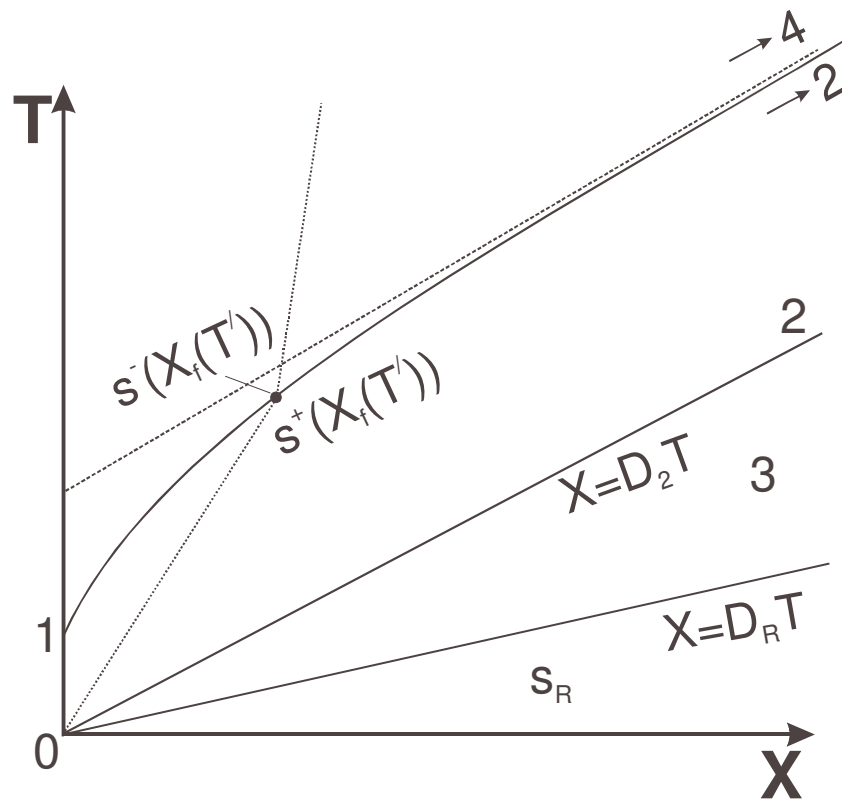


Figura 3.6.5-4: Trajetória das frentes de choque no plano (X,T)

A frente  $X_f(T)$  tende para uma assíntota localizada atrás da frente, o que permite calcular a distância entre as frentes:  $(s^{(2)} + \Gamma)^{-1}$ .

É importante ressaltar que antes da frente,  $X > X_f(T)$ , a solução do problema da injeção de um colchão de polímero é auto-similar. A trajetória  $X_f(T)$  é descrita pelas equações transcendentais (3.6.5-16) e (3.6.5-18), ela divide a área da s-onda em duas partes. Antes da frente  $c=0$ , e a distribuição da saturação é dada pela s-onda simples (3.6.5-19).



## Capítulo 4 - Modelagem Matemática de Métodos Miscíveis

Matematicamente, o problema do deslocamento de óleo por fluidos miscíveis é semelhante ao problema do deslocamento de óleo por água contendo produtos químicos dissolvidos. A diferença principal reside no fato de que o relacionamento termodinâmico entre os componentes nas fases óleo e gás é mais complexo que o relacionamento entre os componentes em solução e adsorvidos. Uma outra característica importante e peculiar é que nesses processos não há óleo residual, ou seja, sempre há uma região monofásica. Por conta da similaridade matemática dos dois processos, o desenvolvimento da modelagem analítica dos métodos de injeção de gás ocorreu em paralelo aos estudos dos métodos químicos.

O deslocamento de óleo por gás em um sistema contendo apenas três componentes foi analisado por Wachman (1964). Nesse trabalho as ondas foram classificadas e foi desenvolvida uma técnica gráfica para solução do problema de Riemann. Além disso, o equilíbrio termodinâmico foi representado através de variáveis geométricas.

Em diversos outros artigos (Pope, 1980, Hirasaki, 1981, Dumore *et al.*, 1984, Zick, 1986, Lake, 1989), a técnica citada acima foi aplicada para o deslocamento de óleo e gás condensado por diferentes gases. O artigo de Zick (1986) descreve os mecanismos físico-químicos das soluções, distinguindo, por exemplo, os mecanismos de condensação e evaporação de gás.

O estudo matemático mais detalhado do problema foi publicado por Bedrikovetsky e Dorfman (1982), Bedrikovetsky (1983), Bedrikovetsky e Lurie (1983), Zazovsky (1985) e Bedrikovetsky (1993). Nesses trabalhos foram estudados

os efeitos dissipativos sobre o deslocamento de óleo por gases num sistema com três componentes. Além disso, foi desenvolvido o critério de Oleinik para esses problemas.

O deslocamento de óleo por um banco de gás rico através da injeção de gás pobre foi resolvido analiticamente em Bedrikovetsky e Dorfman (1982), Bedrikovetsky (1983) e Bedrikovetsky (1993).

O deslocamento de óleo por gases em modelos contendo  $n$  componentes foi estudado por Bedrikovetsky e Chumak (1992). As soluções para o deslocamento bifásico de soluções ideais contendo  $n$  componentes foram feitas através da reparametrização das soluções de um pseudo sistema termodinâmico de ordem reduzida. É importante ressaltar que essa técnica se aplica somente a soluções auto-similares e o comportamento das curvas de fluxo fracionário deve ser monótono.

Nos trabalhos de Entov (1997), Entov e Voskov (2000) e Entov *et al.* (2002), os resultados de Bedrikovetsky e Chumak (1982) foram aplicados em outros sistemas, através da aproximação do conjunto de linhas de amarração por polinômios de segunda ordem.

Diversos artigos contendo soluções aproximadas do problema do deslocamento unidimensional bifásico multicomponente já foram publicados (Johns *et al.*, 1993, Johansen *et al.*, 1994, Johns e Orr Jr., 1996, Dindoruk *et al.*, 1997, Jessen *et al.*, 1999). Larson e Hirasaki (1978) mostraram que os choques da região bifásica para a região monofásica devem ocorrer ao longo da extensão das linhas de amarração. Monroe *et al.* (1990) estudaram o problema da injeção de gás em sistemas contendo quatro componentes. Dindoruk (1992), Johns (1992), e Orr Jr. *et al.* (1995) generalizaram esse trabalho para um sistema com  $n$  componentes.

Uma consequência importante desses trabalhos foi o desenvolvimento de métodos para calcular a pressão mínima de miscibilidade (Jensen e Michelsen, 1990, Jessen *et al.*, 1998, Wang, 1998, Wang e Orr Jr., 1998). Em Wang e Orr Jr. (1997), foi sugerido que o fluxo fracionário, apesar de utilizado para a construção

das soluções, não teria efeito na determinação da pressão mínima de miscibilidade. Esse fenômeno ainda não está totalmente esclarecido. É oportuno ressaltar que a pressão mínima de miscibilidade (MMP) é uma propriedade termodinâmica e não deveria depender das propriedades de transporte do meio poroso (permeabilidades relativas e viscosidades das fases). A prova da independência da MMP em relação às propriedades citadas é um importante problema para o entendimento do processo de deslocamento de óleo por gases em reservatórios de petróleo.

Neste capítulo, o sistema de equações que modela o fluxo bifásico multicomponente em meio porosos é discutido. A introdução de um potencial associado com uma lei de conservação e posterior mudança de variáveis independentes reduz a ordem do sistema. Esse sistema de equações inclui em seus parâmetros propriedades termodinâmicas e de transporte, enquanto que o sistema auxiliar (reduzido) apresenta apenas propriedades termodinâmicas. As equações deduzidas para a projeção e levantamento da solução permitem a construção de soluções para o sistema de equações que modelam o fenômeno a partir das soluções do sistema auxiliar.

#### 4.1 - Modelo Físico-Matemático

Considerando o deslocamento linear de óleo por gás em um reservatório homogêneo e isotrópico em que  $n$  componentes estão distribuídos entre as fases, temos a seguinte lei da conservação da massa do  $i$ -ésimo componente:

$$\phi \frac{\partial (l_i^m \rho_l s + g_i^m \rho_g (1-s))}{\partial t} + \frac{\partial (l_i^m \rho_l u_l + g_i^m \rho_g u_g)}{\partial x} = 0, i=1, \dots, n \quad (4.1-1)$$

A equação de Darcy para fluxo bifásico multicomponente é dada por:

$$u_{\pi} = -k \frac{k_{r\pi}(s, \vec{g}^m) \partial P}{\mu_{\pi}(\vec{g}^m) \partial x} \quad (4.1-2)$$

Na expressão acima  $\vec{g}^m$  é um vetor com n-2 frações mássicas independentes. As demais concentrações são funções de  $\vec{g}^m$ . Essas frações são calculadas a partir das condições de equilíbrio termodinâmico, onde as fugacidades de cada componente em todas as fases são iguais:

$$\begin{aligned} f_i^l(\vec{l}^m) &= f_i^g(\vec{g}^m, g_n^m), \quad i = 1, 2, \dots, n \\ \vec{g}^m &= (g_2^m, g_3^m, \dots, g_{n-1}^m), \quad \vec{l}^m = (l_2^m, l_3^m, \dots, l_n^m) \end{aligned} \quad (4.1-3)$$

além, obviamente, da restrição de que o somatório das frações mássicas de cada fase deve ser igual a 1.

A lei de Amagat para fluidos incompressíveis é dada por:

$$V^l = \sum_i V_i^l, V^g = \sum_i V_i^g \quad (4.1-4)$$

A equação acima permite converter as frações mássicas em frações volumétricas. Se, além disso, as massas específicas de cada componente forem iguais em ambas as fases, temos:

$$\rho_l l_i^m = \rho_i l_i, \rho_g g_i^m = \rho_i g_i \quad (4.1-5)$$

Como somente n-2 frações volumétricas são independentes, escolhamos  $g_2$ ,  $g_3$ , ...,  $g_{n-1}$  como variáveis independentes:

$$\begin{aligned} g_n &= g_n(\vec{g}), l_i = l_i(\vec{g}), \quad i = 2, 3, \dots, n \\ \vec{g} &= (g_2, g_3, \dots, g_{n-1}) \end{aligned} \quad (4.1-6)$$

A conservação do volume de cada componente em ambas as fases pode ser descrita através de:

$$\phi \frac{\partial (l_i s + g_i (1-s))}{\partial t} + \frac{\partial (l_i u_l + g_i u_g)}{\partial x} = 0, i=1, \dots, n \quad (4.1-7)$$

Somando as n equações obtemos a conservação do fluxo total:

$$u = u(t) \quad (4.1-8)$$

Introduzindo as variáveis adimensionais:

$$X = \frac{x}{L} \quad (4.1-9)$$

$$T = \frac{\int_0^t u(y) dy}{\phi L}$$

A função fluxo fracionário é a fração do fluxo da fase líquida no fluxo total:

$$u_l = f u$$

$$u_g = (1-f) u \quad (4.1-10)$$

$$f(s, \bar{g}) = \frac{k_{rl}(s, \bar{g}) / \mu_l(\bar{g})}{k_{rl}(s, \bar{g}) / \mu_l(\bar{g}) + k_{rg}(s, \bar{g}) / \mu_g(\bar{g})}$$

A função  $f(s, \bar{g})$  satisfaz as seguintes condições:

$$f'_s(s, \bar{g}) > 0$$

$$f(0, \bar{g}) = 0$$

$$f(1, \bar{g}) = 1 \quad (4.1-11)$$

Definindo a velocidade total e a concentração total do componente i como

$$U_i = l_i f + g_i (1-f), C_i = l_i s + g_i (1-s) \quad (4.1-12)$$

chegamos ao seguinte conjunto de equações da conservação do volume:

$$\frac{\partial C_i}{\partial T} + \frac{\partial U_i}{\partial X} = 0, i=1, \dots, n \quad (4.1-13)$$

Porém, somente n-1 equações são independentes em (4.1-13). Escolhemos as equações  $i=2, 3, \dots, n$ . As incógnitas no sistema (4.1-13) são  $s(X,T)$  e o vetor com n-2 componentes  $\vec{g}(X,T)$ . Deste ponto em diante, o índice é retirado para  $i=n$ , ou seja,  $U=U_n$  e  $C=C_n$ .

As equações para  $i=2, 3, \dots, n-1$  podem ser transformadas pela introdução das seguintes variáveis

$$\begin{aligned} \alpha_i(\vec{g}) &= \frac{l_i - g_i}{l_n - g_n} \\ \beta_i(\vec{g}) &= g_i - \alpha_i g_n \end{aligned} \quad (4.1-14)$$

resultando em:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\alpha_i(\vec{g})C + \beta_i(\vec{g})) + \frac{\partial}{\partial X}(\alpha_i(\vec{g})U + \beta_i(\vec{g})) = 0, i=2, 3, \dots, n-1 \quad (4.1-15)$$

Deste ponto em diante, o vetor  $\vec{\beta}$  com n-2 componentes será utilizado no lugar do vetor  $\vec{g}$ , que possui a mesma dimensão.

Chegamos, então, ao seguinte sistema com n-1 equações:

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial U(C, \vec{\beta})}{\partial X} = 0 \quad (4.1-16)$$

$$\frac{\partial(\alpha_i(\vec{\beta})C + \beta_i)}{\partial T} + \frac{\partial(\alpha_i(\vec{\beta})U + \beta_i)}{\partial X} = 0, i=2, 3, \dots, n-1 \quad (4.1-17)$$

As incógnitas em (4.1-16), (4.1-17) são  $C(X,T)$  e  $\vec{\beta}(X,T)$ .

Se transformarmos as coordenadas do diagrama ternário (Figura 1.1-7) para o sistema cartesiano, é possível entender o significado geométrico das variáveis  $\alpha_i$  e  $\beta_i$ . Na Figura 4.1-1 pode ser visto o diagrama ternário no novo sistema de coordenadas.

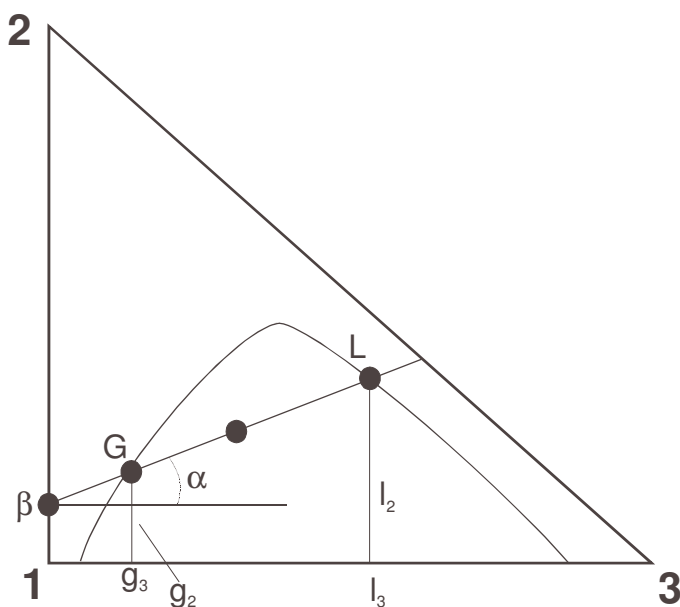


Figura 4.1-1: Diagrama ternário em coordenadas cartesianas

Para um sistema contendo  $n$  componentes, a projeção da linha de amarração no plano  $(C_i, C_n)$  do  $n$ -edro correspondente é apresentada na Figura 4.1-2.

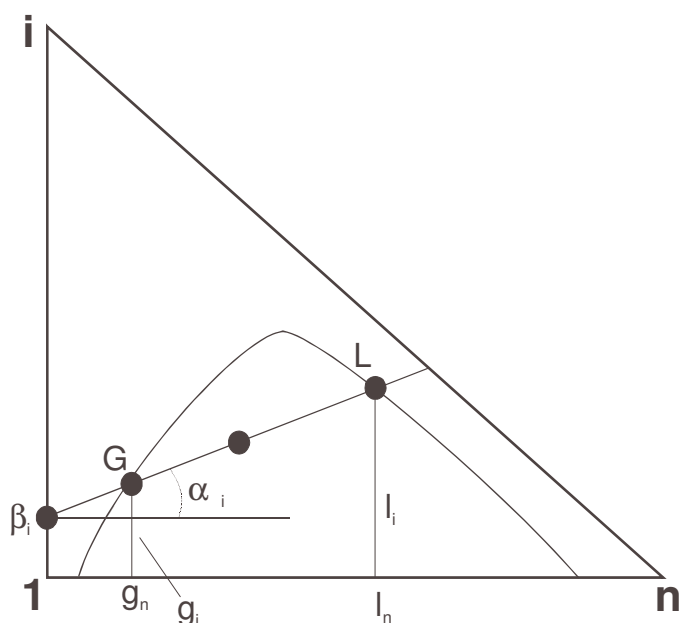


Figura 4.1-2: Projeção da linha de amarração no plano  $(C_i, C_n)$

A injeção de gás com uma determinada composição em um reservatório de óleo de composição conhecida é descrita pelo seguinte problema de Riemann:

$$T=0: C(X) = \begin{cases} C_L, & X < 0 \\ C_R, & X > 0 \end{cases}, \bar{\beta}(X) = \begin{cases} \bar{\beta}_L, & X < 0 \\ \bar{\beta}_R, & X > 0 \end{cases} \quad (4.1-18)$$

#### 4.2 - Separação dos Sistemas

Introduzindo a função potencial a partir da equação (4.1-16):

$$C = -\frac{\partial \Phi}{\partial X}, U = \frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad (4.2-1)$$

*Lema 1.* A função potencial  $\Phi(X, T)$  é contínua.

Prova. Vamos escolher qualquer curva conectando os pontos (0,0) e (X,T) no plano X-T. A partir de (4.2-1) segue que a expressão para o potencial  $\Phi$ :

$$\Phi(X, T) = \int_{0,0}^{X,T} U dT - C dX \quad (4.2-2)$$

Ambas as funções  $C(X, T)$  e  $U(X, T)$  são limitadas. Portanto a integral também é uma função contínua limitada.

*Lema 2.* Se  $C(X, T)$  e  $\bar{\beta}(X, T)$  são soluções de (4.1-16) e (4.1-17) e  $\Phi(X, T)$  é a função potencial (4.2-2), então a função  $\bar{\beta}(\Psi, \Phi)$  obedece à seguinte lei da conservação:



$$\oint_{\partial\Omega} \vec{\alpha} d\Phi - \vec{\beta} d\Psi = 0 \quad (4.2-3)$$

onde  $\Omega$  é um domínio fechado  $\Omega \subset R^2$ .

Prova. Aplicando o Teorema de Green em (4.1-17):

$$\oint_{\partial\Omega} (\vec{\alpha}U + \vec{\beta})dT - (\vec{\alpha}C + \vec{\beta})dX = 0 \quad (4.2-4)$$

e utilizando a definição do potencial, temos:

$$\begin{aligned} \oint_{\partial\Omega} (\vec{\alpha}U + \vec{\beta})dT - (\vec{\alpha}C + \vec{\beta})dX &= \oint_{\partial\Omega} \vec{\alpha}(U dT - C dX) - \vec{\beta}(dX - dT) = \oint_{\partial\Omega} \vec{\alpha} d\Phi - \vec{\beta} d\Psi = 0 \\ \Psi &= X - T \end{aligned} \quad (4.2-5)$$

Em domínios onde a solução é uma função suave, a partir de (4.2-5) temos o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

$$\frac{\partial \vec{\beta}}{\partial \Phi} + \frac{\partial \vec{\alpha}(\vec{\beta})}{\partial \Psi} = 0 \quad (4.2-6)$$

O sistema (4.2-6) é chamado de sistema auxiliar. É importante notar que o sistema (4.1-16), (4.1-17) contém tanto propriedades de transporte quanto funções termodinâmicas, enquanto que o sistema (4.2-6) é composto de funções termodinâmicas somente.

A partir de (4.2-5) temos as condições de Rankine-Hugoniot nas descontinuidades:

$$[\vec{\beta}]V = [\vec{\alpha}(\vec{\beta})] \quad (4.2-7)$$

Desse ponto em diante, a seguinte transformação de variáveis independentes será utilizada:

$$\Theta:(X, T) \rightarrow (\Psi, \Phi) \quad (4.2-8)$$

O Jacobiano do mapeamento acima é igual a  $U+C$ , ou seja, é não negativo, preservando a orientação. Além disso, o mapeamento se degenera se e somente se  $U=C=0$ .

*Lema 3.* O problema de Cauchy para o sistema (4.1-16), (4.1-17):

$$T=0: C=C_0(X), \vec{\beta}=\vec{\beta}_0(X) \quad (4.2-9)$$

corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar (4.2-6):  $C_0(X)$  e  $\vec{\beta}_0(X)$  são definidos ao longo da curva  $\Phi=\Phi_0(\Psi)$ :

$$\Phi=\Phi_0(\Psi)=-\int_0^\Psi C_0(\Psi)d\Psi; \vec{\beta}=\vec{\beta}_0(\Psi) \quad (4.2-10)$$

As condições iniciais e a curva  $\Phi=\Phi_0(\Psi)$  estão mostradas na Figura 4.2-1.

*Lema 4.* O problema de valor inicial e de contorno para o sistema (4.1-16), (4.1-17):

$$T=0, X>0: C=C_0(X), \vec{\beta}=\vec{\beta}_0(X) \quad (4.2-11)$$

$$X=0, T>0: U=U^0(T), \vec{\beta}=\vec{\beta}^0(T) \quad (4.2-12)$$

corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar (4.2-6):

$$\Phi=\Phi_0(\Psi)=-\int_0^X C_0(\Psi)d\Psi, \Psi>0: C=C_0(\Psi), \vec{\beta}=\vec{\beta}_0(\Psi) \quad (4.2-13)$$

$$\Phi=\Phi^0(\Psi)=\int_0^\Psi U^0(\Psi)d\Psi, \Psi<0: U=U^0(\Psi), \vec{\beta}=\vec{\beta}^0(\Psi) \quad (4.2-14)$$

As condições iniciais do sistema auxiliar são definidas ao longo da curva  $\Phi = \Phi_0(\Psi)$ . As condições de contorno para o sistema auxiliar estão definidas ao longo da curva  $\Phi = \Phi^0(\Psi)$ . As condições iniciais e de contorno para o sistema auxiliar podem ser vistas na Figura 4.2-2.

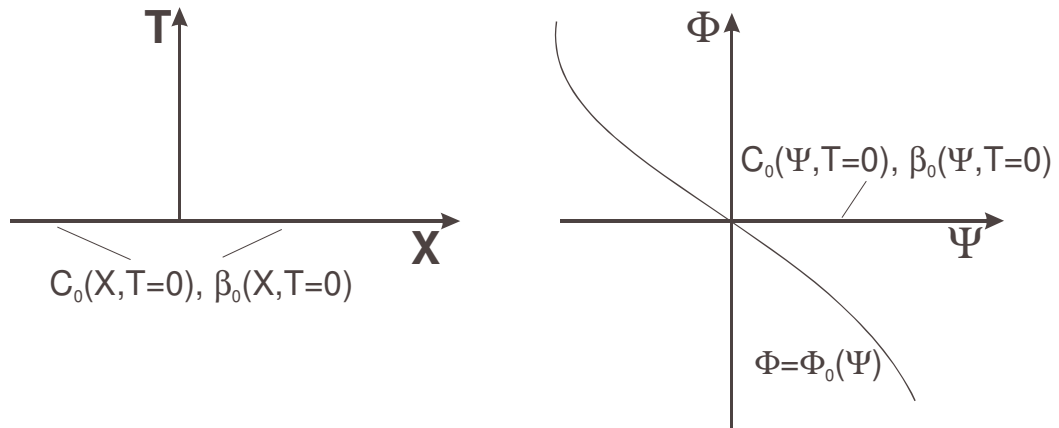


Figura 4.2-1: O problema de Cauchy nos espaços  $(X, T)$  e  $(\psi, \Phi)$

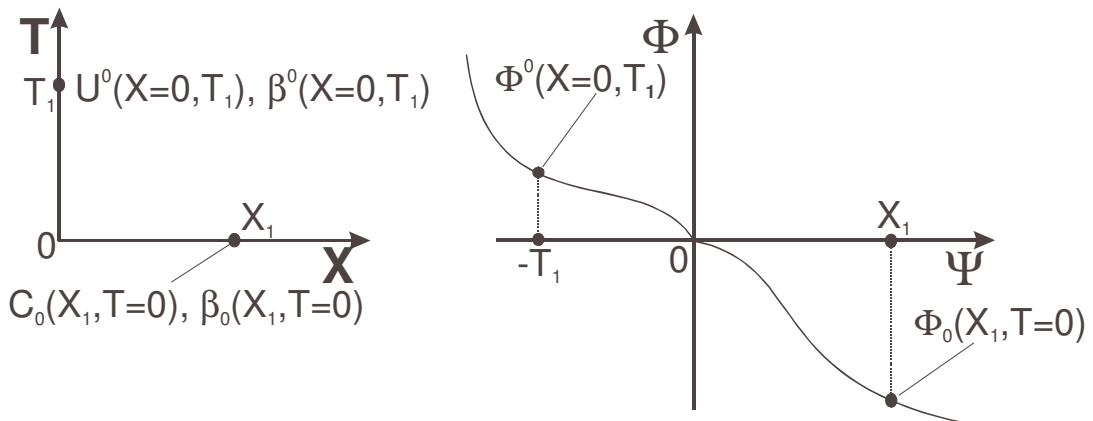


Figura 4.2-2: O problema de valor inicial e de contorno nos espaços  $(X, T)$  e  $(\psi, \Phi)$

### 4.3 - A Equação do Levantamento

Suponha que a solução do problema de Cauchy auxiliar  $\vec{\beta}(\Psi, \Phi)$  seja conhecida. Substituindo  $C = C(\Psi(X, T), \Phi(X, T))$  e  $\vec{\beta} = \vec{\beta}(\Psi(X, T), \Phi(X, T))$  na lei da

conservação (4.1-16) obtemos a equação do levantamento para a incógnita  $C=C(\Psi, \Phi)$ :

$$-\frac{\partial C}{\partial \Psi} + U \frac{\partial C}{\partial \Phi} + \frac{\partial U}{\partial \Psi} - C \frac{\partial U}{\partial \Phi} = 0 \quad (4.3-1)$$

Vamos admitir agora que o problema acima também foi resolvido. Logo,  $C=C(\Psi, \Phi)$  e  $\vec{\beta}=\vec{\beta}(\Psi, \Phi)$  são funções conhecidas. A partir das definições de  $\psi$  e  $\Phi$  temos:

$$dT = \frac{1}{U-C} d\Phi + \frac{C}{U-C} d\Psi \quad (4.3-2)$$

$$dX = \frac{1}{U-C} d\Phi + \frac{U}{U-C} d\Psi \quad (4.3-3)$$

Resolvendo as equações (4.3-2), (4.3-3) encontramos  $X=X(\Psi, \Phi)$  e  $T=T(\Psi, \Phi)$ . A inversão dessas expressões resulta em uma equação para o potencial  $\Phi=\Phi(X, T)$ . A sua substituição na solução de  $C(\Psi, \Phi)$  e  $\vec{\beta}(\Psi, \Phi)$  nos dá as expressões finais para  $C(X, T)$  e  $\vec{\beta}(X, T)$ :

$$C(X, T) = C((X-T), \Phi(X, T)), \vec{\beta}(X, T) = \vec{\beta}((X-T), \Phi(X, T)) \quad (4.3-4)$$

Dessa forma, a mudança de variáveis independentes  $(X, T) \rightarrow (\Psi, \Phi)$  divide o sistema (4.1-16), (4.1-17) no sistema auxiliar (4.2-6) mais a equação do levantamento (4.3-1).

O algoritmo para solução do sistema (4.1-16), (4.1-17) consiste de:

- solução do problema auxiliar,
- solução do problema do levantamento,
- mapeamento inverso das variáveis independentes.

#### 4.4 - O Problema de Riemann

A solução do problema de Riemann para o sistema (4.1-16), (4.1-17) é auto-similar:

$$C = C(\xi), \vec{\beta} = \vec{\beta}(\xi), \xi = \frac{X}{T} \quad (4.4-1)$$

O problema de Riemann para (4.1-16), (4.1-17) corresponde ao seguinte problema para o sistema auxiliar:

$$\eta = \frac{\Phi}{\Psi} = -C_L : \vec{\beta} = \vec{\beta}_L, \eta = \frac{\Phi}{\Psi} = -C_R : \vec{\beta} = \vec{\beta}_R \quad (4.4-2)$$

Essas curvas podem ser vistas na Figura 4.4-1.

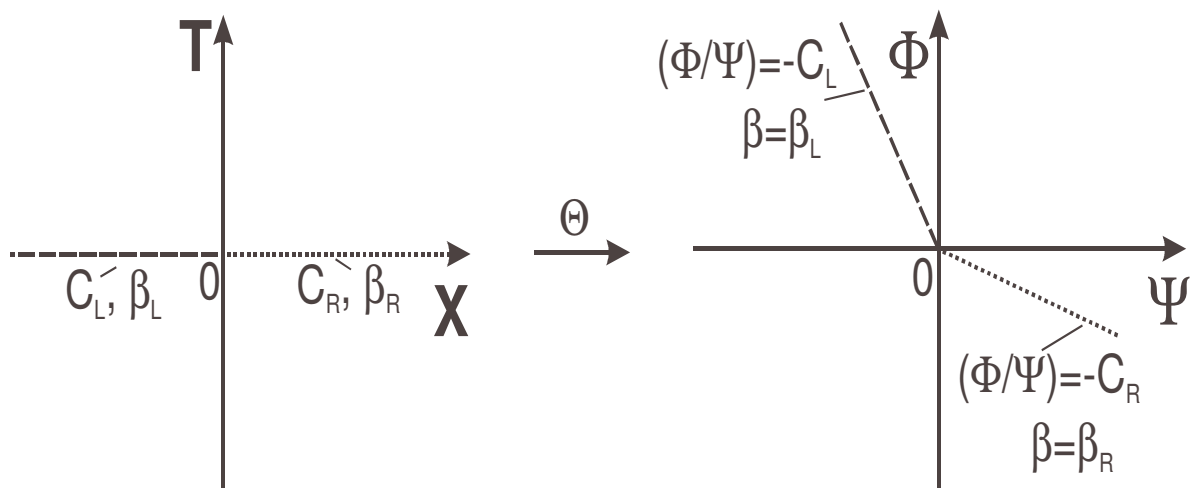


Figura 4.4-1: O problema de Riemann nos espaços  $(X, T)$  e  $(\Psi, \Phi)$

#### 4.5 - O Princípio da Projeção

Nesta seção será mostrado que a projeção das características, ondas de rarefação e choques do sistema (4.1-16), (4.1-17) no espaço  $\vec{\beta}$  são características, ondas de rarefação e choques do sistema auxiliar (4.2-6).

##### 4.5.1 - Projeção das Velocidades Características

O sistema auxiliar pode ser escrito na forma:

$$\frac{\partial \vec{\beta}}{\partial \Phi} + A \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial \Psi} = 0 \quad (4.5.1-1)$$

onde  $A(\vec{\beta})$  é a matriz com os elementos  $a_{ij} = \frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_j}$ . Suas velocidades características são denominadas  $\lambda_i$ ,  $i=2, \dots, n-1$ .

Expandindo as derivadas em (4.1-17) e agrupando termos:

$$(AC + 1_{n-2}) \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial T} + (AU + 1_{n-2}) \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial X} = 0 \quad (4.5.1-2)$$

onde  $1_{n-2}$  é uma matriz diagonal com  $n-2$  linhas e  $n-2$  colunas cujos elementos são iguais a um.

A multiplicação à esquerda de ambos os lados de (4.5.1-2) por  $(A(\vec{\beta})C + 1_{n-2})^{-1}$  leva o sistema (4.1-16), (4.1-17) à seguinte forma evolucionária:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} + G(\bar{u}) \frac{\partial \bar{u}}{\partial X} = 0 \quad (4.5.1-3)$$

onde o vetor  $\bar{u}$  é composto pelos elementos  $(C, \vec{\beta})$  e a matriz  $G(\bar{u})$  é composta pelos seguintes elementos:

$$G(\bar{u}) = \begin{vmatrix} U'_C & U'_\beta \\ 0 & (AC + 1_{n-2})^{-1} (AU + 1_{n-2}) \end{vmatrix} \quad (4.5.1-4)$$

Na matriz acima  $U'_\beta$  é um vetor cujos elementos são  $\partial U / \partial \beta_i$ .

Todos os elementos da primeira coluna da matriz G são iguais a zero, com exceção do primeiro. Desta forma,

$$\det \|G - \Lambda 1_{n-1}\| = (U'_C - \Lambda) \det \left( (AC + 1_{n-2})^{-1} (AU + 1_{n-2}) - \Lambda 1_{n-2} \right) \quad (4.5.1-5)$$

As n-1 raízes do polinômio (4.5.1-5) são os autovalores  $\Lambda_1, \dots, \Lambda_i, \dots, \Lambda_{n-1}$  da matriz G. Portanto:

$$\Lambda_1 = \frac{\partial U}{\partial C}(C, \vec{\beta}) \quad (4.5.1-6)$$

Os autovetores à esquerda correspondentes aos autovalores  $\Lambda_i$  são calculados através da seguinte expressão:

$$(l_1^i, \vec{l}^i) \begin{pmatrix} U'_C - \Lambda_i & U'_\beta \\ 0 & (AC + 1_{n-2})^{-1} (AU + 1_{n-2}) - \Lambda_i 1_{n-2} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.5.1-7)$$

onde  $\vec{l}^i = (l_2^i, l_3^i, \dots, l_{n-1}^i)$ .

Manipulando a equação acima é possível verificar que  $\vec{l}^i$  é o autovetor à esquerda da matriz A correspondente ao autovalor  $\lambda_i$ . Os autovalores dos dois sistemas se relacionam através da expressão:

$$\lambda_i(\vec{\beta}) = \frac{\Lambda_i - 1}{U - \Lambda_i C} \quad (4.5.1-8)$$

ou, explicitando  $\Lambda_i$ :

$$\Lambda_i(C, \vec{\beta}) = \frac{1 + \lambda_i(\vec{\beta})U}{1 + \lambda_i(\vec{\beta})C} \quad (4.5.1-9)$$

As equações (4.5.1-8) e (4.5.1-9) mostram o relacionamento entre as velocidades características dos dois sistemas.

#### 4.5.2 - Projeção das Características

O autovetor correspondente ao autovalor  $\Lambda_1 = U'_C$  é dado por:

$$(1, \vec{l}^1), \vec{l}^1 = -U'_\beta \left( (AC + 1_{n-2})^{-1} (AU + 1_{n-2}) - U'_C 1_{n-2} \right)^{-1} \quad (4.5.2-1)$$

Essas características denominam-se C-características. A partir de (4.5.1-7) deduz-se que os autovetores à esquerda correspondentes aos autovalores  $\Lambda_i$  são  $(0, \vec{l}^i)$ , onde  $\vec{l}^i$  é um autovetor à esquerda da matriz A correspondente ao autovalor  $\lambda_i$ . Essas características são chamadas  $\beta$ -características.

#### 4.5.3 - Projeção das Ondas de Choque

Neste item será apresentada a relação entre as condições de Rankine-Hugoniot para o sistema (4.1-16), (4.1-17) e para o sistema auxiliar (4.2-6).



As condições de Rankine-Hugoniot do choque no sistema (4.1-16), (4.1-17) são:

$$\begin{aligned} [C]D &= [U] \\ [\alpha_i C + \beta_i]D &= [\alpha_i U + \beta], i=2, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (4.5.3-1)$$

Inicialmente considere o caso onde somente C varia no choque. A partir de (4.5.3-1):

$$D = \frac{[U]}{[C]}, [\beta_i] = 0, i=2, \dots, n-1 \quad (4.5.3-2)$$

Desta forma, nos casos em que  $\vec{\beta}^- = \vec{\beta}^+$  as condições de Rankine-Hugoniot são as mesmas da equação (4.1-16) isoladamente. Esses choques são idênticos aos da equação de Buckley-Leverett (Buckley e Leverett, 1942) e serão chamados de C-choques.

Vamos avaliar agora o caso de um  $\beta$ -choque ( $\vec{\beta}^- \neq \vec{\beta}^+$ ). Aplicando a fórmula do salto de um produto

$$[ab] = a^\pm [b] + [a]b^\mp$$

em ambos os lados das n equações (4.5.3-1) é possível obter

$$D = \frac{U^- + \cancel{[\beta_i]} / \cancel{[\alpha_i]}}{C^- + \cancel{[\beta_i]} / \cancel{[\alpha_i]}} = \frac{U^+ + \cancel{[\beta_i]} / \cancel{[\alpha_i]}}{C^+ + \cancel{[\beta_i]} / \cancel{[\alpha_i]}}, i=2, \dots, n-1 \quad (4.5.3-3)$$

A condição de Rankine-Hugoniot para o sistema auxiliar é:

$$V = \frac{[\alpha_i]}{[\beta_i]}, i=2, \dots, n-1 \quad (4.5.3-4)$$

Finalmente, a relação entre as condições do choque nos dois sistemas é dada por:

$$D = \frac{U^\pm + 1/V}{C^\pm + 1/V} \quad (4.5.3-5)$$

A Figura 4.5.3-1 apresenta os C-choques e  $\beta$ -choques do sistema (4.1-16), (4.1-17) e as suas projeções.

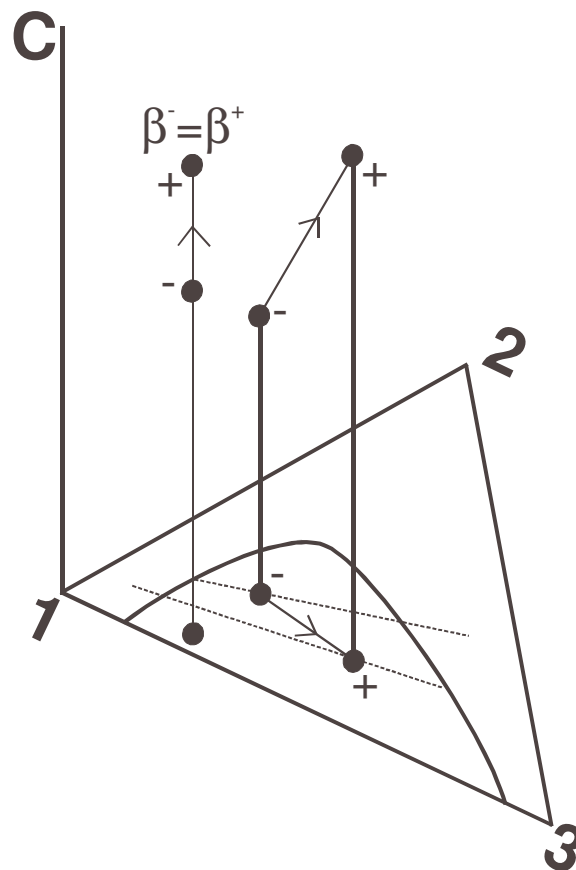


Figura 4.5.3-1: Projeção de C-choques e  $\beta$ -choques

#### 4.5.4 - Projeção das Ondas de Rarefação

As concentrações ao longo da onda de rarefação correspondente ao autovalor  $\Lambda_1 = U'_C$  são constantes.

O autovetor à direita correspondente ao autovalor  $\Lambda_1 = U'_C$  é obtido a partir do seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} 0 & U'_2 & \cdots & U'_{n-1} \\ 0 & b_{2,2} - U'_C & \cdots & b_{2,n-1} \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & b_{n-1,2} & \cdots & b_{n-1,n-1} - U'_C \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} r_1^1 \\ r_2^1 \\ \vdots \\ r_{n-1}^1 \end{bmatrix} = 0 \quad (4.5.4-1)$$

onde a matriz B é dada por:

$$B(C, \vec{\beta}) = (A(\vec{\beta})C + 1_{n-2})^{-1} (A(\vec{\beta})U + 1_{n-2})$$

Multiplicando o vetor  $\vec{r}^1$  pelas linhas correspondentes da matriz acima:

$$B\vec{r}^1 = U'_C \vec{r}^1 \quad (4.5.4-2)$$

Expandindo os termos de (4.5.4-2) obtemos:

$$A\vec{r}^1 = \frac{U'_C - 1}{U - CU'_C} \vec{r}^1 \quad (4.5.4-3)$$

Qualquer autovalor da matriz  $A(\vec{\beta})$  deveria depender somente de  $\vec{\beta}$ . Porém, o multiplicador do lado direito da expressão (4.5.4-3) depende de C. Como conseqüência, todos os componentes do vetor  $\vec{r}^1$  são nulos, com exceção de  $r_1^1$ , que pode assumir qualquer valor. Portanto, somente C varia ao longo da onda de rarefação correspondente a  $\Lambda_1 = U'_C$ , e essa onda é chamada de C-rarefação. A expressão para C em uma C-rarefação é dada por:

$$\xi = U'_C(C, \vec{\beta}) \quad (4.5.4-4)$$

A projeção da  $i$ -ésima ( $i=2, 3, \dots, n-1$ )  $\beta$ -rarefação do sistema (4.1-16), (4.1-17) corresponde à  $i$ -ésima onda de rarefação do sistema auxiliar.

Seja  $(r_1^i, \bar{r}^i)$ ,  $\bar{r}^i = (r_2^i, \dots, r_{n-1}^i)$  o autovetor à direita correspondente ao autovalor  $\Lambda_i$ :

$$\begin{bmatrix} U'_C - \Lambda_i & U'_i \\ 0 & B - \Lambda_i 1_{n-2} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} r_1^i \\ \bar{r}^i \end{bmatrix} = 0 \quad (4.5.4-5)$$

De (4.5.4-5) vem:

$$B \bar{r}^i = \Lambda_i \bar{r}^i \quad (4.5.4-6)$$

ou

$$(U - \Lambda_i C) A \bar{r}^i = (\Lambda_i - 1) \bar{r}^i \quad (4.5.4-7)$$

A partir de (4.5.4-7) segue que  $\bar{r}^i$  é um autovetor à direita da matriz A:

$$(A) \bar{r}^i = \frac{\Lambda_i - 1}{U - \Lambda_i C} \bar{r}^i \quad (4.5.4-8)$$

ou seja, os  $\beta$ -componentes dos autovetores à direita do sistema (4.1-14), (4.1-17) são autovetores à direita do sistema auxiliar.

O C-componente do autovetor à direita é obtido a partir da primeira equação de (4.5.4-5):

$$(U'_C - \Lambda_i) r_1^i + U'_{\beta_i} \bar{r}^i = 0 \quad (4.5.4-9)$$

$$r_1^i = \frac{U'_{\beta_i} \bar{r}^i}{(\Lambda_i - U'_C)} \quad (4.5.4-10)$$

A Figura 4.5.4-1 mostra as ondas de rarefação do sistema (4.1-16), (4.1-17) e as suas projeções.

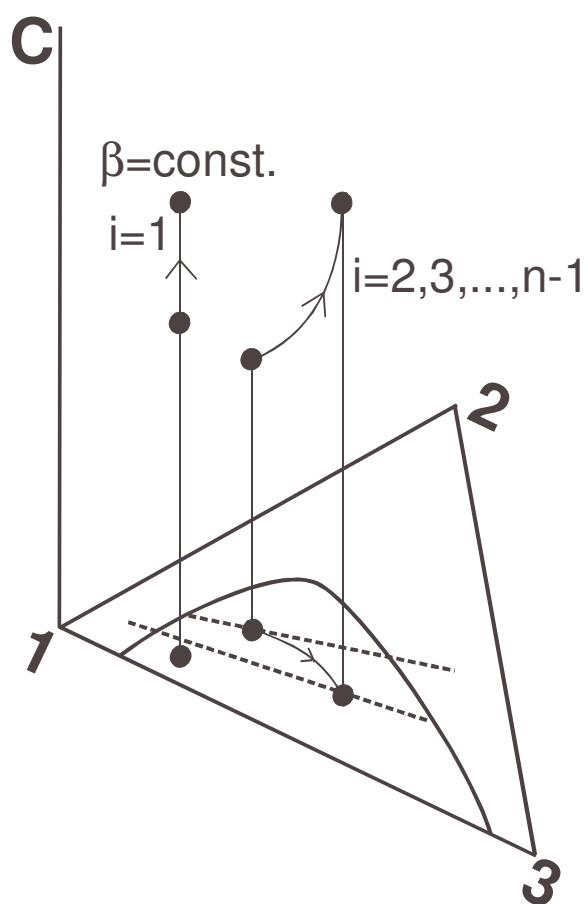


Figura 4.5.4-1: Projeção de C-características e  $\beta$ -características

## Conclusões

O sistema de  $n+1$  leis da conservação que governa o fluxo bifásico em meios porosos com  $n$  componentes dissolvidos na fase aquosa pode ser reduzido a um sistema auxiliar com  $n$  equações através da introdução de uma função potencial associada à conservação do volume da fase aquosa. A mudança de variáveis independentes proposta transforma não apenas o sistema de equações, como também o problema de valor inicial e o problema de valor inicial e de contorno. A aplicação da transformação de coordenadas na equação de conservação da água dá origem à equação do levantamento.

O procedimento de solução do sistema de equações original consiste de:

- solução do sistema auxiliar e obtenção das concentrações no novo sistema de coordenadas,
- solução da equação do levantamento e obtenção da saturação no novo sistema de coordenadas,
- cálculo da transformação inversa das variáveis independentes a fim de obter as concentrações e a saturação nas coordenadas originais.

A redução do número de equações permite obter soluções de vários problemas unidimensionais. Isotermas de adsorção complexas dificultam a solução do sistema original, porém, são mais simples de serem resolvidas após a mudança de variáveis independentes que dá origem ao sistema auxiliar. Uma vez que esse sistema é resolvido, o procedimento de levantamento da solução pode ser executado mesmo para os casos em que o comportamento das curvas de fluxo fracionário não é usual. Isso permite construir soluções exatas do problema de deslocamento de óleo por água contendo  $n$  polímeros dissolvidos no caso em que a

dependência do fluxo fracionário em relação às concentrações ao longo do caminho da solução é monótona. Nos casos não-monótonos também é possível resolver o problema desde que a derivada do fluxo fracionário em relação às concentrações mude de sinal apenas uma vez.

O sistema auxiliar contém apenas funções termodinâmicas (isotermas de adsorção) enquanto que o sistema original apresenta funções termodinâmicas e parâmetros de transporte (permeabilidades relativas e viscosidades). Logo, as transições de fase que ocorrem durante o deslocamento de óleo são consequência somente da solução do sistema auxiliar, ou seja, elas são independentes das propriedades dos fluidos e da rocha. Por exemplo, as condições de mistura do polímero injetado com sais dissolvidos na água da formação são independentes do meio poroso e do óleo nele contido.

Resultados análogos foram obtidos para os processos miscíveis de recuperação avançada de petróleo, um sistema que rege o deslocamento bifásico multicomponente com transferência de massa entre as fases. Nesse caso, o número de equações é reduzido de  $n-1$  para  $n-2$ . O procedimento para o levantamento da solução do sistema auxiliar é idêntico ao descrito anteriormente. A existência de variáveis termodinâmicas apenas no sistema reduzido auxiliar permite explicar a independência da pressão mínima de miscibilidade (MMP) das propriedades de transporte do sistema, ou seja, das permeabilidades relativas e das viscosidades das fases.

De uma forma resumida, as principais conclusões desse trabalho são as seguintes:

1. a mudança de variáveis independentes nos modelos matemáticos que descrevem o fluxo bifásico unidimensional de processos químicos e miscíveis de recuperação avançada de petróleo dividem o sistema de equações em um sistema auxiliar e uma equação do levantamento,
2. o procedimento de solução do problema apresenta três estágios: solução do problema auxiliar, solução do problema do levantamento, e inversão da transformação das variáveis independentes,

3. as transições termodinâmicas que ocorrem na solução desse tipo de problema são independentes das permeabilidades relativas e viscosidades das fases.

Para futuros trabalhos sugerimos:

1. a classificação das soluções do problema de deslocamento de óleo por água contendo polímeros considerando diferentes dependências da isoterma de adsorção da concentração de sais presentes no processo,
2. classificação das soluções do problema de injeção de gás em reservatórios em sistemas contendo quatro componentes considerando os diferentes casos de comportamento do sistema termodinâmico,
3. desenvolvimento de um procedimento para o cálculo da pressão mínima de miscibilidade a partir da solução do sistema auxiliar,
4. usar a independência entre a termodinâmica e a hidrodinâmica aqui demonstrada para a avaliação do desempenho de simuladores numéricos de reservatórios.



## Referências Bibliográficas

- Alishayeva, O.M., Entov, V.M. (1983) On the Effect of Inaccessible Pore Volumes on the Displacement of Oil by a Polymer Solution. *Fluid Dynamics*, 6.
- Alishayeva, O.M., Entov, V.M., Zazovsky, A.F. (1982) On the Structure of Conjugated Saturation and Concentration Shocks in the Problem of Oil Displacement by an Active Chemical. *App. Math. Tech. Phys.*, 5.
- Atkins, P.W. (1994) *Physical Chemistry*. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 1031p.
- Barenblatt, G.I., Entov, V.M., Ryzhik, V.M. (1991) *Theory of Fluid Flows Through Natural Rocks*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Batycky, R.P., Thiele, M.R., Blunt, M.J. (1996) A Streamline Simulator to Model Field Scale 3-D Flow. *Proc. Fifth Euro. Conf. on the Mathematics of Oil Recovery*, Leoben.
- Bedrikovetsky, P.G. (1982) The Displacement of Oil by a Chemical Slug with Water Drive. *Fluid Dynamics*, 3.
- Bedrikovetsky, P.G. (1983) Two-Phase Three-Component Flow in Porous Media in the Displacement of Oil by Chemicals. *App. Math. Tech. Phys.*, 5.

- Bedrikovetsky, P.G. (1993) *Petroleum Engineering and Development Studies: Mathematical Theory of Oil and Gas Recovery. With Applications to ex-USSR Oil and Gas Fields*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Vol. 4, 575p.
- Bedrikovetsky, P.G., Chumak, M.L. (1992) Riemann Problem for Two-Phase Four and More Component Displacement (Ideal Mixtures). *Proc. Third Euro. Conf. on the Mathematics of Oil Recovery*, Delft, p. 139-148.
- Bedrikovetsky, P.G., Dorfman, Y.E. (1982) Non-Linear Waves in Two-Phase Three-Component Flow in Porous Media. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 264(1):60-65 (em russo).
- Bedrikovetsky, P.G., Kanevskaya, R.D., Lurie, M.V. (1985) Effects of the Kinetics of Sorption, Dissolving and Heat Transfer on the Displacement of Oil by Chemical Fluids. *Fluid Dynamics*, 6.
- Bedrikovetsky, P.G., Lurie, M.V. (1983) Stability and Admissibility of Shocks in the Systems of Equations of Two-Phase Seepage. *App. Math. Mech.*, 47(4).
- Beggs, H.D., Robinson, J.R. (1975) Estimating the Viscosity of Crude Oil Systems. *Journal of Petroleum Technology*, September:1140-1141.
- Blunt, M.J., Liu, K., Thiele, M.R. (1995) A Generalized Streamline Method to Predict Reservoir Flow. *Proc. Eighth Euro. Symp. on Improved Oil Recovery*, Vienna.
- Braginskaya, G.S. (1982) Structure of the Front of Oil Displacement by a Solution of an Active Additive under Non-Isothermal Conditions when the Water Saturation of the Stratum is High. *Fluid Dynamics*, 1:148-152.
- Braginskaya, G.S., Entov, V.M. (1980) Nonisothermal Displacement of Oil by a Solution of an Active Additive. *Fluid Dynamics*, 6:873-880.
- Buckley, S.E., Leverett, M.C. (1942) Mechanisms of Fluid Displacement in Sands. *Transactions AIME*, 146:107-116.

- Claridge, E.L., Bondor, P.L. (1974) A Graphical Method for Calculating Linear Displacement with Mass Transfer and Continuously Changing Mobilities. *Soc. Petr. Eng. J.*, 14:609-618.
- Dake, L.P. (1978) *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 443p.
- Dahl, O., Johansen, T., Tveito, A., Winther, R. (1992) Multicomponent Chromatography in a 2-Phase Environment. *SIAM J. Appl. Math.*, 52(1):65-104.
- Dindoruk, B. (1992) *Analytical Theory of Multiphase Multicomponent Displacement in Porous Media*. Ph.D. Thesis, University of Stanford.
- Dindoruk, B., Orr Jr., F.M., Johns, R.T. (1997) Theory of Multicontact Miscible Displacement with Nitrogen. *Soc. Petr. Eng. J.*, 2(3):268-279.
- Dumore, J.M., Hagoort, J., Risseeuw, A.S. (1984) An Analytical Model for One-Dimensional, Three-Component Condensing and Vaporizing Gas Drive. *Soc. Petr. Eng. J.*, 24:169-179.
- Entov, V.M. (1981) Physico-Chemical Hydrodynamics of Processes in Porous Media (Mathematical Models of Enhanced Oil Recovery). *Uspekhi Mekhaniki*, 4(3):41-79 (em russo).
- Entov, V.M. (1987) State of the Art and Problems of Physico-Chemical Subterranean Hydrodynamics. *Problems of the Theory of Flow in Porous Media and the Mechanics of Enhanced Oil Recovery*. Moscow: Nauka, p. 80-88 (em russo).
- Entov, V.M. (1997) Nonlinear Waves in Physicochemical Hydrodynamics of Enhanced Oil Recovery. Multicomponent Flows. *Porous Media: Physics, Models, Simulation*, Moscow. Farrer Road: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 33-56.

- Entov, V.M., Kerimov, Z.A. (1986) Displacement of Oil by an Active Solution with a Nonmonotonic Effect on the Flow Distribution Function. *Fluid Dynamics*, 1:64-70.
- Entov, V.M., Polishchuk, A.M. (1975) Role of Sorption Processes with the Motion of Polymer Solutions in a Porous Medium. *Fluid Dynamics*, 3:422-428.
- Entov, V.M., Turetskaya, F.D., Voskov, D.V. (2002) On Approximation of Phase Equilibria of Multicomponent Hydrocarbon Mixtures and Prediction of Oil Displacement by Gas Injection. *Proc. Eighth Euro. Conf. on the Mathematics of Oil Recovery*, Freiberg.
- Entov, V.M., Voskov, D.V. (2000) On Oil Displacement by Gas Injection. *Proc. Seventh Euro. Conf. on the Mathematics of Oil Recovery*, Baveno.
- Entov, V.M., Zazovsky, A.F. (1982) On the Displacement of Oil by a Solution of Two Chemicals, One Active, One Neutral. *Fluid Dynamics*, 6.
- Fayers, F.J. (1962) Some Theoretical Results Concerning the Displacement of a Viscous Oil by a Hot Fluid in a Porous Medium. *J. Fluid Mech.*, 13:65-76.
- Fayers, F.J., Perrine, R.L. (1959) Mathematical Description of Detergent Flooding in Oil Reservoirs. *Transactions AIME*, 216:277-283.
- Frick, T.C. (1962) *Petroleum Production Handbook: Volume 2. Reservoir Engineering*. Dallas: Society of Petroleum Engineers of AIME.
- Ghetto, G., Paone, F., Villa, M. (1994) Reliability Analysis on PVT Correlations. *European Petroleum Conference*, London. Paper SPE 28904.
- Helfferich, F. (1981) Theory of Multicomponent Multiphase Displacement in Porous Media. *Soc. Petr. Eng. J.*, 21:51-62.

- Hirasaki, G.J. (1981) Application of the Theory of Multicomponent, Multiphase Displacement to Three-Component, Two-Phase Surfactant Flooding. *Soc. Petr. Eng. J.*, 21:191-204.
- Hirasaki, G.J. (1982) Ion Exchange with Clays in the Presence of Surfactants. *Soc. Petr. Eng. J.*, 22:181-192.
- Isaacson, E.L., Temple, J.B. (1986) Analysis of a Singular Hyperbolic System of Conservation Laws. *Journal of Differential Equations*, 65:250-268.
- Isaacson, E., Temple, B. (1990) The Structure of Asymptotic States in a Singular System of Conservation Laws. *Advances in Applied Mathematics*, 11:205-219.
- Jensen, F., Michelsen, M.L. (1990) Calculation of First Contact and Multiple Contact Minimum Miscibility Pressures. *In Situ*, 14(1):1-17.
- Jessen, K. (2000) *Effective Algorithms for the Study of Miscible Gas Injection Processes*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 150p.
- Jessen, K., Michelsen, M.L., Stenby, E.H. (1998) Global Approach for Calculation of Minimum Miscibility Pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 153:251-263.
- Jessen, K., Wang, Y., Ermakov, P., Zhu, J., Orr Jr., F.M. (1999) Fast, Approximate Solutions for 1-D Multicomponent Gas Injection Problems. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston. Paper SPE 56608.
- Johansen, T., Dindoruk, B., Orr Jr., F.M. (1994) Global Triangular Structure in Four-Component Conservation Laws. *Proc. Fourth Euro. Conf. on the Mathematics of Oil Recovery*, Roros.
- Johansen, T., Tveito, A., Winther, R. (1989) A Riemann Solver for a Two-Phase Multicomponent Process. *SIAM J. Sci. Statist. Comput.*, 10(5):846-879.

- Johansen, T., Winther, R. (1988) The Solution of the Riemann Problem for a Hyperbolic System of Conservation Laws Modelling Polymer Flooding. *SIAM J. Math. Anal.*, 19(3):541-566.
- Johansen, T., Winther, R. (1989) The Riemann Problem for Multicomponent Polymer Flooding. *SIAM J. Math. Anal.*, 20(4):908-929.
- Johns, R.T. (1992) *Analytical Theory of Multicomponent Gas Drives with Two-Phase Mass Transfer*. Ph.D. Thesis, University of Stanford.
- Johns, R.T., Dindoruk, B., Orr Jr., F.M. (1993) Analytical Theory of Combined Condensing/Vaporizing Gas Drives. *SPE Adv. Tech. Ser.*, 2(3):7-16.
- Johns, R.T., Orr Jr., F.M. (1996) Miscible Gas Displacement of Multicomponent Oils. *Soc. Petr. Eng. J.*, 1(1):39-50.
- Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R., Poettmann, F.H., Vary, J.A., Elenbaas, J.R., Weinaug, C.F. (1959) *Handbook of Natural Gas Engineering*. New York: McGraw-Hill Book Company Inc.
- Kesler, M.G., Lee, B.I. (1976) Improve Predictions of Enthalpy of Fractions. *Hydrocarbon Processing*, March:153-158.
- Lake, L.W. (1989) *Enhanced Oil Recovery*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 550p.
- Lake, L.W., Helfferich, F. (1978) Cation Exchange in Chemical Flooding. Part 2. The Effect of Dispersion, Cation Exchange and Polymer-Surfactant Adsorption on Chemical Flood Environment. *Soc. Petr. Eng. J.*, 18:435-444.
- Larson, R.G., Hirasaki, G.J. (1978) Analysis of the Physical Mechanism in Surfactant Flooding. *Soc. Petr. Eng. J.*, Fevereiro:42-58.

- Lax, P.D. (1957) Hyperbolic Systems of Conservation Laws, II. *Commun. Pure Appl. Math.*, 10(4):537-566.
- Logan, J.D. (1994) *An Introduction to Nonlinear Partial Differential Equations*. New York: John Wiley & Sons Inc., 400p.
- Martin, J.J. (1979) Cubic Equations of State - Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18(2):81-97.
- McCain Jr., W.D. (1990) *The Properties of Petroleum Fluids*. Tulsa: PennWell Publishing Company, 500p.
- Modell, M., Reid, R.C. (1983) *Thermodynamics and Its Applications*. 2. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 450p.
- Monroe, W.W., Silva, M.K., Larsen, L.L., Orr Jr., F.M. (1990) Composition Paths in Four Component Systems: Effect of Dissolved Methane on 1-D CO<sub>2</sub> Flood Performance. *SPE Res. Eng.*, 5:423-432.
- Moses, P.L. (1986) Engineering Applications of Phase Behavior of Crude Oil and Condensate Systems. *Journal of Petroleum Technology*, July:715-723.
- Oleinik, O.A. (1957) Discontinuous Solutions of Nonlinear Differential Equations. *Uspekhi Mat. Nauk*, 12(3):3-73 (em russo).
- Oleinik, O.A. (1959) On Uniqueness and Stability of a Generalized Solution of Cauchy's Problem for Quasilinear Equations. *Uspekhi Mat. Nauk*, 14(2):165-170 (em russo).
- Orr Jr., F.M., Dindoruk, B., Johns, R.T. (1995) Theory of Multicomponent Gas/Oil Displacement. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34:2661-2669.
- Patton, J.T., Coats, K.H., Colegrove, G.T. (1971) Prediction of Polymer Flood Performance. *Soc. Petr. Eng. J.*, 11(1):72-84.

- Peng, D.Y., Robinson, D.B. (1976) A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15:59-64.
- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (1984) *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. New York: McGraw-Hill Book Company Inc.
- Pope, G.A. (1980) The Application of Fractional Flow Theory to Enhanced Oil Recovery. *Soc. Petr. Eng. J.*, 20:191-205.
- Pope, G.A., Lake, L.W., Helfferich, F. (1978) Cation Exchange in Chemical Flooding. Part 1. Basic Theory without Dispersion. *Soc. Petr. Eng. J.*, 18:418-434.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.M. (1969) *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 600p.
- Rhee, H.K., Aris, R., Amundson, N.R. (1970) On the Theory of Multicomponent Chromatography. *Phil. Trans. Royal Soc., Ser. A*, 267:419-455.
- Riazi, M.R., Daubert, T.E. (1980) Simplify Property Prediction. *Hydrocarbon Processing*, March:115-116.
- Soave, G. (1972) Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, 27:1197-1203.
- Standing, M.B. (1947) A Pressure-Volume-Temperature Correlation for Mixtures of California Oils and Gases. *Drill. & Prod. Pract.*, 275-287.
- Temple, B. (1983) Systems of Conservation Laws with Invariant Submanifolds. *Transactions of the American Mathematical Society*, 280(2):781-795.



- Thiele, M.R., Blunt, M.J., Orr Jr., F.M. (1994a) Predicting Multicomponent, Multiphase Flow in Heterogeneous Systems Using Streamtubes. *Proc. Fifth Euro. Conf. on the Mathematics of Oil Recovery*, Roros.
- Thiele, M.R., Blunt, M.J., Orr Jr., F.M. (1994b) A New Technique for Predicting Flow in Heterogeneous Systems Using Streamtubes. *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa. Paper SPE/DOE 27934.
- Timmerman, E.H. (1982) *Practical Reservoir Engineering: Part I. Methods for Improving Accuracy or Input into Equations and Computer Programs*. Tulsa: PennWell Publishing Company.
- Tveito, A., Winther, R. (1991) Existence, Uniqueness and Continuous Dependence for a System of Hyperbolic Conservation Laws Modelling Polymer Flooding. *SIAM J. Math. Anal.*, 22(4):905-933.
- Twu, C.H. (1984) An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 16:137-150.
- Wachman, C. (1964) A Mathematical Theory of the Displacement of Oil and Water by Alcohol. *Soc. Petr. Eng. J.*, 4:250-266.
- Walsh, M.P., Lake, L.W. (1989) Applying Fractional Flow Theory to Solvent Flooding and Chase Fluids. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2:281-303.
- Wang, W. (1998) *Analytical Calculation of Minimum Miscibility Pressure*. Ph.D. Thesis, University of Stanford, 187p.
- Wang, Y., Orr Jr., F.M. (1997) Analytical Calculation of Minimum Miscibility Pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 139:101-124.
- Wang, Y., Orr Jr., F.M. (1998) Calculation of Minimum Miscibility Pressure. *SPE Eleventh Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa. Paper SPE 39683.

Zazovsky, A.F. (1983) The Influence of Reservoir Brine Salts on Effectiveness of Oil Displacement by Carbonated Water. *Fluid Dynamics*, 1.

Zazovsky, A.F. (1985) Shock Structure in Problems of Oil Displacement by Chemicals Influencing Phase Equilibrium. *Fluid Dynamics*, 5.

Zick, A.A. (1986) A Combined Condensing/Vaporizing Mechanism in the Displacement of Oil by Enriched Gas. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, New Orleans. Paper SPE 15493.