



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Marina de Castro Schwab

COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA PRODUÇÃO DE
GÁS DE FOLHELHO/*SHALE GAS*

Rio de Janeiro
2016



UFRJ

Marina de Castro Schwab

COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA PRODUÇÃO DE
GÁS DE FOLHELHO/*SHALE GAS*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Magali Christe Cammarota

Rio de Janeiro

2016

Schwab, Marina de Castro.

Composição e tratamento de efluentes líquidos da produção de gás de folhelho/*shale gas* / Marina de Castro Schwab. – 2016.
106 f.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Magali Christe Cammarota

1. Caracterização. 2. Tratamento. 3. Efluente líquido. 4. Gás de folhelho. 5. Gás de xisto I. Cammarota, Magali Christe. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



UFRJ

COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA PRODUÇÃO DE
GÁS DE FOLHELHO/*SHALE GAS*

Marina de Castro Schwab

Orientadora: Profa. Dra. Magali Christe Cammarota

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

Presidente, Profa. Magali Christe Cammarota, D. Sc., UFRJ

Priscilla Lopes Florido, D. Sc., CENPES/PETROBRAS

Profa. Lidia Yokoyama, D. Sc., UFRJ

Prof. Eduardo Gonçalves Serra, D. Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2016

AGRADECIMENTOS

À professora Magali Cammarota, pela presteza, dedicação e atenção na orientação deste trabalho, e pela abertura ao tema e às minhas proposições.

Ao Helton Santana, pelo importante apoio, e aos colegas, pelas sugestões de melhoria e pela compreensão no decorrer do trabalho. Aos colegas André Silveira e Claudio Couto pelas revisões do capítulo inicial, e ao José Renato Juschaks pelas bibliografias.

Às colegas e aos colegas do mestrado, Andréia, Cláudia, João Pedro e Daiana pelo companheirismo e carinho.

Às professoras e aos professores do mestrado, em especial Magali Cammarota, Lídia Yokoyama, Fabiana da Fonseca, Eduardo Serra e Selma Leite, cujas conduta, integridade e comprometimento me inspiram a seguir na área acadêmica.

A todas as pessoas especialíssimas que me apoiaram emocional e intelectualmente, compartilhando um pouco de si, me dando carinho e atenção, e compreendendo minhas ausências motivadas pela dedicação à dissertação. Agradecerei a cada uma pessoalmente pelo suporte, companheirismo, incentivo e também pelos necessários questionamentos, com um abraço afetuoso de gratidão.

RESUMO

SCHWAB, Marina de Castro. **Composição e tratamento de efluentes líquidos da produção de gás de folhelho/shale gas**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A expansão da produção de gás de folhelho traz a necessidade da caracterização e do correto gerenciamento dos efluentes líquidos gerados pela atividade, em virtude do alto potencial poluidor destas correntes residuais. Neste trabalho realiza-se a consolidação de dados sobre a caracterização físico-química dos efluentes líquidos gerados na produção de gás de folhelho, obtidos a partir de artigos científicos contendo análises laboratoriais de amostras deste efluente em diferentes regiões, majoritariamente nos Estados Unidos. Estes efluentes são gerados em grandes quantidades, e se caracterizam por elevada concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT), composição orgânica complexa, presença de metais pesados e elementos radioativos. Observou-se que os valores de teor de óleos e graxas (TOG), bário, tolueno e xileno (m, p) do efluente bruto ultrapassam os limites para descarte em corpos d'água da legislação brasileira, chegando a valores 29 e 633 vezes acima dos limites para TOG e bário, respectivamente. Os valores de SDT, nitrato, sulfato, alumínio, arsênio, bário, cloretos, cromo, cobre, ferro, lítio, manganês, níquel, fósforo, chumbo, antimônio, selênio, zinco, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (m, p, o) e estireno excedem os padrões de qualidade de corpos d'água doce Classe 2 da legislação brasileira de no mínimo 2 até 1.225 (tolueno) e 4.527 (bário) vezes. Realizou-se uma comparação entre as tecnologias de tratamento de efluentes utilizadas na atividade de produção de gás de folhelho, o que embasou a proposição de uma combinação de processos que poderia ser eficiente na remoção dos contaminantes considerados de maior relevância, constando de separadores água/óleo (SAO) ou hidrociclones, coagulação/floculação seguida de flotação a ar, tratamento biológico ou processos oxidativos avançados (POA), precipitação química, osmose direta (OD) e posterior desinfecção com UV, se necessário. Conclui-se o trabalho pelo alerta à necessidade de transparência por parte da indústria de gás sobre os aditivos químicos utilizados no fluido de fraturamento, por questões ambientais e de saúde pública, e também porque influenciam a composição do efluente posteriormente gerado. Ressalta-se ainda a importância da realização de avaliações de risco toxicológico destas substâncias antes da sua utilização, já que algumas delas apresentam constituintes tóxicos, como benzeno e chumbo.

Palavras-chave: Caracterização, tratamento, efluente líquido, gás de folhelho, gás de xisto.

ABSTRACT

SCHWAB, Marina de Castro. **Composição e tratamento de efluentes líquidos da produção de gás de folhelho/shale gas**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

The expansion of shale gas production brings the need for characterization and proper management of wastewater generated by the activity, due to the high pollution potential of these waste streams. The present work contributes with the consolidation of data on physicochemical characterization of the wastewater generated in the production of shale gas, obtained from scientific articles containing laboratory analysis of samples of the effluent in different regions, mostly in the United States. These effluent streams are generated in large quantities, and are characterized by high concentration of total dissolved solids (TDS), complex organic composition, presence of heavy metals and radioactive elements. It was observed that the oil and grease content values, barium, toluene and xylene (m, p) in the raw effluent exceed the limits for discharge into water bodies of Brazilian legislation, reaching values 29 and 633 times above the limits for oil and grease content and barium contents, respectively. The TDS, nitrate, sulfate, aluminum, arsenic, barium, chlorides, chromium, copper, iron, lithium, manganese, nickel, phosphorus, lead, antimony, selenium, zinc, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (m, p, o) and styrene exceed the quality standards of water bodies Class 2 of Brazilian legislation from at least 2 to 1225 (toluene) and 4.527 (barium) times. Hence it's performed a comparison between the wastewater treatment technologies used in shale gas production activity, which underlies the proposal of a combination of processes that could be effective in the removal of contaminants considered most relevant, consisting of oil/water separator tanks or hydrocyclones, coagulation/flocculation and air flotation, biological treatment or advanced oxidation processes (AOP), chemical precipitation, forward osmosis (FO), and UV disinfection, if necessary. The study is concluded with the alert to the need for transparency in the gas industry on the chemical additives used in the fracturing fluid, for environmental and public health matters, and also because they influence the effluent composition generated. It's also emphasized the importance of conducting toxicological risk assessments of these substances before their use, since some of them have toxic constituents such as benzene and lead.

Keywords: Characterization, treatment, wastewater, shale gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da extração de combustíveis fósseis convencionais em poço vertical e de gás de folhelho em poço horizontal	20
Figura 2.2: Representação esquemática de rocha porosa permeável (à esquerda) e de rocha com baixa porosidade e baixa permeabilidade (à direita)	20
Figura 2.3: Locação durante a perfuração de poços de gás de folhelho, no município de Upshur, estado de West Virginia, nos Estados Unidos	23
Figura 2.4: Locação de extração de gás de folhelho durante o fraturamento hidráulico nos Estados Unidos – campo de Marcellus.....	23
Figura 2.5: Tanque de armazenamento de água do Campo de Marcellus, Pensilvânia	23
Figura 2.6: Sonda no campo de gás de folhelho de Barnett	24
Figura 2.7: Ilustração de zonas de revestimento e cimentação ao longo de um poço produtor de gás de folhelho (fora de escala)	26
Figura 2.8: Exemplos de diferentes tipos de broca: de diamantes naturais (A), tricônica de dentes de aço (B) e tricônica de insertos de tungstênio (C).....	27
Figura 2.9: Ilustração de um reservatório submetido a fraturamento hidráulico em poço horizontal.....	28
Figura 2.10: Principais atividades e duração de cada etapa do desenvolvimento da produção do gás de folhelho.....	31
Figura 2.11: Exemplo de protocolo do FracFocus	42
Figura 2.12: Fluxo do gerenciamento de efluentes na produção de gás de folhelho.....	53
Figura 2.13: Armazenamento dos efluentes na locação	55
Figura 4.1: Localização dos poços de onde foram coletadas as amostras do artigo de Ziemkiewicz e He, 2015	64
Figura 4.2: Extensão do campo Marcellus, onde as amostras do artigo de Ziemkiewicz e He (2015) foram coletadas.	66
Figura 4.3: Localização do poço Damme, de onde foram coletadas as amostras do artigo de Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel, 2013	66
Figura 4.4: Intervalos de valores para parâmetros gerais observados no efluente do gás de folhelho.....	71
Figura 4.5: Intervalos de valores para cátions, ânions e metais observados no efluente do gás de folhelho	72
Figura 4.6: Intervalos de valores para compostos orgânicos observados no efluente do gás de folhelho.....	72
Figura 4.7: Intervalos de valores para NORM observados no efluente do gás de folhelho	72
Figura 4.8: Variação temporal de parâmetros do efluente do gás de folhelho analisados por Mohan et al. (2013) (elaboração própria com base nos dados apresentados pelo autor)	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Substâncias mais comuns de ocorrência natural em formações contendo hidrocarbonetos	34
Quadro 2.2: Gerenciamento de efluentes em campos de gás de folhelho nos Estados Unidos	54
Quadro 2.3: Objetivos de remoção de cada processo aplicado ao tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho	61
Quadro 4.1: Detalhes sobre os poços e as amostras coletadas, para cada um dos estudos utilizados.....	65
Quadro 4.2: Exemplos de tecnologias de tratamento aplicados a efluentes da produção de gás de folhelho e eficiências de remoção de contaminantes.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Consolidação da composição físico-química dos efluentes da produção de gás de folhelho.....	67
Tabela 4.2: Valores máximos consolidados para parâmetros selecionados do efluente da produção de gás de folhelho, limites da legislação brasileira e valores máximos típicos para esgotos domésticos	69
Tabela 4.3: Diluição de parâmetros, vazão do esgoto e população necessárias para o lançamento dos efluentes da produção de gás de folhelho em ETE.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CE	Condutividade elétrica
CERCLA	<i>Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act</i>
COV	compostos orgânicos voláteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	carbono orgânico total
DBNPA	2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida
DBO	demanda biológica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
EC	evaporação/cristalização
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	estações municipais de tratamento de esgotos
GLP	gásliquefeito de petróleo
GWPC	<i>GroundWater Protection Council</i>
HPA	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IOGCC	<i>Interstate Oil and Gas Compact Commission</i>
MF	microfiltração
n/a	não analisado
nd	não detectado
NORM	<i>naturally occurring radioactive material</i>
OI	osmose inversa
POA	processo oxidativo avançado
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals</i>
SAO	separadores água/óleo
SDT	sólidos dissolvidos totais
SST	sólidos suspensos totais
SPD	subprodutos da desinfecção
TOG	teor de óleos e graxas
UF	ultrafiltração
UV	ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

g/L	grama por litro
kg	kilograma
L/min	litro por minuto
mD	mili Darcy
mg/L	miligrama por litro
mJ/cm ²	mili Joule por centímetro cuadrado
mM	mili Molar
nD	nano Darcy
nm	nanômetro
°C	graus Celsius
pCi/L	pico Curie por litro
s.u.	standard unit
W	watt
µg/L	micrograma por litro
µm	micrômetro
µmhos/cm	micromhos por centímetro

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE QUADROS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS	11
SUMÁRIO.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVOS.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO	19
2.2 COMPOSIÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO.....	32
2.2.1 Composição do fluido de fraturamento	38
2.2.2 Caracterização físico-química dos efluentes líquidos gerados.....	45
2.3 GERENCIAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS NA ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO	50
2.3.1 Armazenamento temporário de efluentes e transporte	55
2.3.2 Tecnologias de tratamento de efluentes líquidos.....	56
3 METODOLOGIA.....	62
4 RESULTADOS	63
4.1 CONSOLIDAÇÃO DE DADOS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO	63
4.2 COMPARAÇÃO ENTRE TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO	75
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS	90
APÊNDICE A – CONSOLIDAÇÃO COMPLETA DA COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO	98
ANEXO A – COMPONENTES QUÍMICOS DE ATENÇÃO UTILIZADOS NO FLUIDO DE FRATURAMENTO.....	99
ANEXO B – 50 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE MAIOR CONCENTRAÇÃO ENCONTRADOS NO FLUIDO DE FRATURAMENTO EM AMOSTRA DE UM POÇO DE GÁS NO CAMPO DE GÁS DE FOLHELHO DE MARCELLUS	100

ANEXO C – 50 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE MAIOR CONCENTRAÇÃO ENCONTRADOS NA ÁGUA PRODUZIDA EM AMOSTRA DE UM POÇO DE GÁS NO CAMPO DE GÁS DE FOLHELHO DE MARCELLUS.....	101
ANEXO D – HIDROCARBONETOS IDENTIFICADOS NO EFLUENTE DE AMOSTRAS DOS CAMPOS DE MARCELLUS E DE NEW ALBANY.....	102
ANEXO E – CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS ENCONTRADOS NO FLUIDO DE RETORNO NO CAMPO DE GÁS DE FOLHELHO DE DENVER-JULESBURG	103

1 INTRODUÇÃO

Gás de folhelho é o gás natural encontrado em um tipo de rocha sedimentar formada por camadas de folhelhos, carbonatos, siltitos ou arenitos muito finos (JUSCHAKS FILHO, 2013), classificada como um reservatório não convencional de hidrocarbonetos. Na literatura internacional, o gás de folhelho é referenciado como *shale gas*, e no Brasil é conhecido popularmente como gás de xisto. A principal característica dos reservatórios não convencionais é sua baixa permeabilidade, fato que exige a aplicação de tecnologias distintas e mais dispendiosas do que as utilizadas convencionalmente para a extração de óleo e gás, para que se atinjam taxas de produção consideradas economicamente atrativas. Dentre estas tecnologias, destacam-se a estimulação intensiva por fraturamento hidráulico e a perfuração de poços horizontais e multi-laterais (BAPTISTA, 2011; SPEIGHT, 2013).

O processo de fraturamento hidráulico (no inglês, *hydraulic fracturing* ou *fracking*) consiste na injeção de fluidos a altas pressões no subsolo, com o objetivo de criar fraturas na rocha reservatório de gás de folhelho, aumentando sua permeabilidade e, conseqüentemente, o escoamento de gás, que é capturado através do poço e trazido à superfície (SOEDER; KAPPEL, 2009). Os fluidos de fraturamento normalmente contêm grandes quantidades de água, além de aditivos químicos e material granular (LECHTENBÖHMER et al., 2011). Quando a pressão de injeção destes fluidos é reduzida, a direção do fluxo se reverte, levando à recuperação de parte do fluido injetado, com composição físico-química influenciada pelas condições do subsolo, sendo denominado de fluido de retorno, ou *flowback* na literatura internacional. As correntes líquidas carreadas juntamente com o gás extraído da rocha na fase de produção são chamadas de água produzida. Assim, o efluente da produção de gás de folhelho é formado pelo fluido de retorno e pela água produzida, e sua composição é resultado da interação entre os componentes do fluido de fraturamento e as substâncias naturalmente presentes no reservatório, como hidrocarbonetos, sais, minerais e material radioativo (SPEIGHT, 2013).

Em virtude de sua composição, o efluente da produção de gás de folhelho apresenta alto potencial contaminante, o que tem levado à ampliação das pesquisas para seu correto gerenciamento e tratamento, já que os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais nem sempre resultam satisfatórios para a remoção dos aditivos químicos utilizados no fluido de fraturamento e das altas concentrações de sólidos dissolvidos totais (SDT) (CHEN et al., 2015; CODAY et al., 2014).

Na área de tratamento de efluentes, sabe-se que quanto mais completa a caracterização da composição de um efluente, melhor se podem avaliar as opções para seu gerenciamento e tratamento. Assim, neste trabalho se realiza uma consolidação de informações da literatura científica que caracterizam os parâmetros físico-químicos do efluente da produção de gás de folhelho, e com base nisso é proposta uma combinação de processos que poderia ser eficiente para seu tratamento.

Os dados levantados se referem majoritariamente aos Estados Unidos, onde se concentra a produção de gás de folhelho, mas também há informações sobre a realidade europeia. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) realizou a 12ª Rodada de Licitações de blocos para exploração e produção de gás natural não-convencional, em novembro de 2013. Neste leilão, foram arrematados 72 blocos exploratórios, correspondendo a uma área de aproximadamente 47.000 km² (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013b), nas bacias sedimentares Recôncavo, Alagoas, Paraná, Sergipe, Parnaíba e Acre (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013a). No entanto, atendendo a inúmeras manifestações contrárias ao leilão por parte de representantes da comunidade científica, entidades representativas de classe e movimentos sociais, o Ministério Público Federal das seções de Florianópolis, no PiauÍ, de Cascavel, no Paraná, de Presidente Prudente, em São Paulo, e de Cruzeiro do Sul, no Acre, ajuizou ações civis públicas com o objetivo de cancelar os efeitos da 12ª Rodada de Licitações da ANP nestes estados. As ações foram julgadas procedentes pela Justiça Federal, em virtude das evidências de impactos socioambientais graves associados ao desenvolvimento da extração de gás de folhelho nos locais onde é realizada e pela falta de estudos ambientais, sendo por isso negados os pedidos posteriores de recurso por parte da ANP, de maneira que atualmente a atividade está suspensa por tempo indeterminado nestas regiões do país (CRUZ, 2014; JUSTIÇA FEDERAL, 2013).

Entretanto, dando prosseguimento às intenções de explorar hidrocarbonetos não convencionais no país e alheia às determinações judiciais mencionadas, a ANP publicou a Resolução nº 21, de 10/04/2014, na tentativa de estabelecer “os requisitos essenciais e os padrões de segurança operacional e de preservação do meio ambiente para a atividade de Fraturamento Hidráulico em Reservatório Não Convencional”, em abril de 2014 (BRASIL, 2014). Esta resolução determina que a empresa de extração deve estabelecer um Sistema de Gestão Ambiental, que “deverá conter um plano detalhado de controle, tratamento e

disposição de Efluentes Gerados provenientes das atividades de perfuração e Fraturamento Hidráulico em Reservatório Não Convencional”. Estabelece também que o operador do fraturamento hidráulico deve publicar a “relação de produtos químicos, com potencial impacto à saúde humana e ao ambiente utilizados no processo, transportados e armazenados, contemplando suas quantidades e composições”, assim como “informações específicas sobre a água utilizada nos fraturamentos, nominando claramente origem, volume captado, tipo de tratamento adotado e disposição final”.

1.1 OBJETIVOS

É neste contexto que surge a necessidade de um maior entendimento sobre a atividade de extração de gás de folhelho, assim como sobre a composição do efluente gerado, seu potencial contaminante e as possibilidades para seu correto gerenciamento, objetivos do presente trabalho. A investigação se inicia pela revisão bibliográfica, composta por três partes. Na primeira delas (item 2.1) são descritas as etapas do desenvolvimento da produção de gás de folhelho, desde o processo de exploração, passando pela perfuração, completação e fraturamento hidráulico de poços até a produção e posterior descomissionamento das locações. Como o foco da pesquisa se situa nas correntes líquidas residuais geradas nas etapas de fraturamento hidráulico e de produção de gás, no item 2.2 se procede à revisão da literatura sobre a composição do fluido de fraturamento e dos efluentes da produção de gás de folhelho, expondo-se as abordagens de diversos autores sobre o tema. Em seguida, no item 2.3 são explicitadas as formas como este efluente é gerenciado e as tecnologias de tratamento atualmente utilizadas, tanto para a finalidade de reúso como de descarte. No capítulo 3 é descrita a metodologia utilizada e no capítulo 4 são apresentados os resultados do trabalho, que consistem de: (1) consolidação de dados sobre a caracterização físico-química dos efluentes líquidos gerados na produção de gás de folhelho, obtidos a partir de artigos científicos contendo análises laboratoriais de amostras deste efluente em diferentes regiões, e comparação de alguns parâmetros deste efluente com os limites da legislação brasileira para o lançamento de efluentes em corpos d'água e para padrões de qualidade de corpos d'água doce Classe 2 (item 4.1); e (2) comparação entre as tecnologias de tratamento de efluentes líquidos utilizadas na atividade de produção de gás de folhelho, e a proposição de uma combinação de processos que poderia ser eficiente na remoção dos contaminantes considerados de maior

relevância (item 4.2). No capítulo 5 são expressas as considerações finais e as sugestões para futuras pesquisas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO

Gás de folhelho é o gás natural encontrado em um tipo de rocha sedimentar formada por camadas de folhelhos, carbonatos, siltitos ou arenitos muito finos (JUSCHAKS FILHO, 2013), classificada como um reservatório não convencional de hidrocarbonetos. Na literatura internacional, o gás de folhelho é referenciado como *shale gas*, e no Brasil é conhecido popularmente como gás de xisto. A denominação mais aceita por geólogos para este recurso é gás de folhelho, o que também o diferencia das reservas de xisto betuminoso, encontradas em algumas regiões do Brasil, como na região de São Mateus do Sul, no Paraná. O xisto betuminoso difere do gás de folhelho pela característica das reservas, pois são encontradas na superfície do solo e mineradas, sendo sua lavra realizada a céu aberto com o uso de escavadeiras, ao que se segue a pirólise desta material para a extração de óleo e gás (STACHIW, 2014). Em contrapartida, o gás de folhelho se encontra no subsolo, demandando perfuração de poços para sua exploração.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define reservatório não convencional como “rocha de permeabilidade inferior a 0,1 mD [miliDarcy], contendo hidrocarbonetos, onde se executa fraturamento hidráulico visando à produção desses hidrocarbonetos” (BRASIL, 2014). A principal característica dos reservatórios não convencionais é sua baixa permeabilidade, fato que exige a aplicação de tecnologias distintas e mais dispendiosas do que as utilizadas convencionalmente para a extração de óleo e gás, para que se atinjam taxas de produção consideradas economicamente atrativas. Dentre estas tecnologias, destacam-se o uso de técnicas específicas para a caracterização dos reservatórios, a estimulação intensiva por fraturamento hidráulico, e a perfuração de poços horizontais e multi-laterais, obtendo-se maior densidade de poços com relação à extração em reservatórios convencionais (BAPTISTA, 2011; GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; HUGHES, 2013; WRIGHT et al., 2015; SPEIGHT, 2013).

Os reservatórios não convencionais podem ser classificados como “acumulações contínuas” de hidrocarbonetos, pois se caracterizam por sua continuidade espacial no subsolo, apresentando grandes extensões, diferentemente dos reservatórios convencionais, que estão normalmente contidos pelo que se denomina “armadilha” (ANADÓN et al., 2013). Esta diferença pode ser observada na Figura 2.1. As acumulações convencionais estão localizadas nas chamadas rochas reservatório, que receberam os hidrocarbonetos provenientes das rochas

geradoras, através da migração destes fluidos com o passar do tempo (THOMAS, 2004). As rochas geradoras, de onde se extrai o gás de folhelho, normalmente apresentam porosidade e permeabilidade mais baixas do que as rochas reservatório. Assim, na rocha geradora, o óleo e o gás se encontram aprisionados em milhões de poros microscópicos, com pouco contato entre si (ANADÓN et al., 2013).

A porosidade e a permeabilidade estão relacionadas à maneira como os fluidos estão contidos nas rochas. Toda rocha contém espaços entre os grãos individuais que a formam, os poros. Estes poros são normalmente muito pequenos, medindo menos de um milímetro de diâmetro, e em rochas de baixa porosidade estes valores podem chegar a micrômetros ou até nanômetros. A interligação entre estes poros está relacionada à permeabilidade, medida em Darcy (D), e representa a facilidade com que os fluidos presentes nos poros podem se locomover (WILLIAMS; SIMMONS, 2013; THOMAS, 2004). Na Figura 2.2 são ilustradas estas particularidades.

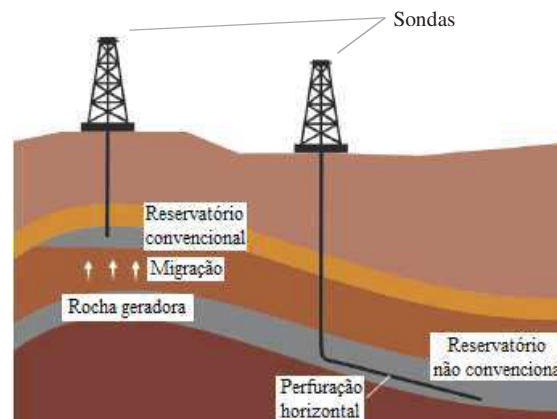


Figura 2.1: Representação da extração de combustíveis fósseis convencionais em poço vertical e de gás de folhelho em poço horizontal
Fonte: Anadón et al., 2013 (adaptado)

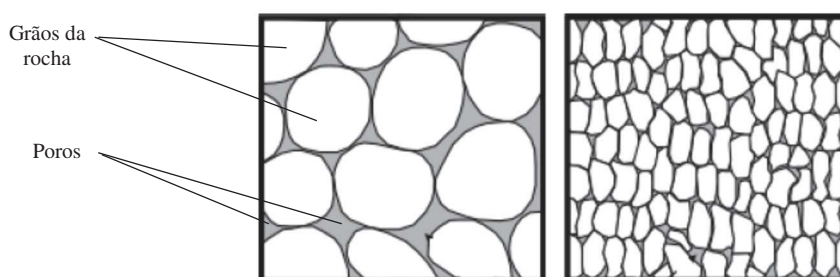


Figura 2.2: Representação esquemática de rocha porosa permeável (à esquerda) e de rocha com baixa porosidade e baixa permeabilidade (à direita)
Fonte: Anadón et al., 2013 (adaptado)

Há grande variação de permeabilidade entre os reservatórios: enquanto nos reservatórios convencionais de gás a permeabilidade mínima é de aproximadamente 1

miliDarcy (mD), nos reservatórios de gás de folhelho estes valores podem chegar a menos de 10 nanoDarcy (nD) (WILLIAMS; SIMMONS, 2013).

A produção de hidrocarbonetos em reservatórios não convencionais desafia geólogos, geofísicos e engenheiros, já que estas formações são heterogêneas e respondem de maneira distinta à estimulação por faturamento hidráulico (ANADÓN et al., 2013; LEE et al., 2011). A isto somam-se os altos investimentos iniciais e maiores custos operacionais, em comparação aos reservatórios convencionais (ANADÓN et al., 2013).

Conforme Ground Water Protection Council e All Consulting (2009), cada uma das bacias sedimentares produtoras de gás de folhelho mais ativas em 2009 nos Estados Unidos (Barnett, Haynesville/Bossier, Marcellus, Antrim, Fayetteville e New Albany) apresentava peculiaridades e, por isso, diferentes desafios operacionais. A bacia sedimentar de Barnett, no estado do Texas, foi a primeira área de gás de folhelho nos Estados Unidos a ser explorada, e a extração inicial de todos os outros campos seguiu os métodos de exploração e produção desta bacia. Entretanto, a prática mostrou que era necessário adaptar estas técnicas às particularidades de cada reservatório, o que tem exigido desenvolvimento científico e tecnológico estruturados e contínuos (SPEIGHT, 2013).

Em geral, as etapas cronológicas envolvidas na exploração e produção de gás de folhelho incluem a prospecção das reservas, a abertura de estradas e acessos, o estabelecimento da base de poço, a perfuração e completação dos poços, a estimulação por fraturamento hidráulico, a produção, tratamento e distribuição do gás natural, e o descomissionamento do poço (SPEIGHT, 2013).

Os métodos de prospecção de reservas de gás de folhelho guardam algumas similaridades com os utilizados para o gás convencional (WRIGHT et al., 2015), e são baseados em pesquisas geológicas e geofísicas para identificação de áreas de interesse no subsolo (WILLIAMS; SIMMONS, 2013; THOMAS, 2004).

A exploração tem início com o mapeamento geológico, no qual as diferentes unidades rochosas de uma bacia sedimentar são identificadas. Para se compreender a extensão das mesmas em subsuperfície emprega-se o método sísmico de prospecção geofísica, que faz uso do registro de ondas sonoras geradas próximas ao solo e refletidas ou refratadas pelas camadas de rocha presentes no subsolo. A geração de ondas ou pulsos sísmicos em ambiente marinho é realizada utilizando-se canhões de ar, enquanto em terra se utilizam instrumentos

vibratórios¹ ou dinamite. A dinamite é mais utilizada quando o relevo não permite o acesso de caminhões contendo instrumentos vibratórios. Os instrumentos que captam os pulsos sonoros na superfície do solo, oriundos da reflexão ou refração, são os geofones ou hidrofones, chamados de receptores sísmicos. Nas pesquisas sísmicas terrestres, os pontos de emissão dos pulsos sísmicos e os receptores devem ser posicionados segundo diversos arranjos, devido à presença de obstáculos de relevo ou construções (BJØRLYKKE, 2010).

O método sísmico gera imagens em duas ou três dimensões (2D ou 3D) das camadas abaixo do solo, chamadas de imagens sísmicas, onde são identificadas regiões geologicamente favoráveis à ocorrência de hidrocarbonetos, para a posterior perfuração de poços exploratórios (ANADÓN et al., 2013; KARGBO; WILHELM; CAMPBELL, 2010). Na prospecção geofísica de reservatórios de gás de folhelho, são estimados a profundidade, a espessura e a porosidade do reservatório, além do padrão de fraturas naturais da formação (LEE et al., 2011). Os chamados *sweet spots* – pequenas áreas com alta produtividade – são identificados e perfurados inicialmente, seguidas das áreas-alvo marginais (HUGHES, 2013).

Antes da perfuração dos poços de teste são realizados a abertura de vias de acesso e o nivelamento do terreno para a construção da locação e da base de poço (ANADÓN et al., 2013; KARGBO; WILHELM; CAMPBELL, 2010). A locação geralmente tem formato retangular, com cerca de 800 metros de largura por 3.200 metros de comprimento, com a base do poço localizada no centro do retângulo. A locação é planejada para acomodar os equipamentos de perfuração e completação dos poços, os equipamentos para o fraturamento hidráulico, os caminhões de transporte de substâncias químicas, propante (material granular, normalmente areia, que deve penetrar o interior das fraturas criadas artificialmente nas rochas, para que estas fraturas não voltem a se fechar) e água, os tanques para armazenamento temporário de água e efluentes, e outros equipamentos necessários à produção (DALE et al., 2013; SPEIGHT, 2013), como mostrado nas Figuras 2.3 e 2.4. Na Figura 2.5, é mostrado em maior detalhe um tanque de armazenamento de água a ser utilizada para a perfuração e o fraturamento hidráulico.

¹ Estes instrumentos vibratórios são instalados em caminhões, pesando entre 18 e 36 toneladas cada caminhão, o equivalente a 15 a 30 automóveis médios, conforme Anadón et al. (2013).



Figura 2.3: Locação durante a perfuração de poços de gás de folhelho, no município de Upshur, estado de West Virginia, nos Estados Unidos
 Fonte: Ground Water Protection Council; All Consulting, 2009



Figura 2.4: Locação de extração de gás de folhelho durante o fraturamento hidráulico nos Estados Unidos – campo de Marcellus
 Fonte: Soeder; Kappel, 2009



Figura 2.5: Tanque de armazenamento de água do Campo de Marcellus, Pensilvânia
 Fonte: Ground Water Protection Council; All Consulting, 2009

A perfuração de poços é realizada por uma sonda, como mostrado na Figura 2.6. Na fase exploratória são perfurados 2 ou 3 poços verticais, ao que se segue o fraturamento hidráulico das camadas de folhelho, para a determinação da presença e da possibilidade de extração de gás de folhelho no local. Em caso de confirmação, são iniciadas as perfurações para avaliação do potencial de produção. Nesta fase são perfurados de 10 a 15 poços, com

operações de fraturamento hidráulico associadas, ao que se segue a perfuração de até 30 poços adicionais para a determinação da viabilidade econômica da produção de longo prazo (SPEIGHT, 2013). Após esta confirmação, são realizadas as perfurações verticais e horizontais para a produção, além de construídas as estruturas de produção dos poços, as plantas de tratamento de gás, que normalmente atendem a vários poços, e instalados os dutos.



Figura 2.6: Sonda no campo de gás de folhelho de Barnett
Fonte: Ground Water Protection Council; All Consulting, 2009

Na fase de produção, cada base de poço normalmente suporta múltiplos poços, em média 6, com uma variação de 1 até 30 poços (COLBORN et al., 2011; JIANG; HENDRICKSON; VANBRIESEN, 2014). Podem ser perfurados poços horizontais em múltiplas direções na mesma profundidade (multilaterais) ou em várias profundidades (em pilha) a partir de um único poço vertical, acessando diferentes partes da formação de folhelho (DALE et al., 2013; SPEIGHT, 2013). A tendência é a intensificação da perfuração de poços horizontais durante a produção, como ocorrido na extração de gás de folhelho da bacia sedimentar estadunidense de Barnett (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009).

Os poços verticais são perfurados até o limite de 150 metros a 300 metros acima da formação que contém o gás de folhelho, que apresenta profundidade variável². Em seguida,

² Arthur, Bohm e Layne (2008) relatam que a profundidade no subsolo das formações que contêm gás de folhelho, nos Estados Unidos, varia de 80 a 3.700 metros.

estes poços são revestidos por uma tubulação de aço para que o solo não desmorone, para evitar a penetração de água dentro dos poços, o que poderia prejudicar a qualidade do gás produzido, e também para a proteção de aquíferos (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; ANADÓN et al., 2013; JIANG; HENDRICKSON; VANBRIESEN, 2014). Esta camada de aço é revestida por uma camada de cimento, desde a superfície até a base da fonte mais profunda de água subterrânea, com o objetivo de isolar a parede dos poços e o ambiente circundante. A curva a partir do poço vertical e a posterior extensão horizontal são realizadas com técnicas de perfuração direcional, sendo os poços horizontais também revestidos e cimentados, finalizando-se a perfuração (DALE et al., 2013). A perfuração horizontal alcança entre 100 e 3.200 metros seguindo a formação de gás de folhelho, e é realizada para que o poço atinja a maior extensão possível do reservatório e perpassa um maior número de fraturas naturais existentes (ARTHUR; BOHM; LAYNE, 2008; DALE et al., 2013; GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; ANADÓN et al., 2013; KARGBO; WILHELM; CAMPBELL, 2010; LEE et al., 2011; SOEDER; KAPPEL, 2009; SPEIGHT, 2013).

Na Figura 2.7, são ilustradas as diferenças de revestimento e cimentação ao longo de um poço produtor de gás de folhelho. Estas camadas devem resistir às altas pressões empregadas nos ciclos posteriores de faturamento hidráulico, de modo a não se romperem, garantindo a integridade do poço. Isto é obtido pela utilização de instrumentos para a centralização do revestimento e por estudos para a adequada escolha das características do cimento (SPEIGHT, 2013).

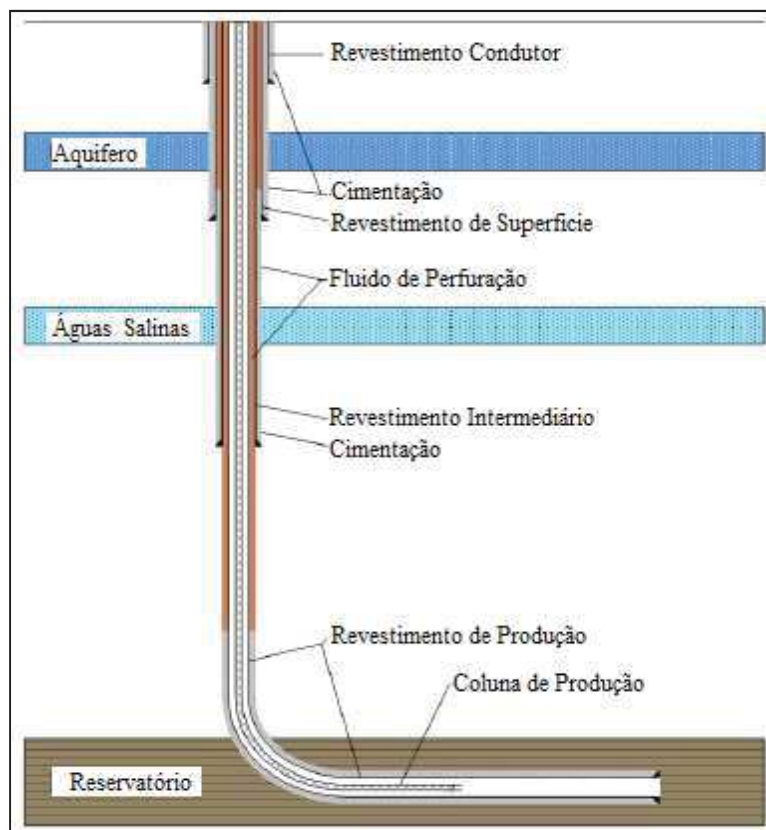


Figura 2.7: Ilustração de zonas de revestimento e cimentação ao longo de um poço produtor de gás de folhelho (fora de escala)

Fonte: Ground Water Protection Council; All Consulting, 2009 (adaptado)

Na sonda, o instrumento que adentra o solo para realizar a perfuração é a broca, como exemplificado na Figura 2.8. Pela broca é expelido o fluido ou lama de perfuração a altas pressões, consistindo de “misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases”, cuja composição pode ser à base de água, óleo, ar ou gás (THOMAS, 2004). Estes fluidos têm o objetivo de facilitar a perfuração, controlar a pressão no poço, resfriar as lâminas da broca, além de remover e carrear o cascalho resultante da ruptura das rochas no subsolo, trazendo-o à superfície. Quando retorna à superfície, a lama de perfuração deve ser tratada antes de sua reutilização ou descarte, já que contém aditivos químicos, muitos deles tóxicos (como a baritina), e contaminantes provenientes do reservatório (COLBORN et al., 2011; LEE et al., 2011; THOMAS, 2004). O cascalho é separado da lama de perfuração e sofre destinação como resíduo sólido, e o líquido residual é armazenado temporariamente em tanques até o tratamento (KARGBO; WILHELM; CAMPBELL, 2010). Por motivos econômicos, o fluido é normalmente recirculado ou reciclado para utilização em outros poços. O volume utilizado é variável, devendo ser suficiente para preencher todo o volume do poço – Williams e Simmons (2013) citam que para um poço de 10 km de profundidade, utilizam-se 10.000 m³ de fluido de perfuração.

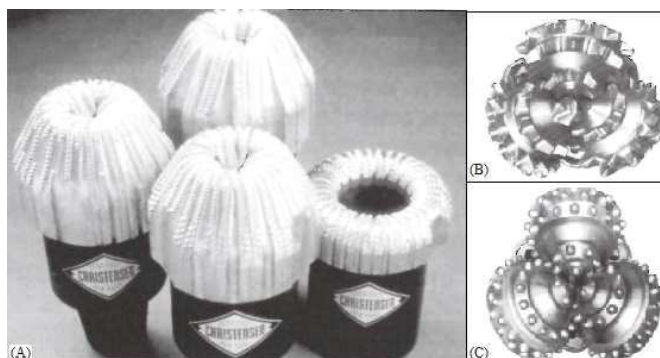


Figura 2.8: Exemplos de diferentes tipos de broca: de diamantes naturais (A), tricônica de dentes de aço (B) e tricônica de insertos de tungstênio (C)

Fonte: Thomas, 2004 (adaptado)

Após a finalização da perfuração de um poço, a sonda é retirada da locação e é realizada a completção, que consiste na instalação dos equipamentos necessários à estimulação e à produção (THOMAS, 2004), entre os quais estão as válvulas de controle e de manutenção na parte superior, chamada de cabeça do poço. Este conjunto de válvulas é denominado de “árvore de natal”, devido a seu formato. É então introduzido no poço um equipamento que utilizará explosivos para perfurar pontualmente o revestimento e a cimentação no local onde o poço atravessa o reservatório de gás de folhelho, interligando o poço ao reservatório (ANADÓN et al., 2013; KARGBO; WILHELM; CAMPBELL, 2010; SPEIGHT, 2013).

Visando aumentar o escoamento do gás, é realizado o processo de fraturamento hidráulico³ (no inglês, *hydraulic fracturing* ou *fracking*), que consiste na injeção de fluidos a altas pressões, com o objetivo de criar fraturas na rocha reservatório de gás de folhelho, aumentando sua permeabilidade pela criação de caminhos que conectam os microporos (Figura 2.9) (SOEDER; KAPPEL, 2009). Conforme Gale, Reed e Holder (2007) e Anadón et al. (2013), a estimulação por fraturamento hidráulico é necessária em todos os reservatórios de gás de folhelho para que o poço seja conectado à rede de fraturas naturais, possibilitando a formação de uma rede complexa de fraturas artificiais e naturais. Sem esta medida de estimulação, a vazão de gás que fluiria do reservatório através do poço seria muito pequena, devido à baixa permeabilidade da rocha, o que tornaria sua extração economicamente inviável (SPEIGHT, 2013). Normalmente, se realiza apenas um evento de fraturamento hidráulico, efetuado em estágios pelo isolamento de porções do poço horizontal (GROUND WATER

³ Lee et al. (2011) fazem referência à utilização de gás para o fraturamento do folhelho, alternativamente ao fluido.

PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009). Entretanto, eventos adicionais – refraturamento – podem ser realizados durante a vida útil do poço, se considerados necessários e economicamente viáveis, sendo normalmente realizados alguns anos após o primeiro, como uma tentativa de aumentar a produção declinante de poços maduros de gás de folhelho (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011; JIANG; HENDRICKSON; VANBRIESEN, 2014; SPEIGHT, 2013).

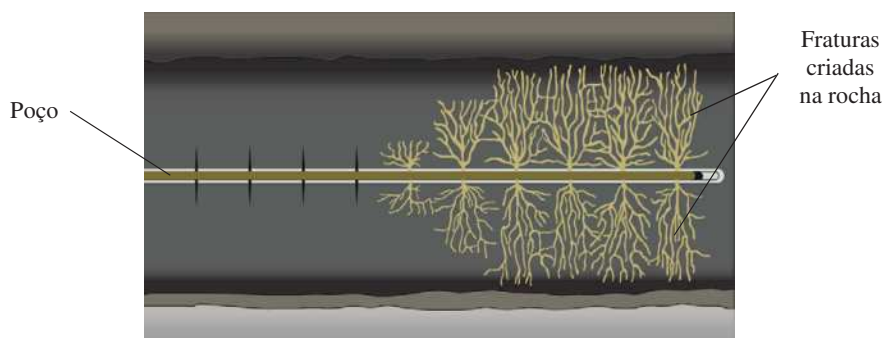


Figura 2.9: Ilustração de um reservatório submetido a fraturamento hidráulico em poço horizontal
Fonte: Lee et al., 2011 (adaptado)

Em poços horizontais na bacia estadunidense de Marcellus, relata-se a utilização de 4 ou mais estágios para o alcance de toda a extensão do poço, já que com apenas um estágio não é possível manter a pressão necessária para a realização das fraturas na extensão horizontal completa do poço. A opção por estágios também se justifica pela maior possibilidade de controle do processo (ARTHUR; BOHM; LAYNE, 2008). Conforme Speight (2013), com um estágio se obtém a estimulação de 300 metros de extensão do poço horizontal. Os estágios são sequenciais, começando-se pela parte mais longínqua do poço horizontal e finalizando pela parte mais próxima ao poço vertical, de maneira que as áreas de reservatório próximas a toda a extensão do poço horizontal são fraturadas (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009). O fato de as características das formações de gás de folhelho poderem se diferenciar bastante entre si faz com que cada operação de fraturamento hidráulico seja única, devendo ser projetada especificamente para cada poço (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; SPEIGHT, 2013).

A estimulação por fraturamento hidráulico é por vezes utilizada em reservatórios de hidrocarbonetos convencionais maduros, para aumentar a produção naturalmente declinante. Entretanto, o que diferencia sua utilização nos reservatórios não convencionais, como nos folhelhos, é que nestes o fraturamento hidráulico é condição indispensável para a extração do recurso, além de ser utilizado em uma escala maior do que em reservatórios convencionais

(ANADÓN et al., 2013). Assim, Dale et al. (2013, p. 5460, tradução própria) afirmam que “o fraturamento hidráulico em poços horizontais é uma diferença chave na extração de gás de folhelho, se comparada à realizada em poços de gás convencional”.

O planejamento do fraturamento pode ser realizado através de simuladores, de modo a se prever tridimensionalmente a geometria das fraturas a serem provocadas. Estas análises são previsões, já que, conforme Speight (2013, p. 70, tradução própria), “as propriedades detalhadas do reservatório para cada poço são de difícil obtenção”. Após a formação das fraturas na rocha, podem ser utilizadas pesquisas de microssísmica para analisar o alcance das mesmas (ARTHUR; BOHM; LAYNE, 2008; OTTAVIANI, 2009 apud LEE et al., 2011). Conforme Kargbo, Wilhelm e Campbell (2010), as fraturas podem atingir 948 metros ou mais, em todas as direções, a partir do poço.

O fraturamento é antecedido pela injeção de ácidos no poço, com o objetivo de remover a lama de perfuração ou o cimento de revestimento que possam ter obstruído os poros da rocha. Na sequência, o poço é selado e pressurizado para a formação das fraturas, sendo injetado o fluido de fraturamento, com um volume suficiente para preencher toda a extensão do poço e a área aberta da formação. Após a formação das fraturas, são injetados lubrificantes para facilitar o escoamento e posicionamento do propante, introduzido após esta etapa, em eventos sequenciais. O propante é injetado em uma solução com grandes volumes de água, inicialmente em partículas finas e ao final com partículas de maior granulometria. Finda a injeção de propante, seu excesso é removido do poço e dos equipamentos utilizando-se água (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; LEE et al., 2011).

Os fluidos de fraturamento normalmente contêm grandes quantidades de água, além de aditivos químicos e propante (LECHTENBÖHMER et al., 2011). O propante é injetado para evitar o fechamento das fraturas artificiais (HARPER, 2008). Quando a pressão de injeção de fluidos é reduzida, a direção do fluxo se reverte, levando à recuperação de parte do fluido injetado, com composição físico-química influenciada pelas condições do subsolo, sendo denominado de fluido de retorno, ou *flowback* na literatura internacional (SPEIGHT, 2013). Assim, a composição do fluido de retorno é resultado da interação entre os componentes do fluido de fraturamento e as substâncias naturalmente presentes no reservatório, como hidrocarbonetos, sais, minerais e material radioativo (SPEIGHT, 2013). A composição físico-química do fluido de fraturamento e do fluido de retorno serão objeto de detalhamento mais adiante neste trabalho.

Após a estimulação por fraturamento hidráulico, o gás flui do reservatório em direção ao poço, geralmente sem a necessidade de pressurização, sendo iniciada a produção, que é a fase mais duradoura do processo de extração. Estima-se que a vida útil de um poço de gás de folhelho seja igual à de um poço convencional: 30 anos ou mais. Entretanto, esta é uma estimativa, já que a produção em larga escala deste recurso começou recentemente. Tem-se observado que estes poços apresentam intensa produtividade inicial, que decai rapidamente⁴ (entre 50% e 75% de queda no primeiro ano de produção), seguindo-se um longo período de baixa produção, em termos relativos. Além do gás, os poços produzem correntes de efluentes com alto potencial contaminante, que precisam ser corretamente gerenciadas (SPEIGHT, 2013).

A estrutura acima do poço de produção conta com uma árvore de natal, tipicamente com 10 metros de altura, e com equipamentos para separação dos efluentes, podendo a área restante da locação ser recuperada (DALE et al., 2013; SPEIGHT, 2013). O gás extraído dos reservatórios de gás de folhelho é tratado para a obtenção do gás metano e eliminação da água e de hidrocarbonetos de maior peso molecular, como a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP), de modo a atingir as especificações de comercialização (ANADÓN et al., 2013). Após o tratamento, o gás é pressurizado e enviado aos dutos de distribuição (DALE et al., 2013). Quando a produção já não é considerada economicamente atrativa, remove-se a árvore de natal e demais equipamentos e o poço é encapsulado para evitar vazamentos, ao que se segue a restauração da área (JIANG; HENDRICKSON; VANBRIESEN, 2014; LEE et al., 2011; SPEIGHT, 2013). Speight (2013) recomenda a adoção de medidas de monitoramento de aquíferos em longo prazo, para que se assegure que não há contaminação proveniente do poço após sua desmobilização. Faz-se também necessário o monitoramento de emissões atmosféricas fugitivas.

Na Figura 2.10 é apresentado um quadro-resumo com as principais atividades e a duração de cada etapa do desenvolvimento da produção do gás de folhelho, considerando-se que a etapa de exploração já tenha sido realizada e que as licenças e autorizações dos órgãos governamentais competentes tenham sido emitidas.

⁴ Speight (2013) descreve que, com base na experiência no campo de gás de folhelho de Fayetteville, nos Estados Unidos, estima-se que metade da quantidade total recuperável de um poço é extraída nos 5 primeiros anos.

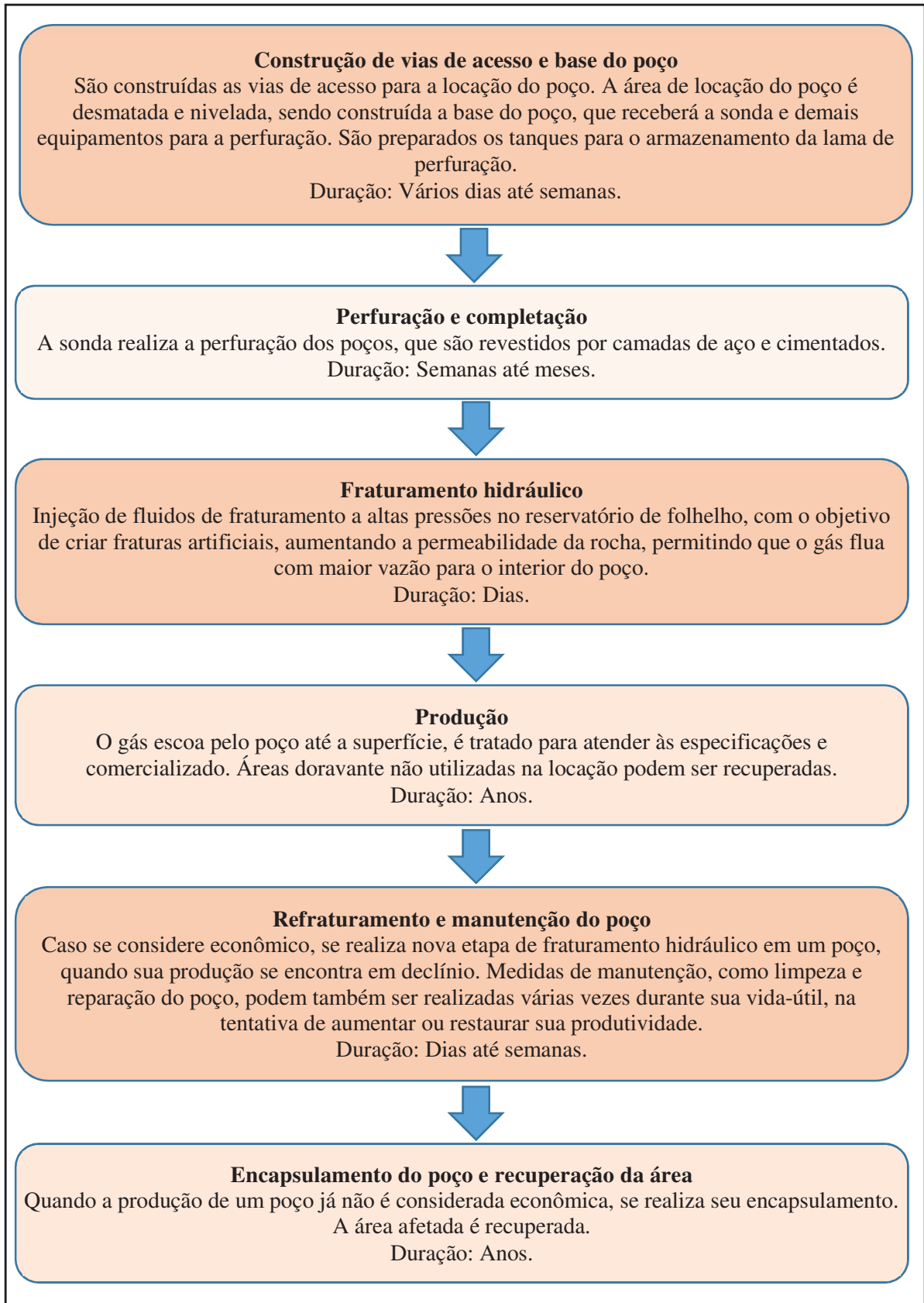


Figura 2.10: Principais atividades e duração de cada etapa do desenvolvimento da produção do gás de folhelho
Fonte: Ground Water Protection Council e All Consulting (2009) (adaptado)

2.2 COMPOSIÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO

Neste item são apresentadas informações encontradas na literatura sobre a composição do fluido de fraturamento e dos efluentes da produção de gás de folhelho. A consolidação dos valores quantitativos relacionados às características físico-químicas destes efluentes será apresentada no item 4.1 deste trabalho.

Os dados levantados se referem majoritariamente aos Estados Unidos, onde se concentra a produção de gás de folhelho, mas também há informações sobre a realidade europeia. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) realizou a 12ª Rodada de Licitações de blocos para exploração e produção de gás natural não-convencional, em novembro de 2013. Neste leilão, foram arrematados 72 blocos exploratórios, correspondendo a uma área de aproximadamente 47.000 km² (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013b), nas bacias sedimentares Recôncavo, Alagoas, Paraná, Sergipe, Parnaíba e Acre (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013a). No entanto, atendendo a inúmeras manifestações contrárias ao leilão por parte de representantes da comunidade científica, entidades representativas de classe e movimentos sociais, o Ministério Público Federal das seções de Florianópolis, no Piauí, de Cascavel, no Paraná, de Presidente Prudente, em São Paulo, e de Cruzeiro do Sul, no Acre, ajuizaram ações civis públicas com o objetivo de cancelar os efeitos da 12ª Rodada de Licitações da ANP nestes estados. As ações foram julgadas procedentes pela Justiça Federal, em virtude das evidências de impactos socioambientais graves associados ao desenvolvimento da extração de gás de folhelho nos locais onde é realizada e pela falta de estudos ambientais, sendo por isso negados os pedidos posteriores de recurso por parte da ANP, de maneira que atualmente a atividade está suspensa por tempo indeterminado nestas regiões do país (CRUZ, 2014; JUSTIÇA FEDERAL, 2013).

Entretanto, dando prosseguimento às intenções de explorar hidrocarbonetos não convencionais no país e alheia às determinações judiciais mencionadas, a ANP publicou a Resolução nº 21, de 10.04.2014, na tentativa de estabelecer “os requisitos essenciais e os padrões de segurança operacional e de preservação do meio ambiente para a atividade de Fraturamento Hidráulico em Reservatório Não Convencional”, em abril de 2014 (BRASIL, 2014). Esta resolução determina que a empresa de extração deve estabelecer um Sistema de

Gestão Ambiental, que “deverá conter um plano detalhado de controle, tratamento e disposição de Efluentes Gerados provenientes das atividades de perfuração e Fraturamento Hidráulico em Reservatório Não Convencional”, sendo a água utilizada preferencialmente oriunda de reúso. Estabelece também que o operador do fraturamento hidráulico deve publicar em seu sítio eletrônico a “relação de produtos químicos, com potencial impacto à saúde humana e ao ambiente utilizados no processo, transportados e armazenados, contemplando suas quantidades e composições”, assim como “informações específicas sobre a água utilizada nos fraturamentos, nominando claramente origem, volume captado, tipo de tratamento adotado e disposição final”.

Conforme já mencionado, a produção de gás de folhelho é vista como economicamente atrativa quando o gás natural flui a partir do reservatório em níveis considerados relevantes. Isto é obtido pela geração de fraturas artificiais na rocha reservatório, o que normalmente tem sido realizado utilizando-se a técnica de estimulação por fraturamento hidráulico. Como visto, esta técnica consiste na injeção de fluidos a altas pressões no subsolo, contendo grandes quantidades de água, além de aditivos químicos e material propante (LECHTENBÖHMER et al., 2011).

Logo após o término do processo de fraturamento hidráulico, a pressão de injeção de fluidos cessa e a direção do fluxo se reverte, levando à recuperação de parte do fluido injetado, com composição físico-química influenciada pelas condições do subsolo, sendo denominado de fluido de retorno, ou *flowback* na literatura internacional. Alguns autores (BARBOT et al., 2013; JIANG et al., 2014; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012; ZIEMKIEWICZ; HE, 2015) assim categorizam os efluentes líquidos oriundos do poço: fluido de retorno, gerado logo após o fraturamento hidráulico; e água produzida, gerada a partir da entrada em produção do poço até o seu descomissionamento. Já autores como Akob et al. (2015), Engle e Rowan (2014), Goldstein et al. (2014) e Orem et al. (2014) caracterizam água produzida como todo e qualquer efluente líquido originado de um poço de produção de óleo e gás, classificando também o fluido de retorno como água produzida⁵.

O fluido de retorno é extraído do poço durante 2 a 6 semanas, tempo em que sua taxa de geração diminui de cerca de 700 L/min (sendo mais intensa no primeiro dia) para aproximadamente 4 L/min. O percentual de recuperação do fluido injetado varia entre 5% e

⁵ Na produção convencional de hidrocarbonetos, água produzida é definida como a corrente hídrica que é gerada conjuntamente com o óleo e o gás, consistindo da água de formação – naturalmente presente no reservatório – e da água de injeção – introduzida no reservatório com o objetivo de aumentar a produção (GABARDO, 2007).

70% (BIBBY et al., 2013; GOLDSTEIN et al., 2014; GREGORY et al., 2011; HALUSCZAK et al., 2013; OLMSTEAD et al., 2013; SPEIGHT, 2013; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012; ZIEMKIEWICZ; HE, 2015). Especificando temporalmente, Arthur et al. (2008) relatam que de 10% a 40% do total injetado retorna nas duas primeiras semanas após a estimulação, enquanto Raham e Riha (2012) utilizam valores de volume de retorno entre 10% a 20% para um ano. Tais variações ocorrem em virtude do tipo de fluido utilizado e das características do reservatório (BIBBY et al., 2013). Assim, o volume de fluido injetado que não retorna à superfície se mantém no reservatório, influenciando a composição físico-química da água produzida, gerada a menores taxas, se comparada ao fluido de retorno, durante toda a fase de produção de gás (GOLDSTEIN et al., 2014).

A composição destes efluentes é resultado da interação e potencial decomposição dos compostos injetados e das substâncias naturalmente presentes no reservatório, como hidrocarbonetos, sais, metais pesados e material radioativo (WILLIAMS; SIMMONS, 2013; FINKEL, 2013; KARGBO et al, 2010; OREM et al., 2014; SPEIGHT, 2013), como exemplificado no Quadro 2.1.

Quadro 2.1: Substâncias mais comuns de ocorrência natural em formações contendo hidrocarbonetos

Tipo de contaminante	Exemplo
Inorgânicos	Soluções salinas (ex. cloreto de sódio)
Orgânicos	Ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis
Gases	Metano, etano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e nitrogênio
Elementos-traço	Mercúrio, chumbo e arsênio
Material radioativo (do inglês, NORM ⁶)	Tório, urânio e rádio

Fonte: Goldstein et al., 2014 (tradução própria, adaptado)

Estas correntes de efluentes são geradas em grandes quantidades, o que somado a características como elevada concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT), composição orgânica complexa, presença de metais pesados e elementos radioativos, faz com que seu gerenciamento seja muitas vezes desafiador e dispendioso, em termos operacionais para a indústria, e em termos regulatórios para os órgãos de fiscalização⁷ (HARKNESS et al., 2015;

⁶ NORM: *Naturally occurring radioactive material*, ou material radioativo de ocorrência natural.

⁷ Embora no presente trabalho seja enfatizada a etapa de produção de gás de folhelho, resultados de investigações de Colborn et al. (2011) indicam que algumas substâncias químicas utilizadas na perfuração de poços podem ser tão ou mais tóxicas do que as utilizadas no fraturamento hidráulico, gerando também a necessidade de cuidadoso gerenciamento dos efluentes da perfuração.

OREM et al., 2014). Conforme Jiang, Hendrickson e Vanbriesen (2014), o desenvolvimento do campo de gás de folhelho Marcellus, nos Estados Unidos, aumentou em 570% a geração total de efluentes da indústria petrolífera no estado da Pensilvânia, desde 2004, embora este campo seja considerado de baixa formação de água produzida, em termos relativos (3,3 a 27 m³ de efluentes por milhão de metro cúbico de gás). Como consequência da acelerada expansão da extração de gás de folhelho, espera-se crescente geração de efluentes desta atividade nos Estados Unidos (HARKNESS et al., 2015; LESTER et al., 2015; SOEDER; KAPPEL, 2009). Assim, a caracterização dos efluentes é determinante para as ações de gerenciamento e para a escolha das tecnologias de tratamento, tanto com o objetivo de reúso como de disposição (OLSSON; WEICHHREBE; ROSENWINKEL, 2013).

Neste contexto, em virtude do crescimento das manifestações de preocupação em relação aos impactos potenciais à saúde e ao meio ambiente pela intensificação da utilização do fraturamento hidráulico para a extração de gás de folhelho, o Congresso dos Estados Unidos solicitou à agência de proteção ambiental estadunidense – no inglês, *Environmental Protection Agency* (EPA) – que conduzisse uma pesquisa científica para examinar o potencial de contaminação das fontes de água potável pela atividade de fraturamento hidráulico no país. Como resposta, em 2011 a EPA iniciou uma pesquisa cujo plano está relatado no documento *Plan to Study the Potential Impacts of Hydraulic Fracturing on Drinking Water Resources*, e tem o seguinte escopo, baseado no que este órgão chamou de ciclo da água do fraturamento hidráulico (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 1, tradução própria):

- Aquisição de água: Quais os possíveis impactos de captação de água em grandes quantidades de mananciais subterrâneos e superficiais para o suprimento de água potável?
- Mistura de químicos: Quais os possíveis impactos do vazamento de fluidos de fraturamento na superfície ou próximo a bases de poço para as fontes de água potável?
- Fluido de retorno e água produzida: Quais os possíveis impactos do vazamento de fluido de retorno e água produzida (conjuntamente referidos como ‘efluentes do fraturamento hidráulico’) na superfície ou próximo a bases de poço para as fontes de água potável?
- Tratamento e disposição de efluentes: Quais são os possíveis impactos do tratamento inadequado de efluentes do fraturamento hidráulico para as fontes de água potável?

A condução dos estudos foi iniciada pelo estabelecimento de 18 projetos de pesquisa atrelados a estes temas, submetidos a controle de qualidade e os resultados a revisão por pares, contando com dados de múltiplas fontes: literatura científica, indústria de óleo e gás,

outras agências reguladoras federais, além de regulações inter e intra-estaduais de estados com elevados níveis de atividade petrolífera. A sintetização destas informações ainda é aguardada em um relatório final de resultados⁸ (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

Em dezembro de 2012, a EPA publicou um relatório parcial, em cujo Apêndice A é apresentada uma consolidação detalhada das substâncias químicas utilizadas no fluido de fraturamento, de uso declarado pela indústria de óleo e gás para o período de 2005 a 2011, assim como substâncias químicas detectadas no efluente, resultando em listas contendo 1.027 substâncias químicas únicas. Uma parte do estudo empreendido pela EPA é formada pela avaliação toxicológica destas substâncias, através da compilação de suas propriedades químicas, físicas e toxicológicas, com o intuito de servir a futuras avaliações de risco. No relatório de 2012, a agência afirma não ter informações conclusivas, encontrando-se ainda em fase de análise dos dados (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

Os resultados dos estudos toxicológicos da EPA são bastante aguardados, já que, conforme relatam Colborn et al. (2011, p. 1040, tradução própria), paralelamente aos incentivos do governo federal estadunidense à expansão da produção de hidrocarbonetos não convencionais, “esforços legislativos concederam exclusões e exceções para as atividades de exploração e produção de óleo e gás de vários estatutos ambientais federais” dentre os quais destacam-se a política ambiental federal (*National Environmental Policy Act*), as políticas de proteção dos recursos hídricos (*Clean Water Act*), da qualidade do ar (*Clean Air Act*) e da saúde pública (*Toxic Release Inventory under the Emergency Planning and Community Right-to-Know Act*), os programas de controle de resíduos perigosos (*Resource Conservation and Recovery Act*) e de resposta a emergências ambientais (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act – CERCLA*, mais conhecido como *Superfund Act*, por ser um fundo que visa arrecadar contribuição financeira de agentes da cadeia produtiva com o objetivo de recuperar o ambiente após emergências ambientais). Adicionalmente, uma emenda de 2005 à política energética (*Energy Policy Act*) impede a aplicação da legislação de proteção às fontes de água potável (*Safe Drinking Water Act*) em certas atividades, como o

⁸ A EPA publicou, em junho de 2015, um rascunho do relatório, para comentários do público em geral e para revisão por pares. Este documento pode ser acessado em <<https://cfpub.epa.gov/ncea/hfstudy/recordisplay.cfm?eid=244651>>.

fraturamento hidráulico⁹ (CENTNER, 2013; COLBORN et al., 2011; KASSOTIS et al., 2014).

“O efeito cumulativo destas exceções e exclusões foi a criação de um vazio na autoridade ambiental federal no que concerne às operações de gás natural, deixando a responsabilidade primordialmente para os estados”, cujo foco, conforme Colborn et al. (2011), tem sido historicamente o de estimular a produção de hidrocarbonetos, sem necessariamente se atentar às questões ambientais e de saúde pública (COLBORN et al., 2011, p. 1040, tradução própria). Estas exceções permitiram que as formulações dos fluidos de fraturamento sejam mantidas confidenciais pela indústria, já que a estrutura legislativa dos estados não obriga a publicização destas substâncias, trazendo desafios ainda maiores ao tratamento dos efluentes da atividade (CENTNER, 2013; FINKEL, 2013; KARGBO et al., 2010). Entretanto,

[...] transparência e compartilhamento de informações, incluindo a total publicização de todas as substâncias químicas utilizadas no fraturamento hidráulico, são elementos críticos para o estabelecimento de uma discussão aberta e com bases científicas [...] (VENGOSH et al., p. 8343, 2014, tradução própria).

Em virtude do potencial de exposição humana a estas substâncias, é essencial entender os riscos que elas representam. Neste sentido, é elucidativa a análise feita por Jiang, Hendrickson e VanBriesen (2013), de que se todo o efluente de um poço do campo de gás de folhelho Marcellus, nos Estados Unidos, fosse lançado sem tratamento no ambiente, estimam-se:

- Potencial ecotoxicológico na água doce: 900 a 23.000 kg 2,4D-eq¹⁰ (um único componente, o bário, contribui para mais de 90% do potencial de ecotoxicidade do efluente. Outros elementos e compostos químicos com potencial de ecotoxicidade identificados são o zinco, o metanol, a piridina, o chumbo, o tolueno e as acetonas);
- Potencial carcinogênico: 0 a 370 kg de benzeno-eq (em termos de potencial carcinogênico, os maiores contribuintes encontrados no efluente do campo de

⁹ Embora o *Safe Drinking Water Act* restrinja grande parte da injeção de fluidos no subsolo, o congresso estadunidense modificou a lei em 2005 para adicionar a exceção aos fluidos do fraturamento hidráulico, que não sejam óleo diesel. Esta flexibilização ficou conhecida como “abertura Halliburton” (em tradução livre de *Halliburton loophole*), devido à ligação entre esta empresa de óleo e gás, e o então vice-presidente Richard Bruce Cheney (UNITED STATES HOUSE OF REPRESENTATIVES, 2011).

¹⁰ O 2,4D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) é um agrotóxico classificado como provável cancerígeno para seres humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), ligada à Organização Mundial da Saúde (OMS). O documento de classificação pode ser encontrado em <http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2015/pdfs/pr236_E.pdf>.

Marcellus pelos autores são a piridina, o chumbo, o benzeno, o tolueno, o bis 2-etilhexifalato e o 1,2,4-trimetilbenzeno, apesar de estes componentes apresentarem reduzida massa global).

Frente ao exposto, a identificação das substâncias utilizadas e geradas na extração de gás de folhelho e de suas propriedades químicas facilitará não apenas o correto gerenciamento e a disposição adequada dos efluentes, como o desenvolvimento de modelos que auxiliem na formulação de avaliações de risco toxicológico e ambiental (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012; UNITED STATES HOUSE OF REPRESENTATIVES, 2011).

2.2.1 Composição do fluido de fraturamento

O fluido de fraturamento é normalmente formado por uma base aquosa, propantes e aditivos químicos, e tem o objetivo de criar pressão para gerar e propagar as fraturas na rocha, e de carrear e posicionar o propante no interior da fratura, mantendo-a aberta (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; SPEIGHT, 2013). Conforme estudo de Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013), a composição do fluido de fraturamento utilizado pela ExxonMobil na Alemanha continha 70-95% de água potável ou subterrânea, 10-30% de propantes e 1-3% de aditivos químicos.

A base utilizada para o fluido pode ser formada somente por água, por água com gases ou hidrocarbonetos, ou apenas por hidrocarbonetos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015). Em fluidos de base aquosa, a água doce é tipicamente proveniente de mananciais subterrâneos ou superficiais, quando não é realizado o aproveitamento do efluente do fraturamento hidráulico, sendo transportada à locação através de caminhões ou dutos (DALE et al, 2013; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012). A quantidade de fluido de fraturamento necessária é aquela suficiente para preencher o interior do poço e a área fraturada da formação, por isso o volume de água requerido pode variar substancialmente entre poços (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009). As estimativas do consumo de água para a composição do fluido de fraturamento variam de 113 mil a 50 milhões de litros para cada poço, dependendo das características da rocha a ser fraturada, dos projetos de poço e das

condições de fraturamento¹¹ (CHAPMAN et al., 2012; CLARK et al., 2013; FINKEL, 2013; GOLDSTEIN et al., 2014; GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011; GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009; MOHAN et al., 2013; OLSSON; WEICHHGREBE; ROSENWINKEL, 2013; VENGOSH et al., 2014; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015).

O agente propante, normalmente areia (quartzo) com concentração máxima de 30% em massa do fluido de fraturamento, tem a função de adentrar as fraturas artificiais criadas, evitando que se fechem (OLSSON; WEICHHGREBE; ROSENWINKEL, 2013; SPEIGHT, 2013; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015). Podem ser utilizados dois ou mais tipos de propantes, como no caso do campo de gás de folhelho de Barnett, Estados Unidos, onde Arthur et al. (2008) relatam a utilização de areia com grãos de diversos diâmetros e em variadas concentrações.

Os aditivos químicos são acrescentados ao fluido para modificar suas propriedades (por exemplo viscosidade, pH), aumentando o alcance dos propantes e reduzindo o crescimento de microorganismos, a acidificação dos reservatórios e a incrustação nos dutos. Sua concentração no fluido varia entre menos de 1% até 3% em massa, o que equivale a uma faixa entre 500 mil a 1,5 milhões de litros de produtos químicos utilizados e que comporão o efluente, para um poço de gás de folhelho que utilize 55 milhões de litros de fluido de fraturamento¹² (AKOB et al., 2015; BIBBY et al., 2013; SPEIGHT, 2013; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, 2015).

Barbot et al. (2013), Blauch et al. (2009) e Vidic et al. (2013) aportam que a seleção de aditivos químicos depende das características geológicas do reservatório e da qualidade da água utilizada como base para o fluido de fraturamento (se proveniente de mananciais ou de reúso), já que, por exemplo, substâncias redutoras de atrito tendem a perder eficiência em soluções com alta salinidade e dureza, características que podem estar presentes em águas de reúso. Goldstein et al. (2014) relatam que embora existam mais de 1000 substâncias químicas que podem ser utilizadas no fraturamento hidráulico, apenas um número limitado delas é rotineiramente utilizado. As formulações exatas são únicas para cada poço, além de protegidas por segredo industrial, como anteriormente exposto (BIBBY et al., 2013).

¹¹ Efetuando modelagens sobre a disponibilidade hídrica para o fraturamento hidráulico em determinada região da Alemanha, Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013) alertam para a necessidade de realização de uma ampla avaliação sobre o balanço hídrico da região em que as operações de extração de gás de folhelho se desenvolvem, para que não haja competição da atividade com outros usos.

¹² Considerando-se que a água ocupa um percentual de 90% em massa do fluido de fraturamento exemplificado.

O comitê de energia do congresso estadunidense (*US House of Representatives' Committee on Energy and Commerce Minority Staff*) divulgou em 2011 um relatório que consolidou dados obtidos a partir da requisição de informação a 14 empresas do setor de óleo e gás sobre tipo, volume e composição dos produtos utilizados no fraturamento hidráulico, entre 2005 e 2009. A consolidação dos dados mostra que no período estas empresas utilizaram mais de 2.500 produtos contendo 750 substâncias químicas, num total de quase 3 bilhões de litros de produtos, sem incluir a água adicionada ao fluido de fraturamento. A lista destes produtos é encontrada no Apêndice A do referido documento, sendo alguns deles inofensivos, como sais e ácido cítrico, alguns inesperados, como pó de café, mas outros extremamente tóxicos, como benzeno e chumbo. No Anexo A do presente trabalho é reproduzida uma tabela do estudo mencionado, contendo os componentes químicos de atenção utilizados no fluido de fraturamento, comprovada ou potencialmente cancerígenos a seres humanos ou regulados pelo *Safe Drinking Water Act* ou pelo *Clean Air Act*. As informações sobre a formulação dos fluidos de fraturamento foram prejudicadas e parciais devido à alegação, por parte das empresas respondentes, de segredo industrial, totalizando 350 milhões de litros de 279 produtos contendo pelo menos um produto não informado, entre 2005 e 2009. Mesmo diante da requisição do Comitê solicitando que as empresas enviassem os dados completos, não foi possível obtê-los, já que muitas destas empresas alegavam não ter acesso a estas informações, porque pertenciam ao fabricante dos produtos, trazendo à luz o fato de que estavam injetando nos poços substâncias nem mesmo por elas conhecidas (UNITED STATES HOUSE OF REPRESENTATIVES, 2011).

Como resposta ao interesse público pela composição dos fluidos de fraturamento, uma organização que reúne agências reguladoras de águas subterrâneas estaduais (*Ground Water Protection Council – GWPC*) e uma agência governamental interestadual de incentivo à produção de óleo e gás (*Interstate Oil and Gas Compact Commission – IOGCC*) desenvolveram um banco de dados para que a indústria do petróleo voluntariamente registre as substâncias químicas utilizadas no fraturamento hidráulico, chamado de *FracFocus Chemical Disclosure Registry*, ou simplesmente *FracFocus*. As informações deste banco de dados podem ser acessadas pelo sítio na internet acessível ao público – www.fracfocus.org (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015).

Também na tentativa de preencher esta lacuna, alguns estados exigem que a indústria de óleo e gás reporte as substâncias químicas utilizadas no fraturamento hidráulico. Entretanto, segundo Centner (2013), este reporte pode ser realizado após o fraturamento

hidráulico, e permite que algumas substâncias não sejam declaradas em virtude de segredo industrial, mesmo frente a seu potencial tóxico. Centner (2013) realiza uma avaliação com base na análise da legislação e demais regulações de 22 estados dos Estados Unidos, concluindo que há um considerável suporte na estrutura dos governos estaduais para que a indústria continue sem publicar todas as substâncias tóxicas utilizadas. Entretanto, preocupações por danos à saúde pública e ao meio ambiente têm levado a sociedade civil a se mobilizar no sentido de exigir a publicização das substâncias utilizadas no fraturamento hidráulico, já que a manutenção do segredo industrial destas impossibilita o monitoramento destes compostos químicos no ambiente (FINKEL, 2013).

No mencionado Apêndice A do relatório parcial da EPA, de dezembro de 2012, são detalhadas as substâncias químicas que, adicionadas ao fluido de fraturamento, servem como inibidores de corrosão, surfactantes, espumas isoladoras, biocidas, propantes, eliminadores de oxigênio, redutores de atrito, controladores de pH, resinas, lubrificantes, controladores de metais, anti-incrustantes, solventes, emulsificantes, carreadores de sais, entre outros. Para a consecução do estudo, a EPA obteve informações relativas a químicos e práticas utilizadas no fraturamento hidráulico de 9 empresas, de diversos portes, que realizaram operações em 24.925 poços entre 2005 e 2009, além de dados extraídos de 12.000 protocolos do FracFocus, para operações entre 2011 e 2012. As informações do FracFocus são apresentadas para cada poço, em protocolos como mostrado na Figura 2.11¹³. A EPA não entrou no mérito da qualidade ou representatividade em escala nacional dos dados publicados pela indústria de óleo e gás nesta plataforma, apesar de assumir que as informações aí contidas podem não ser estatisticamente representativa ou suficientemente abrangentes. Entretanto, por ser um banco de dados contendo alguns milhares de protocolos de registro de poços em várias regiões do país, a agência considerou que os dados servem como uma amostra indicativa desta atividade para o período estudado (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

Muitas das informações recebidas pela EPA das empresas de petróleo foram caracterizadas como confidenciais, sob a égide da legislação de controle de substâncias tóxicas do país (*Toxic Substances Control Act*), o que fez com que o estudo considerasse esta confidencialidade, inclusive nos seus resultados. Por isso, 82 substâncias químicas reportadas não puderam constar do Apêndice A do relatório em questão. No total, as empresas petrolíferas reportaram a utilização de 114 exemplos de formulações (não sendo reportadas

¹³ Pesquisa aleatória realizada na página
<<http://www.fracfocusdata.org/DisclosureSearch/StandardSearch.aspx>>.

Hydraulic Fracturing Fluid Product Component Information Disclosure

Fracture Date:	9/22/2008
State:	PA
County:	Greene
API Number:	37-059-24737
Operator Name:	Consol Energy
Well Name and Number:	C10X3
Longitude:	-80.296207
Latitude:	39.893301
Long/Lat Projection:	NAD27
Production Type:	Gas
True Vertical Depth (TVD):	7,825
Total Water Volume (gall):	3,842,637

Informações sobre o poço

Hydraulic Fracturing Fluid Composition:

Trade Name	Supplier	Purpose	Ingredients	Chemical Abstract Service Number (CAS #)	Maximum Ingredient Concentration in Additive (% by mass)**	Maximum Ingredient Concentration in HF Fluid (% by mass)**
Scaletrol 720	Baker Hughes	Scale Inhibitor	Ethylene glycol	107-21-1	30.00%	0.00290%
			Calcium chloride	10043-52-4	5.00%	0.00048%
Alpha 125	Baker Hughes	Bicide	Glutaraldehyde	111-30-8	30.00%	0.00725%
FRV-18	Baker Hughes	Friction Reducer	Petroleum distillates	64742-47-8	30.00%	0.02901%
Info 250	Baker Hughes	Surface Tension Reducer	Surfactants	Proprietary	80.00%	0.07735%
			2-Butoxyethanol	111-76-2	20.00%	0.01934%
Hydrochloric Acid	Baker	Acid	Hydrochloric Acid	7647-01-0	7.50%	0.19023%

Composição do fluido de fraturamento

Figura 2.11: Exemplo de protocolo do FracFocus

Fonte: Ground Water Protection Council; Interstate Oil And Gas Compact Commission, 2016 (adaptado)

necessariamente todas as formulações de fato utilizadas, como frisado pela própria EPA) e 1.858 produtos contendo 677 substâncias químicas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

Complementarmente, em 2015 a EPA lançou um novo relatório intitulado *Analysis of Hydraulic Fracturing Fluid Data from the FracFocus Chemical Disclosure Registry 1.0*, como produto de um dos projetos de pesquisa associados ao estudo lançado em 2011, tornando mais abrangente a análise divulgada em 2012. Reportando a análise de mais de 39.000 protocolos do FracFocus, fornecidos à EPA pelo GWPC em março de 2013, o estudo buscou as identidades e quantidades de substâncias químicas utilizadas nos fluidos de fraturamento, e sua variação entre poços de uma mesma localização e em nível nacional, tendo os resultados sido novamente influenciados pela abrangência, detalhamento e precisão das informações reportadas pela indústria nos protocolos. O intervalo de análise dos protocolos foi de janeiro de 2011 a fevereiro de 2013, envolvendo informações sobre poços em 406 municípios de 20 estados nos Estados Unidos, reportados por 428 empresas do setor de petróleo. Os estados com maior representatividade de dados foram Pensilvânia, Dakota do Norte, Wyoming, Texas, Louisiana e Califórnia, refletindo não apenas maior atuação da indústria do petróleo nestas regiões, como também a variação nos requisitos de reporte de uso de substâncias por parte dos estados, já que durante a realização do estudo, 6 dos 20 estados passaram a exigir que os operadores de fraturamento hidráulico registrassem no FracFocus as substâncias químicas utilizadas na atividade, 3 deles exigindo também o reporte aos órgãos fiscalizadores estaduais, e 5 apenas a estes órgãos. Estas exigências para cada estado são detalhadas no Apêndice E do citado relatório (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015).

No estudo de 2015 da EPA, foram levantados 692 componentes como parte dos aditivos, base e propantes utilizados nos fluidos de fraturamento. Pelo menos um ingrediente foi designado pelas empresas como informação confidencial em mais de 70% dos protocolos, totalizando 11% de todos os componentes relatados. O Apêndice B do citado relatório lista as famílias químicas destas substâncias. É também consolidada uma tabela listando as funções declaradas dos aditivos com maior frequência de uso reportado, sendo 197 biocidas e 277 formadores de gel, por exemplo. Conforme reportado, são utilizados em média 14 aditivos químicos para cada formulação de fluido de fraturamento, variando entre 4 e 28, sendo as substâncias mais comuns o metanol, o ácido hidrocloreídrico e os destilados leves de petróleo, reportados em 71% (24.753 protocolos), 65% (22.380) e 65% (22.463) dos protocolos, respectivamente. O metanol está associado à inibição de corrosão e ao uso em surfactantes, e

o ácido hidroclorídrico serve como anti-incrustante, para o controle da dureza. O uso de diesel combustível como componente do fluido de fraturamento foi reportado em 302 poços (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015).

Em 2013, a União Européia, através do instituto de pesquisas em saúde e defesa do consumidor (*Institute for Health and Consumer Protection*, ligado ao *Joint Research Centre of the European Commission*) publicou um relatório revisado pela agência de regulação de produtos químicos (*European Chemicals Agency*), pelo departamento de regulação ambiental (*European Commission's Directorate-General Environment*) e pela coordenação de gás não-convencional do instituto de pesquisas (*Joint Research Centre*) da União Européia. Este relatório teve o objetivo de avaliar se determinadas substâncias utilizadas no fraturamento hidráulico continham registro no REACH¹⁴, e como as empresas estavam realizando este registro. Para isso, foram analisadas fichas de registro junto ao REACH, entre junho de 2008 e maio de 2012, relacionadas a 16 substâncias potencialmente associadas a esta atividade. A investigação foi efetuada antes do lançamento de uma plataforma¹⁵ para a divulgação voluntária das substâncias, por parte da Associação Internacional de Produtores de Óleo e Gás (OGP, sigla do inglês *Association of Oil and Gas Producers*). Entre os principais resultados do estudo está a constatação de que não há informação explícita, somente indireta, sobre as atividades de fraturamento hidráulico ou de extração de gás de folhelho na especificação de uso das fichas das substâncias analisadas, como exige o REACH. Outra importante conclusão é a de que para a maioria das substâncias investigadas, não constam avaliações de risco ao meio ambiente, sob a justificativa de que não teria sido identificado potencial danoso relacionado a estas substâncias. E mesmo para as substâncias para as quais havia avaliações de risco ao meio ambiente, estas foram consideradas precárias pelos autores¹⁶ (GOTTARDO et al., 2013).

Também Gregory et al. (2011) consolidam a composição volumétrica e o propósito de uso de constituintes típicos do fluido de fraturamento. Já no trabalho de Strong et al. (2014) é

¹⁴ Conforme *European Chemicals Agency* (2016), “o REACH [*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*] é um regulamento da União Européia aprovado com o objetivo de melhorar a proteção da saúde humana e do ambiente face aos riscos que podem resultar dos produtos químicos e, simultaneamente, de fomentar, a competitividade da indústria química da União Europeia”.

¹⁵ Sítio desta plataforma na internet: < <http://www.ngsfacts.org/findawell/list>>.

¹⁶ Por exemplo, para três destas substâncias, foi realizada uma avaliação qualitativa de risco ao meio ambiente, sendo que para uma delas se concluiu que se esperaria baixos níveis de liberação ao meio ambiente da referida substância após sua utilização, e que seu efeito potencial não seria tão danoso aos ambientes aquático e terrestre, com base em dados de estudos de toxicidade aguda e testes de biodegradabilidade. Para as outras duas substâncias, considerou-se que o único risco ambiental estava relacionado ao pH, risco que poderia ser sanado mediante tratamento do efluente. Ainda, para outras substâncias se considerava o lançamento do efluente no mar, o que pode ocorrer em operações de óleo e gás marítimas mediante determinado tratamento, entretanto, a maior parte da produção de gás de folhelho ocorre em terra (GOTTARDO et al., 2013).

realizada uma análise da concentração dos compostos orgânicos encontrados em amostras de fluido de fraturamento utilizados no campo de gás de folhelho de Marcellus, cujo resultado pode ser encontrado no Anexo B do presente trabalho.

Face às informações encontradas nos estudos mencionados, a acrilamida é frequentemente utilizada como um redutor de fricção, os álcoois etoxilados¹⁷ são utilizados como surfactantes, e os biocidas mais comuns são o glutaraldeído, a 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA) e o dióxido de cloro. De maneira geral, as substâncias frequentemente utilizadas no fluido de fraturamento e que não são naturalmente encontradas nas águas subterrâneas são os glicóis (dietilenoglicol, trietilenoglicol, e tetraetilenoglicol), o 2-butoxietanol e o 2-metoxietanol, o que faz com que possam servir como indicadores confiáveis de contaminação de mananciais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012; VIDIC et al., 2013).

Frente ao potencial danoso das substâncias utilizadas e às lacunas de informação relacionadas às formulações dos fluidos de fraturamento, Kargbo et al. (2010) afirmam que o desenvolvimento de fluidos de fraturamento quimicamente menos agressivos é um desafio a mais para a indústria de óleo e gás.

2.2.2 Caracterização físico-química dos efluentes líquidos gerados

Na área de tratamento de efluentes, sabe-se que quanto mais completa a caracterização da composição do efluente, melhor se podem avaliar as opções para seu gerenciamento e tratamento. As propriedades do efluente da extração de gás de folhelho variam de acordo com a formação geológica que o gerou, a composição do fluido de fraturamento utilizado e o tempo desde a perfuração. Por isso, conforme Bibby et al. (2013), os aspectos essenciais da caracterização dos efluentes são a informação do campo do qual ele foi extraído, sua localização geográfica e a profundidade do poço de onde a amostra foi retirada. Adicionalmente, o histórico de eventos realizados no poço e a variação temporal das características do fluido de retorno e da água produzida são informações importantes.

Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013) investigam a composição do efluente da extração de gás de folhelho na Alemanha, na tentativa de estabelecer uma metodologia para estimar os volumes e as características dos efluentes, sob condições de escassez de dados. Ao

¹⁷ Muitos álcoois etoxilados e alquilfenóis etoxilados são biodegradados no ambiente, mas com frequência os subprodutos desta degradação são tóxicos (por exemplo o nonilfenol, um subproduto da degradação do nonilfenol etoxilado, é um composto desregulador endócrino) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

correlacionarem análises de componentes inorgânicos de 160 amostras de efluentes de poços no campo de Marcellus, na Pensilvânia, a informações temporais e espaciais, com o intuito de encontrar tendências nos dados, Barbot et al. (2013) concluem que é difícil prever a composição dos efluentes já que esta varia com o tempo, a localização e a composição dos fluidos de fraturamento. Isto é corroborado pelo estudo de Akob et al. (2015), que revela grande heterogeneidade na composição geoquímica orgânica e na microbiologia da água produzida de 13 poços analisados na Pensilvânia.

Entretanto, já se sabe que a composição do fluido de retorno reflete em grande parte a composição do fluido de fraturamento injetado, e que com o passar do tempo, a água produzida passa a apresentar características mais similares à composição química da água de formação, mas ainda refletindo a interação do fluido injetado com as substâncias naturalmente existentes no reservatório (AKOB et al., 2015; GOLDSTEIN et al., 2014; GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; ROWAN et al., 2011; STRONG et al., 2014). Desta maneira, após o fraturamento hidráulico, o fluido de retorno chega à superfície contendo baixas concentrações relativas de sais, metais pesados (bário e estrôncio) e materiais radioativos de ocorrência natural (no inglês, NORM – *naturally occurring radioactive material*) (JIANG et al., 2014). Porém, as concentrações da maioria dos componentes inorgânicos do fluido de retorno (Cl, Br, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Ra, Fe, Mn, sólidos dissolvidos totais - SDT e outros) aumentam com o tempo, tanto que o fluido de retorno dos últimos estágios do fraturamento contém altíssimas concentrações destes elementos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2012; HALUSCZAK; ROSE; KUMP, 2013). Já a água produzida, como anteriormente mencionado, apresenta elevados níveis de sólidos dissolvidos totais (SDT)¹⁸, frações pesadas e leves de hidrocarbonetos de petróleo, metais pesados e NORM (GREGORY et al., 2011; JIANG et al., 2014).

A caracterização dos efluentes da produção de gás de folhelho pode ser encontrada em várias fontes. O centro estadunidense de pesquisas geológicas (*U.S. Geological Survey – USGS*) possui uma base de dados para registro das características geoquímicas da água produzida – *Produced Waters Geochemical Database* – contendo 165.960 amostras em várias regiões do país, de reservatórios convencionais e não convencionais, a partir de 32 bases de dados individuais, publicações e relatórios (BLONDES et al., 2016). Também a agência governamental de gestão de recursos hídricos do oeste dos Estados Unidos, através de sua área técnica (*Bureau of Reclamation Technical Service Center*), reúne dados de fontes

¹⁸ Os níveis de SDT, frequentemente excedem os limites estadunidenses de descarga em corpos hídricos e os parâmetros para recepção por estações de tratamento de esgotos municipais (GOLDSTEIN et al., 2014).

públicas para a descrição da composição da água produzida na extração de gás de folhelho (GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011).

Warner et al. (2012) caracterizam a composição de efluentes de bacias sedimentares produtoras de gás de folhelho nos Estados Unidos, a partir de amostras de efluentes, com o objetivo de avaliar a possibilidade de comunicação entre estes reservatórios de gás e as reservas de água subterrânea. Também Chapman et al. (2012) realizam análises das características físico-químicas destes efluentes, obtendo amostras tanto diretamente de poços como em tanques de armazenamento. De forma mais localizada, He et al. (2014) analisam a composição de amostras de efluente originadas em 3 poços no campo de Marcellus, na região sudoeste da Pensilvânia, constatando que exibem composição química bastante distinta do fluido de fraturamento injetado, além de alta complexidade em termos de compostos orgânicos. Ziemkiewicz e He (2015) examinam as características químicas da água utilizada e dos fluidos de fraturamento, além dos efluentes em quatro poços da bacia de gás de folhelho Marcellus, localizadas no norte de West Virginia, Estados Unidos. Já Blauch et al. (2009) realizam análises da composição de 100 amostras de efluentes das regiões sudoeste e nordeste de Marcellus, durante 18 meses. E a partir de dados secundários e fontes da literatura, Haluszczak, Rose e Kump (2013) avaliam a variação da composição de efluentes do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia. Já Balaba e Smart (2012) analisam amostras de efluentes de poços também no campo de Marcellus, com o objetivo específico de quantificar as concentrações de arsênico e selênio. Em abordagem mais abrangente, Engle e Rowan (2014) utilizam métodos de análise multivariada de dados para investigar a caracterização geoquímica dos efluentes de 19 poços do campo de Marcellus, nos estados de West Virginia e Pensilvânia. Harkness et al. (2015) realizam a caracterização dos efluentes gerados nos campos de gás de folhelho de Marcellus e Fayetteville, concluindo que a descarga em corpos d'água ou o vazamento deste efluente sem tratamento oferece riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

Mohan et al. (2013) buscam compreender a variação das comunidades microbianas do efluente de um poço horizontal na Pensilvânia, em diversos períodos da produção. Já a pesquisa de Akob et al. (2015) é mais extensiva, visto que analisa a composição química e microbiana em amostras de água produzida de 13 poços de gás de folhelho na região norte da Pensilvânia, em um projeto apoiado por programas de pesquisa do serviço geológico estadunidense (*USGS Toxic Substances Hydrology Research Program*, *USGS Hydrologic Research and Development Program* e *USGS Energy Research Program*). Os autores concluem que o crescimento de microorganismos indica que os biocidas adicionados ao fluido

de fraturamento não são eficazes, e que a presença de microorganismos estaria associada à concentração de compostos orgânicos específicos, como benzeno, acetato e piruvato.

Strong et al. (2014) investigam a composição química e microbiológica, e o potencial de os microorganismos presentes auxiliarem no tratamento deste efluente, a partir de amostras do campo de gás de folhelho de Marcellus. Além das análises de elementos inorgânicos, os autores identificam inúmeros compostos orgânicos, através de cromatografia gasosa e espectrometria de massa, entre eles compostos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos com um ou mais anéis. No Anexo C do presente trabalho é reproduzida a tabela elaborada por estes autores contendo os 50 compostos orgânicos de maior concentração encontrados no efluente. Os gêneros de bactérias obtidos remetem a grupos que já se sabe que prosperam em condições salinas (*Halanaerobium*, *Marinobacter*, *Oceanimonas*, *Streptohalobacillus*) e a grupos que degradam hidrocarbonetos de petróleo (*Thauera*, *Pseudomonas*, *Marinobacterium*, *Williamsia*, *Colwellia*), sugerindo um potencial de biorremediação para a remoção de contaminantes orgânicos. Também Orem et al. (2014) examinam a vasta gama de substâncias orgânicas presentes nos efluentes da extração de gás de folhelho, através da análise de amostras coletadas diretamente de poços ativos, provenientes dos campos de Marcellus e de New Albany, nos Estados Unidos, identificando hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos heterocíclicos, alquilfenóis, aminas aromáticas, alquil aromáticos (alquilbenzenos, alquilbifenilos), ácidos graxos de cadeias longas e hidrocarbonetos alifáticos, como pode ser observado no Anexo D do presente trabalho. Lester et al. (2015) realizaram a análise da composição química do efluente de poços na bacia de óleo e gás de folhelho de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos, identificando compostos orgânicos voláteis (COV) – xilenos, acetona e 2-butanona – e semivoláteis – fenóis, 1,4-dioxano – além de outros hidrocarbonetos de petróleo, pelo método da cromatografia (tabelas contendo a concentração destes compostos estão reportadas no Anexo E do presente trabalho).

Rowan et al. (2011) consolidam e analisam informações de atividade radioativa¹⁹ para efluentes de gás de folhelho, a partir de fontes públicas oficiais (órgãos estaduais de proteção ao meio ambiente) e de amostras de 6 poços (realizadas pelo centro de pesquisas geológicas dos Estados Unidos) nos estados de Nova Iorque e Pensilvânia, Estados Unidos. A análise é realizada através de medições de SDT e de atividade bruta de partículas alfa e beta, já que os

¹⁹ O elemento rádio se forma naturalmente pelo decaimento do urânio e do tório, elementos que normalmente ocorrem em formações de folhelho (o U-238 gera o Ra-226 e o Th-232 origina o Ra-228). O radônio-222 é um produto gasoso do decaimento do rádio, e pode ser encontrado nos dutos que transportam o gás natural. Os isótopos radioativos são mensurados em termos de sua atividade, o que corresponde ao número de desintegrações por unidade de tempo, com unidades como desintegrações por minuto (dpm), picocuries por litro (pCi/L) ou becquerel (Bq) (GOLDSTEIN et al., 2014; ROWAN et al., 2011).

isótopos radioativos decaem emitindo estas partículas. Como se sabe, elementos radioativos oferecem riscos à saúde pública e se acumulam em sistemas biológicos de plantas e animais. O rádio, por exemplo, pode se tornar solúvel em água ou ser absorvido em partículas de argila, e tem meia-vida de 1.600 anos para o isótopo Ra-226 e 5,75 anos para o isótopo Ra-228²⁰.

Em resumo, os resultados dos vários estudos mostram que a composição do efluente líquido gerado na produção de gás de folhelho pode ser classificada em grupos: (1) material particulado; (2) hidrocarbonetos e demais substâncias orgânicas; (3) sais e (4) metais e radioisótopos. Como o exame detalhado de todos os constituintes dos efluentes de um poço é considerado economicamente inviável, para efeito de comparação são normalmente utilizados parâmetros padronizados de caracterização como pH, alcalinidade, SDT ou condutividade específica, sólidos suspensos totais (SST), carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) (BIBBY et al., 2013).

²⁰ Para que um elemento radioativo decaia a níveis negligenciáveis, são necessárias aproximadamente 10 meias-vidas (ROWAN et al., 2011).

2.3 GERENCIAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS NA ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO

A viabilidade econômica da produção do gás de folhelho depende da otimização de múltiplas variáveis, sendo o gerenciamento dos recursos hídricos e dos rejeitos um ponto crítico desta atividade, devido aos grandes volumes de água utilizados e aos cuidados necessários ao gerenciamento dos efluentes (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011; KARGBO et al, 2010). Com vistas a diminuir os riscos ao meio ambiente e à saúde pública, o gerenciamento destes efluentes deve ser diligente, no que se refere principalmente à integridade dos poços e dos tanques de armazenamento destes rejeitos, e à garantia da segurança durante seu transporte (ZIEMKIEWICZ; HE, 2015). As ações de gerenciamento são definidas conforme os volumes gerados e as características físico-químicas e microbiológicas do efluente, sendo fatores críticos para o caso estudado a alta concentração de sólidos dissolvidos e a presença de radioisótopos, como mencionado no item anterior. Estas peculiaridades impedem que as formas de gerenciamento e as técnicas de tratamento convencionalmente utilizadas para outros tipos de efluente sejam adotadas com êxito (BIBBY et al., 2013; HE et al., 2014).

Como o descarte em corpos d'água sem tratamento é ilegal, estes efluentes são coletados, temporariamente armazenados e injetados em poços profundos ou tratados com a finalidade de reúso ou descarte (OLMSTEAD et al., 2013). Frequentemente, o transporte dos efluentes para tratamento é tão caro, devido ao seu elevado volume, que as empresas de óleo e gás optam pelo tratamento na própria locação (GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011). O tratamento pode ser realizado em sistemas próprios, em plantas municipais ou comerciais (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009).

Harkness et al. (2015) apontam que o lançamento de efluentes da extração de gás de folhelho no ambiente é um dos maiores riscos associados ao desenvolvimento desta atividade (HARKNESS et al., 2015). Mesmo o descarte deste efluente tratado em corpos d'água superficiais “representa uma carga sobre a qualidade da água potencialmente importante” (OLMSTEAD et al., 2013, p. 4966, tradução própria). Por isso, avaliações da EPA estão focadas na identificação de potenciais impactos provenientes do tratamento inadequado destes efluentes e sua descarga em corpos d'água, a partir de amostras de efluentes de várias localidades no estado da Pensilvânia. Em específico, estão sendo realizados experimentos para avaliar se os efluentes tratados da produção de gás de folhelho podem contribuir para a

formação de subprodutos da desinfecção²¹ (SPD) durante o tratamento convencional de água potável, com foco nos compostos de bromo e cloro, que apresentam riscos significativos frente à exposição humana em altos níveis²², conforme a EPA. Os estudos estão sendo realizados mediante a análise de amostras de efluentes brutos, tratados e de água dos corpos receptores do efluente tratado, considerando-se a utilização de biocidas à base de bromo no fluido de fraturamento (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

Sobre o tema da formação de SPD, podem ser citadas outras pesquisas. Wilson e Van Briesen (2013) monitoraram por três anos o rio Monongahela, na região nordeste dos Estados Unidos, receptor de efluentes tratados da extração de gás de folhelho, com a intenção de determinar como as concentrações de sólidos dissolvidos, sulfato, cloreto e brometo foram modificadas, já que o tratamento parcial seguido do lançamento em corpos d'água superficiais foi relatado como prática comum pelos autores durante algum tempo na Pensilvânia. Os resultados mostraram aumento na razão de Br/Cl na água do rio entre 2009 e 2010, fato atribuído pelos autores à incapacidade de o tratamento realizado antes da descarga remover concentrações significativas de íons monovalentes, incluindo cloreto e brometo²³. Isto se confirma com a diminuição na razão de Br/Cl entre 2011 e 2012, em decorrência da diminuição do lançamento do efluente da produção de gás de folhelho tratado neste curso d'água. Ressalte-se que o desenvolvimento da extração de gás não convencional na Pensilvânia aumentou o volume de efluente de 788 mil m³ em 2006 para 3 milhões de m³ em 2011, período em que cerca de 50% do efluente desta atividade era parcialmente tratado e posteriormente lançado em corpos d'água (WILSON; VAN BRIESEN, 2013). Também estudos de Olmstead et al. (2013) e Warner et al. (2013) constataram aumento das concentrações de brometo e cloreto em corpos d'água à jusante do lançamento de estações de tratamento de efluentes de gás de folhelho, na Pensilvânia.

Adicionalmente, ressalta-se que o gerenciamento dos rejeitos da produção de gás de folhelho deve considerar a presença de material radioativo não só no efluente como também nos equipamentos que o transportam, como dutos, ou que o armazenam, como tanques (GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; VIDIC et al., 2013). Mesmo que o descarte se

²¹ Subprodutos da desinfecção – no inglês *desinfection by-product* (DBP) – são substâncias químicas consideradas tóxicas, formadas durante a utilização de cloro para a eliminação de agentes patogênicos na água, visando à sua potabilidade.

²² Mesmo concentrações pequenas de Γ , Br^- e NH_4^+ podem alterar as concentrações e reações dos subprodutos da desinfecção na água potável (HARKNESS et al., 2015).

²³ Conforme os autores, o tratamento contou com a remoção de sólidos suspensos por decantação e coagulação, além da remoção de íons multivalentes, como ferro, bário e estrôncio, através de precipitação química.

encontre dentro dos limites estabelecidos pela legislação para a concentração de radioisótopos, os elevados volumes de efluente podem acarretar um acúmulo gradual de material radioativo nos locais de disposição. Sobre o tema, Vengosh et al. (2013; 2014) concluíram que a descarga de efluentes tratados da extração de gás de folhelho em corpos d'água superficiais no oeste da Pensilvânia, gerou uma pluma com alta salinidade (SDT acima de 100.000 mg/L) e acumulação radioativa tanto na água como nos sedimentos dos rios analisados.

Com efeito, o tratamento de efluentes com alta concentração de SDT tem se mostrado tecnicamente desafiador e caro (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011). Por isso, para o efluente da produção de gás de folhelho, tem sido considerada economicamente mais vantajosa a priorização da injeção em poços profundos (nos Estados Unidos, classificados sob a denominação de Classe II UIC, submetidos às regras do *Safe Drinking Water Act*). Em caso de indisponibilidade de poços licenciados para recebimento deste efluente, tem-se optado pelo tratamento para reúso ou pelo tratamento com vistas a atingir a qualidade requerida para descarte em corpos d'água superficiais (LEE et al, 2011; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012; UNITED STATES HOUSE OF REPRESENTATIVES, 2011; ZIEMKIEWICZ; HE, 2015). O fluxo do gerenciamento de efluentes na produção de gás de folhelho é mostrado na Figura 2.12.

Nos Estados Unidos, a maneira como é realizado o gerenciamento deste efluente varia entre os diversos campos de gás de folhelho, como mostrado no Quadro 2.2. Mesmo com estas diferenças, observa-se que, em geral, “o desenvolvimento da infra-estrutura de tratamento atualmente está muito aquém das aceleradas atividades exploração e extração de gás de folhelho em Marcellus” (KARGBO et al., 2010, p. 5681, tradução própria).

Em muitos estados dos Estados Unidos, como no Texas, o método de disposição mais utilizado é a injeção em formações geológicas profundas, que podem ser aquíferos salinos não utilizados como mananciais (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011; VENGOSH et al., 2014). O estado da Pensilvânia possuía, em 2013, apenas cinco poços Classe II disponíveis para a injeção de efluentes de gás de folhelho, e a extração deste recurso está atualmente ocorrendo em muitas áreas onde não há disponibilidade de poços para injeção dos efluentes, fato que leva à necessidade de consideração de outras soluções para o gerenciamento destes efluentes. No caso da Pensilvânia, uma opção tem sido a injeção em poços profundos nos estados de Ohio e West Virginia, mas esta prática se vê limitada pelos altos custos de transporte. Como fatores limitantes à utilização da injeção como prática de gerenciamento dos efluentes da produção de gás de folhelho, citam-se que a obtenção de licença e a construção

de tais poços são vistas pela indústria de óleo e gás como processos complexos, longos e caros (VIDIC et al., 2013), além de a injeção conter a possibilidade de contaminação de fontes subterrâneas de água potável e de indução de abalos sísmicos (KARGBO et al., 2010; VENGOSH et al., 2013).

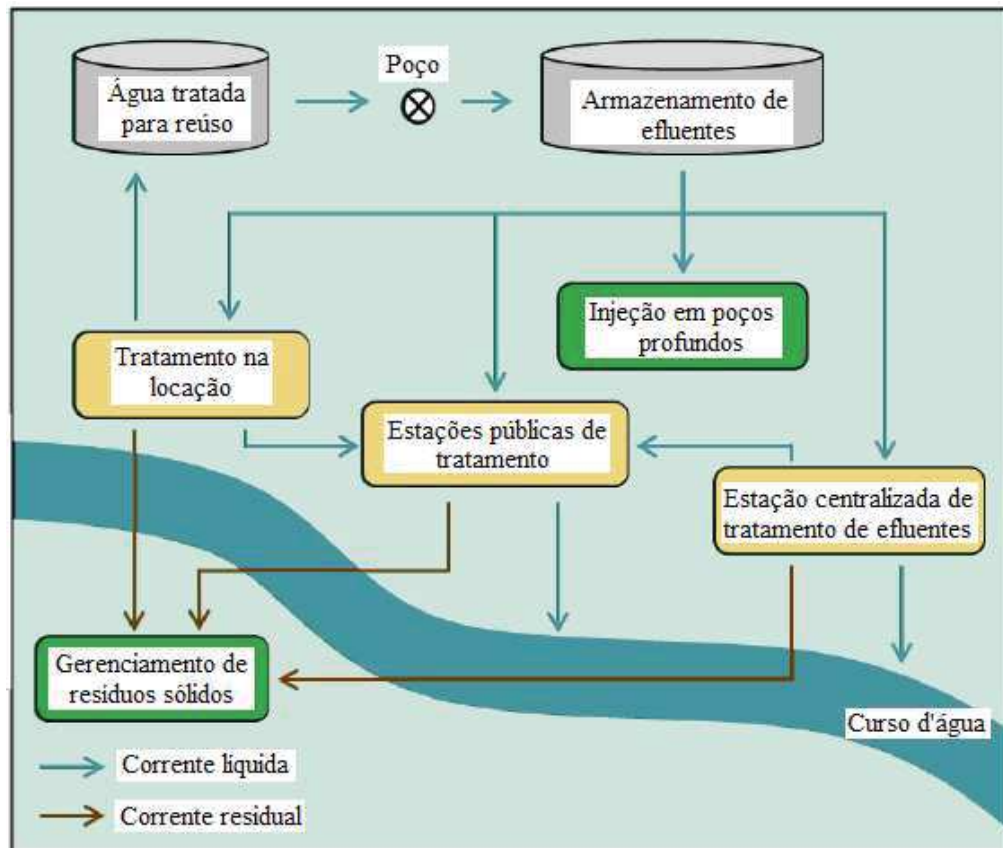


Figura 2.12: Fluxo do gerenciamento de efluentes na produção de gás de folhelho
Fonte: United States Environmental Protection Agency, 2012 (adaptado, tradução própria)

De fato, o gerenciamento dos efluentes da produção de gás de folhelho na Pensilvânia apresentou desafios técnicos e econômicos tanto para os órgãos reguladores como para a indústria de óleo e gás. Isto porque, além da mencionada escassez de poços para a injeção do efluente, até 2009 não havia estações de tratamento capazes de atender ao limite de descarte em corpos d'água superficiais estabelecido pelo órgão ambiental estadual, de até 500 mg/L de SDT. Conforme Blauch et al. (2009), a única opção de tratamento disponível capaz de atingir este limite era a evaporação/cristalização (EC), apresentando o inconveniente de gerar como rejeito uma solução altamente concentrada de sais ou grandes volumes de sais cristalizados, que deveriam ser corretamente dispostos. Adicionalmente, segundo os autores, unidades de

Quadro 2.2: Gerenciamento de efluentes em campos de gás de folhelho nos Estados Unidos

Campo de Gás	Forma de Gerenciamento	Disponibilidade	Comentários
Barnett	Injeção em poços Classe II	Comercial e não-comercial	No próprio campo e abaixo da estrutura Ellenberger
	Reúso	Tratamento e reúso na locação	Destinado a fluido de fraturamento
Fayetteville	Injeção em poços Classe II	Não-comercial	Transporte a dois poços de injeção de propriedade de uma empresa de óleo e gás
	Reúso	Reúso na locação	Destinado a fluido de fraturamento
Haynesville	Injeção em poços Classe II	Comercial e não-comercial	
Marcellus	Injeção em poços Classe II	Comercial e não-comercial	Disponibilidade limitada de poços Classe II
	Tratamento e descarte	Estações de tratamento de esgoto municipais, e estações comerciais de tratamento de efluentes	Primordialmente na Pensilvânia
	Reúso	Reúso na locação	Destinado a fluido de fraturamento
Woodford	Injeção em poços Classe II	Comercial	Em múltiplas formações confinadas
	Aplicação no solo		Permissão requerida através da <i>Oklahoma Corporation Comission</i>
	Reúso	Não-comercial	Tratamento e armazenamento em estações centralizadas
Antrim	Injeção em poços Classe II	Comercial e não-comercial	
New Albany	Injeção em poços Classe II	Comercial e não-comercial	

Fonte: Ground Water Protection Council; All Consulting, 2009 (tradução própria)

cristalização são energointensivas e potenciais geradoras de poluição atmosférica. Desta maneira, os autores afirmam que, à época, a indústria de gás do campo de Marcellus poderia estar “sem opções economicamente viáveis de disposição” (BLAUCH et al., 2009, p. 1, tradução própria).

Em resumo, a escolha das estratégias de gerenciamento deve levar em consideração fatores ambientais, geológicos, geográficos, logísticos, econômicos, sociais, regulatórios e políticos, o que faz com que abordagens de gerenciamento consideradas ótimas para um

campo de gás de folhelho possam não se aplicar a outros campos (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011).

2.3.1 Armazenamento temporário de efluentes e transporte

Como mostrado na Figura 2.13, o efluente é temporariamente armazenado na própria localização, em contêineres ou em tanques, até que se proceda à sua injeção, tratamento ou reúso (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012; ZIEMKIEWICZ; HE, 2015). Entretanto, este armazenamento pode não ter caráter temporário, já que é comum a utilização, nos Estados Unidos, de tanques abertos para a evaporação dos efluentes durante até 25 anos, sendo os sólidos remanescentes destinados como resíduo (COLBORN et al., 2011; KARGBO et al, 2010; SOEDER; KAPPEL, 2009).

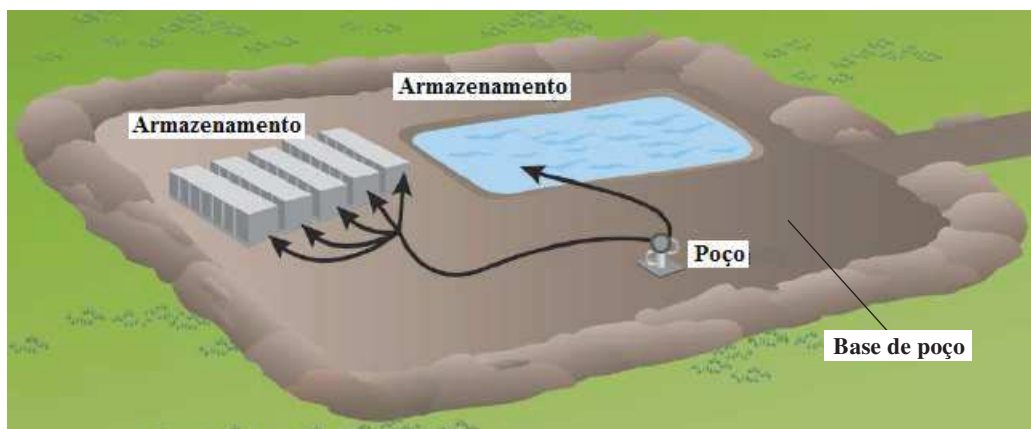


Figura 2.13: Armazenamento dos efluentes na localização

Fonte: United States Environmental Protection Agency, 2012 (tradução própria, adaptado)

O armazenamento dos efluentes requer cuidados com vistas a garantir a integridade dos contêineres e do revestimento dos tanques, para diminuir os riscos de vazamentos (VENGOSH et al., 2014; SCHNOOR, 2012).

Em regiões urbanas, como na cidade estadunidense de Fort Worth, no campo de Barnett, onde considerou-se não haver espaço para o armazenamento dos efluentes, foram construídos dutos para transportar os efluentes até os locais de injeção em poços profundos. O transporte dos efluentes a locais externos de tratamento ou injeção pode também ser feito por caminhões (GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING, 2009).

2.3.2 Tecnologias de tratamento de efluentes líquidos

A escolha da melhor combinação de tecnologias para o tratamento de um efluente se baseia nas características e na quantidade deste efluente, no custo-benefício das opções de tecnologias disponíveis e nos parâmetros de qualidade da água requeridos após o tratamento (GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; OLSSON; WEICHHREBE; ROSENWINKEL, 2013).

Muitas opções de tratamento do efluente da produção de gás de folhelho são limitadas pelos altos investimentos iniciais e custos operacionais. Isto porque o tratamento de efluentes com alta concentração de SDT – no caso do efluente estudado, chegando a 5 vezes a concentração da água do mar (CHAPMAN et al., 2012) – oferece complexidades operacionais (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011). Jiang et al. (2013) estimam que o tratamento para a remoção de SDT do efluente de poços do campo de Marcellus Shale, para atendimento aos padrões de lançamento em corpos d'água superficiais dos Estados Unidos, custaria de US \$ 59.000 a 270.000 por poço, o que dá a dimensão dos desafios a serem enfrentados.

O tratamento dos efluentes da produção de gás de folhelho tem sido bastante pesquisado em virtude de seus elevados volumes, complexa composição e alta carga de SDT (CHEN et al., 2015), já que os métodos convencionais de tratamento de efluentes nem sempre resultam satisfatórios para a remoção dos aditivos químicos utilizados no fluido de fraturamento e das altas concentrações de SDT (CODAY et al., 2014). Em resumo,

Processos químicos, biológicos e físicos foram previamente investigados e implementados para o tratamento de efluentes da produção de óleo e gás, entretanto, a alta salinidade, os custos associados, a alta DQO, a necessidade de espaço para instalação, o gerenciamento de correntes líquidas e sólidas residuais, e a remoção limitada de contaminantes emergentes são alguns dos obstáculos à implementação exitosa de muitas destas tecnologias (CODAY et al., p. 24, 2014).

Como mencionado, nos Estados Unidos o tratamento deste efluente é realizado em estações públicas ou comerciais de tratamento de efluentes, ou em estações municipais de tratamento de esgotos (ETE) (VENGOSH et al., 2014). Entre 2008 e 2009, os efluentes do campo de Marcellus foram enviados a ETE²⁴, mediante permissão dos órgãos reguladores. Isto gerou grande preocupação pública, já que os estudos supracitados mostraram que esta prática causou a contaminação da água de corpos receptores por SDT do efluente tratado, pois as ETE não haviam sido projetadas para remover com eficácia estes componentes. Como

²⁴ Em 2009, sete ETE recebiam efluentes da produção de gás de folhelho (WILSON; VAN BRIESEN, 2013).

resposta, o órgão de controle ambiental do estado da Pensilvânia (*Pennsylvania Department of Environmental Protection*) determinou limites de concentração de SDT para o envio de efluentes a ETE, impossibilitando, a partir de então, o envio de efluentes da produção de gás de folhelho a ETE (VIDIC et al., 2013). Por isso, os esforços para o reúso do efluente como fluido de perfuração ou de fraturamento têm aumentado em algumas regiões dos Estados Unidos, como medida de redução de custos com a obtenção de água para compor estes fluidos, com o transporte de efluentes e com o tratamento e disposição externamente à locação (AKOB et al., 2015; GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011). Entretanto, o reúso ainda não é tão difundido devido às já mencionadas dificuldades no tratamento de efluentes com alta concentração de SDT²⁵ (VIDIC et al., 2013).

No relatório anteriormente citado divulgado pela EPA em 2015, a análise dos protocolos do FracFocus em relação à origem da água utilizada no fluido do fraturamento indicou que nos estados do leste se realiza reúso em algum grau, mas muito pouco nos estados do oeste dos Estados Unidos, onde grande parte da água utilizada provém de mananciais subterrâneos ou superficiais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015). Corroborando estes dados, Vidic et al. (2013) relatam que a prática atual dominante no gerenciamento de efluentes no campo de Marcellus (nordeste dos Estados Unidos) é o reúso para compor o fluido de fraturamento, tanto que para o estado da Pensilvânia foi reportada uma taxa de 90% de reúso do efluente gerado, no primeiro semestre de 2012. O tratamento do efluente com a finalidade de reúso em outras atividades que não seja na própria extração de gás, ainda se mostra financeiramente pouco atrativo, devido às dificuldades técnicas para a remoção de sais nos níveis desejados (WILLIAMS; SIMMONS, 2013).

O reúso do efluente no fluido de fraturamento pode ser realizado diretamente, ou após diluição ou pré-tratamento (GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011). Lester et al. (2015) realizam um estudo propondo soluções efetivas de tratamento com o objetivo de reúso, após a análise da composição química do efluente de poços na bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos. Com base em testes de tratabilidade, eles sugerem a utilização de precipitação, aeração e filtração para a remoção de sólidos suspensos e ferro, seguida por desinfecção, para o reúso como fluido de faturamento. Para reúso com outras finalidades, os autores sugerem o acréscimo de tratamento biológico para remover matéria orgânica dissolvida, seguido de dessalinização por osmose inversa (OI), podendo ainda ser considerado

²⁵ Cada poço no campo de Marcellus gera cerca de 200 toneladas de sais durante o período de geração do fluido de retorno (VIDIC et al., 2013).

o processo oxidativo avançado (POA) utilizando UV/H₂O₂ como etapa final, tanto para desinfecção como para eliminação do 1,4-dioxano. Complementarmente, Barbot et al. (2013) e Blauch et al. (2009) relatam que os tratamentos utilizados visando ao reúso ou à descarga do efluente em corpos d'água superficiais nos estados da Pensilvânia, Nova Iorque, Virgínia e West Virginia tem envolvido filtração e precipitação para remoção de metais, OI, destilação e evaporação/cristalização (EC), tendo custos associados elevados, especialmente para as duas últimas tecnologias (KARGBO et al, 2010). Entretanto, Arthur, Bohm e Layne (2008, p. 19, tradução própria) citam que a empresa “DTE Gas Resources, Inc. realizou um estudo piloto em dois poços [no estado do Texas] utilizando separação e filtração na locação, mas concluiu que o processo não tinha viabilidade econômica”.

Conforme dados solicitados pela EPA a seis empresas de óleo e gás operando no campo de Marcellus, em maio de 2011, as tecnologias de tratamento visando ao reúso não diferiam significativamente das utilizadas com a finalidade de descarte. Entre as práticas relatadas, mencionam-se o reúso direto, o tratamento próprio ou com sistemas móveis de terceiros na locação (utilizando decantação e filtração) e em estações externas (com métodos de estabilização, clarificação primária, precipitação e filtração) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012). No campo de Barnett, no estado do Texas, Arthur, Bohm e Layne (2008) mostram a utilização de unidades de destilação e evaporação para a separação dos sais, com o propósito de reúso.

Ainda não há consenso sobre os padrões de qualidade do efluente a ser utilizado para reúso, entretanto as preocupações recaem sobre a possibilidade de alguns compostos prejudicarem o reservatório e o poço (precipitação de BaSO₄, SrSO₄ e CaCO₃) e sobre a compatibilidade das características do efluente tratado com relação aos aditivos químicos utilizados no fluido de fraturamento. Assim, a publicização das substâncias químicas utilizadas no fraturamento hidráulico teria não apenas os já mencionados benefícios ligados à avaliação de riscos de saúde pública e meio ambiente, como também possibilitaria avanços nas práticas de reúso do efluente (VIDIC et al., 2013).

Akob et al. (2015) chamam atenção para o fato de que a atividade microbiana pode prejudicar o reúso do efluente, mas por outro lado pode também contribuir para a sua biodegradação, facilitando o tratamento. Tanto é assim que, no já citado estudo de Strong et al. (2014), os autores analisaram os efluentes do campo de Bakken, nos Estados Unidos, e encontraram no próprio efluente gêneros de bactérias capazes degradar hidrocarbonetos de petróleo (compostos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, policíclicos aromáticos), sugerindo o potencial de aplicação destas bactérias no tratamento deste efluente.

Para o caso da Alemanha, Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013) avaliaram as possibilidades de tratamento do efluente da produção de gás de folhelho através da análise da sua composição físico-química, concluindo que apenas a combinação de tecnologias em série seria eficiente. Em particular, para o caso de alta concentração de SDT, os autores apontam como únicas opções os processos de evaporação ou cristalização. Entretanto, no país este efluente é normalmente tratado pela separação de sólidos suspensos por hidrociclones e sedimentação, flotação e filtração. Estes métodos são aplicados antes da injeção em poços profundos, já que a qualidade da água resultante dos tratamentos atuais disponíveis não atende aos padrões para descarga em corpos d'água no país (OLSSON; WEICHGREBE; ROSENWINKEL, 2013).

Em suma, os processos utilizados no tratamento do efluente da produção de gás de folhelho incluem: coagulação/floculação, decantação, aeração, flotação, filtração, desinfecção, tratamento biológico, destilação ou evaporação, cristalização, eletrodialise, OI, troca iônica, e POA. Segundo a EPA, a eletrodialise e a OI podem ser aplicadas a correntes com baixo SDT, não podendo exceder 45.000 mg/L, e portanto requerendo pré-tratamento, como coagulação e filtração, para minimizar a incrustação na membrana, já que o efluente em questão pode chegar a concentrações de SDT de 200.000 mg/L (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012). Para a remoção de concentrações de SDT acima de 200.000 mg/L ainda são necessárias tecnologias consideradas econômicas (KARGBO et al, 2010). É útil a consolidação realizada por Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013), exibida no Quadro 2.3, relacionando os objetivos de remoção de cada uma destas tecnologias.

Analisando as possibilidades de utilização destas tecnologias, os autores concluem:

(1) Em geral, as desvantagens associadas com os métodos físicos são os altos custos de investimento inicial e a sensibilidade às variações do efluente de entrada; (2) para o tratamento químico, geração de lodo contendo substâncias perigosas associado a problemas no tratamento e disposição subsequentes, altos custos de operação e sensibilidade às concentrações iniciais do efluente; e (3) para o tratamento biológico, sensibilidade à variação de substâncias orgânicas assim como às concentrações de sais das correntes de entrada (Olsson; Weichgrebe; Rosenwinkel, 2013, p. 3901, tradução própria).

O fato de haver variação nas características do efluente entre campos e até entre poços do mesmo campo de gás de folhelho faz com que não seja possível recomendar uma única combinação de tecnologias para que se atinjam os parâmetros desejados no efluente tratado. Além disso, o tratamento deste efluente é uma área que ainda carece de pesquisas para avaliar

o grau de êxito e a economicidade dos processos aplicáveis (OLSSON; WEICHHREBE; ROSENWINKEL, 2013). Como contribuição ao tema, no item 4.2 deste trabalho serão analisados casos reportados de métodos de tratamento aplicados ao efluente da produção de gás de folhelho.

Quadro 2.3: Objetivos de remoção de cada processo aplicado ao tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho

Processo	Componentes do efluente								
	Sólidos suspensos		Material flutuante (ex. óleo)	Substâncias dissolvidas					
	Sedimentáveis	Filtráveis		Hidrocarbonetos		Sais			Metais
				Voláteis	Não-voláteis	<10 g/L	<50 g/L	>50 g/L	
Sedimentação	●								
Separação de material flutuante			●						
Filtração		●							
Coagulação/Floculação									●
Flotação		●							
Separação por membranas		●							
<i>Stripping/Scrubbing</i>				●					
Adsorção/Absorção					(●)				●
Eletrocoagulação									●
Troca iônica						●			
Oxidação química					●				
Osmose inversa					●	●	●		
Evaporação				●	●	●	●	●	●
Cristalização						●	●	●	
Tratamento biológico	●	●	(●)		●	●			

(●) Apenas com pré-tratamento

Fonte: Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel, 2013 (tradução própria)

3 METODOLOGIA

Na revisão bibliográfica foram utilizadas bases de dados e repositórios de artigos revisados por pares, encontrados nas bases da Capes e da ScienceDirect. Documentos com informações técnicas de origem governamental e empresarial também foram utilizados, ainda que em menor grau.

Para a elaboração dos resultados, foram também utilizadas estas bases de artigos científicos, optando-se por trabalhos que privilegiassem dados quantitativos de análises físico-químicas de amostras do efluente da produção de gás de folhelho, no item 4.1. Os critérios que embasaram a escolha dos mesmos e a consolidação da caracterização físico-química dos efluentes são detalhados no início do referido item. No item 4.2, foram utilizados artigos científicos das bases mencionadas para justificar o processo de tratamento proposto.

Em todos os casos, a pesquisa por artigos nas bases de dados foi realizada utilizando-se os termos “efluente” (no inglês, *wastewater*), “gás de folhelho” (*shale gas*), “gerenciamento” (*management*), “tratamento” (*treatment*) e “caracterização” (*characterization*), durante o transcurso da pesquisa.

4 RESULTADOS

4.1 CONSOLIDAÇÃO DE DADOS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO

A consolidação de dados sobre a caracterização físico-química dos efluentes líquidos gerados na produção de gás de folhelho foi realizada pela reunião de dados de quatro artigos contendo análises laboratoriais de amostras deste efluente. Como mencionado anteriormente, alguns destes autores categorizam temporalmente o efluente da extração de gás de folhelho: nas primeiras semanas após o fraturamento hidráulico, o efluente que retorna do poço é chamado de fluido de retorno, sendo denominado de água produzida após o início da produção de gás. Esta diferença foi considerada no presente trabalho. Além disso, os seguintes critérios foram utilizados na seleção da literatura que embasou a consolidação das informações:

- Utilização de estudos nos quais os próprios autores realizaram a análise das amostras dos efluentes, utilizando-se de dados primários²⁶. No Quadro 4.1 são exibidos detalhes sobre os poços e as coletas de amostras, para cada um dos estudos utilizados. Não foram consideradas as condições e as diferenças na coleta e no tratamento das amostras, entretanto foram utilizados artigos nos quais os autores citaram as metodologias analíticas utilizadas;
- Desconsideração das características e composição do fluido de fraturamento empregado nas atividades, que por sua vez influenciam as características dos efluentes estudados, já que a composição detalhada do fluido não era conhecida nos artigos considerados;
- Classificação do efluente, quando não realizada pelo autor do estudo, da seguinte maneira: fluido de retorno como a corrente líquida oriunda do poço em até 40 dias após o fraturamento hidráulico (ZIEMKIEWICZ; HE, 2015); após este tempo, classificação do efluente como água produzida;
- Alguns autores apresentaram os valores mínimos, máximos e médios de parâmetros analisados nas amostras de efluentes. Outros autores apresentaram apenas os resultados numéricos dos parâmetros de cada amostra de efluentes;

²⁶ Apesar de numerosos, não foram considerados artigos e bases de dados governamentais (*U.S. Geological Survey National Produced Waters*, por exemplo) nos quais se realizou a consolidação de dados obtidos por terceiros, já que não se pode garantir a confiabilidade.

para estes casos, foi realizado o cálculo dos valores mínimos, máximos e médios das amostras apresentadas.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 é mostrada a localização dos poços de onde foram coletadas as amostras do artigo de Ziemkiewicz e He (2015). Na Figura 4.1, estão os quatro poços de onde foram retiradas 13 amostras para análise, no campo de gás de folhelho de Marcellus, Estados Unidos. Na Figura 4.2 uma ampliação do detalhe permite visualizar a extensão deste campo. Na Figura 4.3 é mostrada a localização do único poço utilizado no artigo de Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013) para coleta de amostras, na Alemanha. Ambos os artigos foram mencionados no Quadro 4.1.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores consolidados encontrados nos artigos para os parâmetros selecionados, com base nos critérios supramencionados, observando-se que a média foi calculada considerando-se a média de cada autor para as amostras dos fluidos de retorno e as amostras da água produzida (uma única amostra de cada autor, conforme Quadro 4.1). Uma tabela com todos os parâmetros encontrados nos artigos selecionados pode ser encontrada no Apêndice A.

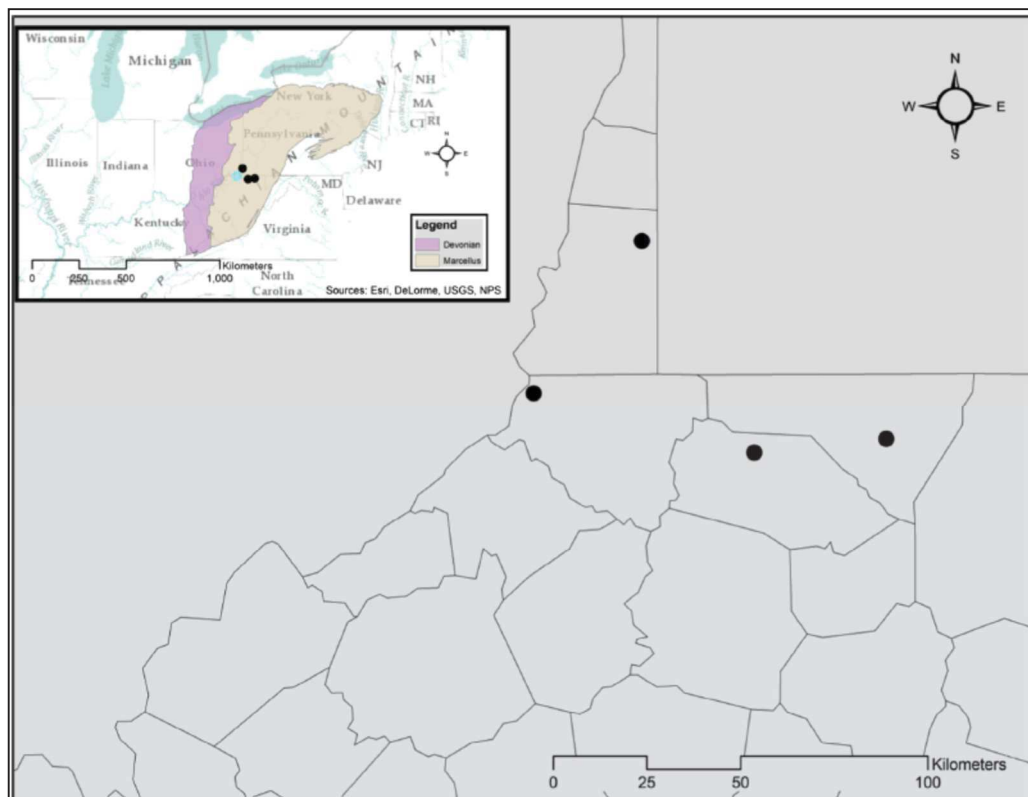


Figura 4.1: Localização dos poços de onde foram coletadas as amostras do artigo de Ziemkiewicz e He, 2015
Fonte: Ziemkiewicz; He, 2015

Quadro 4.1: Detalhes sobre os poços e as amostras coletadas, para cada um dos estudos utilizados

Efluente	Autores	País	Local	Data de coleta das amostras	Nº de amostras
Fluido de retorno	ZIEMKIEWICZ; HE, 2015	Estados Unidos	Campo de Marcellus, parte central da região norte do estado de West Virginia	Dias 0, 7, 14 e 35 a partir do fraturamento hidráulico	13 amostras de 4 poços diferentes (Figura 4.1)
	ZIEMKIEWICZ; HE, 2015	Estados Unidos	Campos de Marcellus e Utica, nos estados de Ohio, Pensilvânia e West Virginia	Não especificado	6 amostras de diferentes tanques de armazenagem de fluido de retorno
	MOHAN et al., 2013	Estados Unidos	Campo de Marcellus, região sudoeste do estado da Pensilvânia	Dias 1, 7 e 9 a partir do fraturamento hidráulico	3 amostras em um único poço horizontal
	OLSSON; WEICHGREBE; ROSENWINKEL, 2013	Alemanha	Baixa Saxônia	Dias 0, 5, 8 e 26 a partir do fraturamento hidráulico	10 amostras em um único poço horizontal (Damme, Figura 4.2)
Água produzida	MOHAN et al., 2013	Estados Unidos	Campo de Marcellus, região sudoeste do estado da Pensilvânia	Dia 187 a partir do fraturamento hidráulico	1 amostra de um poço horizontal
	STRONG et al., 2014	Estados Unidos	Campo de Marcellus, região sudoeste do estado da Pensilvânia	Dia 540 a partir do fraturamento hidráulico	1 amostra em um poço na cidade de Greene

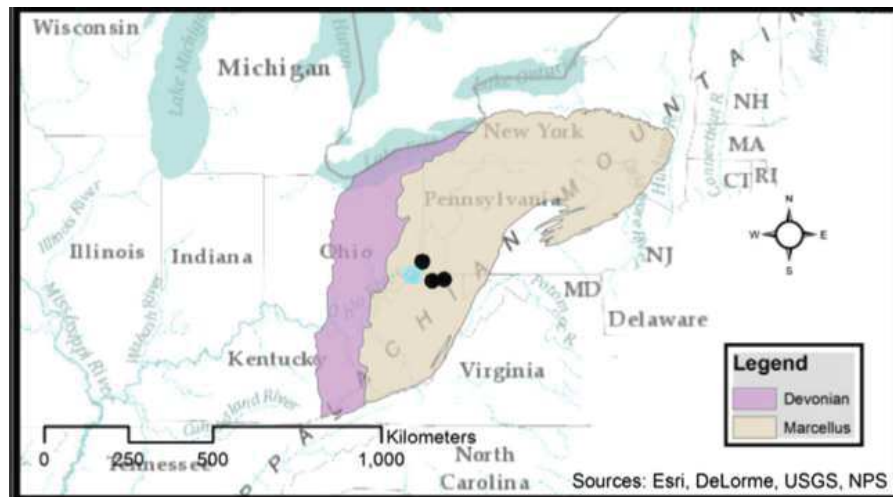


Figura 4.2: Extensão do campo Marcellus, onde as amostras do artigo de Ziemkiewicz e He (2015) foram coletadas.

Fonte: Ziemkiewicz; He, 2015



Figura 4.3: Localização do poço Damme, de onde foram coletadas as amostras do artigo de Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel, 2013

Fonte: Olsson; Weichgrebe; Rosenwinkel, 2013

Tabela 4.1: Consolidação da composição físico-química dos efluentes da produção de gás de folhelho

Parâmetro	Unidade	Fluido de Retorno		Água produzida		Efluente		
		MÍNIMO	MÁXIMO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA
Gerais								
Alcalinidade	mg/L	118,0	255,0	n/a	n/a	118,0	255,0	187,2
Dureza	mg/L	196,0	63.600,0	n/a	n/a	196,0	63.600,0	19.316,8
pH	s.u.	5,7	7,6	7,0	7,0	5,7	7,6	6,7
Sólidos Dissolvidos Totais - SDT	mg/L	8.180,0	189.000,0	n/a	n/a	8.180,0	189.000,0	67.462,5
Sólidos Suspensos Totais - SST	mg/L	nd	570,0	n/a	n/a	nd	570,0	248,3
Demanda Química de Oxigênio - DQO	mg/L	20,0	4.440,0	n/a	n/a	20,0	4.440,0	1.910,0
Carbono Orgânico Total - COT	mg/L	3,0	588,0	1.048,0	1.048,0	3,0	1.048,0	456,2
Teor de Óleos e Graxas	mg/L	nd	594,0	n/a	n/a	nd	594,0	82,6
Condutividade Específica - CE	µmhos/cm	11.800,0	225.000,0	n/a	n/a	11.800,0	225.000,0	107.861,0
Cátions, Ânions e Metais								
SO ₄ ²⁻	mg/L	nd	414,0	9,5	15,2	nd	414,0	36,5
NO ₃ ⁻	mg/L	nd	13,9	18,1	18,1	nd	18,1	10,3
PO ₄ ³⁻	mg/L	nd	90,0	n/a	n/a	nd	90,0	9,5
Al	mg/L	nd	13,3	0,1	0,1	nd	13,3	2,4
As	mg/L	nd	nd	0,04	0,04	nd	0,04	0,04
Ba	mg/L	0,0	2.580,0	860,8	3.169,0	0,0	3.169,0	1.139,6
Br	mg/L	52,5	970,0	428,2	876,0	52,5	970,0	537,4
Ca	mg/L	319,0	22.200,0	4.653,0	9.994,0	319,0	22.200,0	7.885,9
Cl	mg/L	4.600,0	107.000,0	39.579,0	91.800,0	4.600,0	107.000,0	55.884,7
Cr	mg/L	nd	0,3	0,005	0,005	nd	0,3	0,1
Cu	mg/L	n/a	n/a	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe	mg/L	4,2	160,0	13,7	109,0	4,2	160,0	61,9
K	mg/L	43,0	668,0	163,0	294,0	43,0	668,0	222,8
Li	mg/L	5,0	6,0	38,0	38,0	5,0	38,0	21,5
Mg	mg/L	31,0	2.260,0	483,0	1.255,0	31,0	2.260,0	923,6
Mn	mg/L	1,4	10,2	2,2	2,2	1,4	10,2	3,4
Na	mg/L	2.060,0	119.000,0	18.600,0	44.770,0	2.060,0	119.000,0	28.278,8
Ni	mg/L	1,0	1,0	0,01	0,01	0,01	1,0	0,5
P	mg/L	n/a	n/a	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Pb	mg/L	nd	1,0	0,007	0,007	nd	1,0	0,4
S	mg/L	32,4	56,8	51,7	51,7	32,4	56,8	50,0
Sb	mg/L	n/a	n/a	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Se	mg/L	nd	0,34	0,01	0,01	0,01	0,34	0,13
Sr	mg/L	51,0	4.660,0	836,8	2.687,0	51,0	4.660,0	1.491,4
Zn	mg/L	0,3	0,5	1,0	1,0	0,3	1,0	0,5
Compostos Orgânicos								
Metano	µg/L	1,8	10.500,0	n/a	n/a	1,8	10.500,0	3.420,0
Etano	µg/L	nd	2.730,0	n/a	n/a	nd	2.730,0	816,0
Propano	µg/L	nd	1.130,0	n/a	n/a	nd	1.130,0	1.130,0
Estireno	µg/L	nd	141,0	n/a	n/a	nd	141,0	141,0
Surfactantes e Detergentes (MBAs)	mg/L	nd	0,6	n/a	n/a	nd	0,6	0,4
Benzeno	µg/L	nd	372,0	n/a	n/a	nd	372,0	194,5
Tolueno	µg/L	nd	2.450,0	n/a	n/a	nd	2.450,0	621,7
Etilbenzeno	µg/L	nd	235,0	n/a	n/a	nd	235,0	85,3
Xileno (m,p)	µg/L	nd	3.380,0	n/a	n/a	nd	3.380,0	825,8
Xileno (o)	µg/L	nd	673,0	n/a	n/a	nd	673,0	205,5
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (Diesel)	mg/L	0,6	285,0	n/a	n/a	0,6	285,0	60,6
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (Gás)	mg/L	0,3	119,0	n/a	n/a	0,3	119,0	25,8
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (Óleo)	mg/L	nd	95,4	n/a	n/a	nd	95,4	13,3
NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials)								
Gross Alfa	pCi/L	1,8	20.920,0	n/a	n/a	1,8	20.920,0	5.866,0
Gross Beta	pCi/L	9,6	4.664,0	n/a	n/a	9,6	4.664,0	1.172,0
Alfa e Beta Total	pCi/L	3.062,0	9.031,0	18.300,0	18.300,0	3.062,0	18.300,0	12.604,5
²²⁶ Ra	pCi/L	15,4	1.194,0	n/a	n/a	15,4	1.194,0	358,0
²²⁸ Ra	pCi/L	5,0	216,0	n/a	n/a	5,0	216,0	94,6
²³⁰ Th	pCi/L	0,0	9,4	n/a	n/a	0,0	9,4	2,1
²²⁸ Th	pCi/L	0,3	2,4	n/a	n/a	0,3	2,4	1,3
²³² Th	pCi/L	0,0	0,4	n/a	n/a	0,0	0,4	0,1

nd: não detectado; n/a: não analisado

* A emissão de partículas Alfa e Beta acompanha o decaimento do ²²⁶Ra e ²²⁸Ra

A análise dos dados consolidados permite observar os seguintes valores máximos para parâmetros no efluente da produção de gás de folhelho:

- Dureza (63.600 mg/L), SDT (189.000 mg/L), DQO (4.440 mg/L), COT (1.048 mg/L), TOG (594 mg/L) e CE (225.000 µmhos/cm);

- Bário (3.169 mg/L), bromo (970 mg/L), cálcio (22.200 mg/L), íon cloreto (107.000 mg/L), magnésio (2.260 mg/L), sódio (119.000 mg/L) e estrôncio (4.660 mg/L);
- Metano (10.500 µg/L) e BTEX (benzeno: 372 µg/L; tolueno: 2.450 µg/L; etilbenzeno: 235 µg/L; xileno (m, p): 3.380 µg/L; xileno (o): 673 µg/L);
- Gross Alfa (20.920 pCi/L), Gross Beta (4.664 pCi/L), Alfa e Beta Total (18.300 pCi/L) e ²²⁶Ra (1.194 pCi/L).

Na Tabela 4.2 é exibida a comparação dos valores de alguns destes parâmetros com os limites de parâmetros excedidos da legislação brasileira para o lançamento de efluentes em corpos d'água – resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011b) – e para padrões de qualidade de corpos d'água Classe 2, já que o descarte deste efluente tratado seria realizado em corpos receptores de água doce – resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005)²⁷. Em virtude da ausência de limite para os parâmetros relacionados a material radioativo (Alfa Global e Beta Global) nestas resoluções, foram utilizados os limites da portaria de padrões de potabilidade do Ministério da Saúde atualmente em vigor – Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011a) – e da portaria já revogada – Portaria 1469/2000 (BRASIL, 2000). Considerou-se, com tal medida, que estes limites servem como valor orientativo, dada a importância deste parâmetro. Nesta tabela também são apresentados, para alguns parâmetros, os valores máximos tipicamente observados em esgotos domésticos brutos, já que, como anteriormente mencionado, durante algum tempo o efluente da produção de gás de folhelho foi enviado para estações de tratamento de esgotos domésticos (ETE), nos Estados Unidos.

Observa-se que os valores de TOG, bário, tolueno e xileno (m, p) ultrapassaram os limites para descarte em corpos d'água (respectivamente em 29, 633, 2 e 2,5 vezes acima dos limites) e que os valores de SDT, nitrato, sulfato, alumínio, arsênio, bário, cloretos, cromo, cobre, ferro, lítio, manganês, níquel, fósforo, chumbo, antimônio, selênio, zinco, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (m, p, o) e estireno (respectivamente em 378, 2, 2, 133, 4, 4.527, 428, 6, 22, 533, 15, 102, 40, 33, 100, 2, 34, 5, 74, 1.225, 3, 13 e 7 vezes acima dos limites) foram excedidos para padrões de qualidade de corpos d'água doce Classe 2. Por sua vez, os parâmetros de radiação alfa global, beta global e ²²⁶Ra excederam os padrões de potabilidade da água (respectivamente em 7.748, 172 e 44 vezes acima dos limites). Estas constatações mostram a necessidade de tratamento deste efluente, o que será discutido no item 4.2.

²⁷ A legislação brasileira ainda não limita alguns parâmetros no efluente, como DQO, COT, concentração de ânions, cátions, entre outros.

Tabela 4.2: Valores máximos consolidados para parâmetros selecionados do efluente da produção de gás de folhelho, limites da legislação brasileira e valores máximos típicos para esgotos domésticos

Parâmetro	Unidade	Valores máximos consolidados para o efluente da produção de gás de folhelho	Limites da legislação brasileira	Valores máximos típicos para esgotos domésticos (e)
SDT	mg/L	189.000	500 (b)	900
DQO	mg/L	4.440		800
COT	mg/L	1.048		260
TOG	mg/L	594	20 (a)	100
NO ₃ ⁻	mg/L	18	10 (b)	
SO ₄ ²⁻	mg/L	414	250 (b)	
Al	mg/L	13	0,1 (b)	
As	mg/L	0,04	0,01 (b)	
Ba	mg/L	3.169	5 (a); 0,7 (b)	
Ca	mg/L	22.200		16
Cl	mg/L	107.000	250 (b)	90
Cr	mg/L	0,3	0,05 (b)	
Cu	mg/L	0,2	0,009 (b)	
Fe	mg/L	160	0,3 (b)	
Li	mg/L	38	2,5 (b)	
Mg	mg/L	2.260		10
Mn	mg/L	10	0,1 (b)	
Na	mg/L	119.000		70
Ni	mg/L	1	0,025 (b)	
P	mg/L	3	0,1 (b)	
Pb	mg/L	1	0,01 (b)	
Sb	mg/L	0,008	0,005 (b)	
Se	mg/L	0,34	0,01 (b)	
Zn	mg/L	1	0,18 (b)	
Benzeno	µg/L	372	1200 (a); 5 (b)	
Tolueno	µg/L	2.450	1200 (a); 2 (b)	
Etilbenzeno	µg/L	235	840 (a); 90 (b)	
Xileno (m, p)	µg/L	3.380		
Xileno (o)	µg/L	673	1600* (a); 300* (b)	
Estireno	µg/L	141	20 (b)	
Alfa Global	pCi/L	20.920	2,7 (d)	
Beta Global	pCi/L	4.664	27 (d)	
226Ra	pCi/L	1.194	27 (c)	

* Xileno total

Fontes: (a) Resolução CONAMA 430/2011; (b) Resolução CONAMA 357/2005; (c) Portaria do Ministério da Saúde N° 2.914/2011; (d) Portaria do Ministério da Saúde N° 1469/2000; (e) Metcalf & Eddie, 2003; Von Sperling, 2005.

A comparação dos valores máximos tipicamente encontrados para alguns parâmetros de esgotos domésticos com os valores máximos observados no efluente da produção de gás de folhelho indica uma potencial inadequação das instalações das ETE para o correto tratamento

deste efluente industrial. Isto porque o efluente em questão apresenta níveis de SDT, DQO, COT, TOG, cálcio, cloretos, magnésio e sódio muitas ordens de grandeza acima dos valores máximos do esgoto recebido para tratamento nestas ETE (respectivamente, 210, 6, 4, 6, 1.388, 1.189, 226, 1.700 vezes acima dos valores típicos para esgotos domésticos), sendo necessárias vazões de geração de esgotos domésticos compatíveis com grandes metrópoles para possibilitar a diluição de alguns destes parâmetros, como mostrado na Tabela 4.3. Para a diluição de SDT a níveis de projeto para o tratamento em ETE, seria necessária uma diluição em esgotos gerados por cerca de 2,6 milhões de habitantes, e para o caso da diluição do sódio, seria necessária a vazão de esgotos gerados por aproximadamente 21 milhões de habitantes, por exemplo. Isto explicaria a ineficiência observada no tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho enviados a ETE em regiões da Pensilvânia, como relatado por estudos de Olmstead et al. (2013), Warner et al. (2013) e Wilson e Van Briesen (2013), que constataram aumento das concentrações de brometo e cloreto em corpos d'água à jusante do lançamento de estações de tratamento destes efluentes, ou de Vengosh et al. (2013; 2014), que concluiu que a descarga de efluentes tratados da extração de gás de folhelho em corpos d'água superficiais no oeste da Pensilvânia, gerou uma pluma com alta salinidade (SDT acima de 100.000 mg/L) e acumulação radioativa tanto na água como nos sedimentos dos rios analisados. Adicionalmente, os compostos orgânicos presentes no efluente da produção de gás de folhelho, tanto pela adição de produtos químicos no fluido de fraturamento como pela influência da formação geológica da qual se origina o gás, podem apresentar alta toxicidade para os sistemas biológicos de tratamento das ETE.

Tabela 4.3: Diluição de parâmetros, vazão do esgoto e população necessárias para o lançamento dos efluentes da produção de gás de folhelho em ETE

Parâmetro	Unidade	Valores máximos consolidados para o efluente da produção de gás de folhelho	Valores máximos típicos para esgotos domésticos	Diluição necessária no esgoto (Razão de diluição)	Vazão do esgoto necessária (m ³ /d)*	População para a vazão de esgoto necessária (hab)**
SDT	mg/L	189.000	900	210	210.000	2.625.000
DQO	mg/L	4.440	800	6	6.000	75.000
COT	mg/L	1.048	260	4	4.000	50.000
TOG	mg/L	594	100	6	6.000	75.000
Ca	mg/L	22.200	16	1.388	1.388.000	17.350.000
Cl	mg/L	107.000	90	1.189	1.189.000	14.862.500
Mg	mg/L	2.260	10	226	226.000	2.825.000
Na	mg/L	119.000	70	1.700	1.700.000	21.250.000

* Vazões máximas do efluente da geração de gás de folhelho: 1.000 m³/d (GREGORY et al., 2011).

** Geração per capita de esgoto doméstico: 80 L/hab.d, compatível com cidades de pequeno porte, já que as operações se desenvolvem em grande parte em zonas rurais (VON SPERLING, 2005).

Os intervalos observados para parâmetros considerados relevantes constam em gráficos nas Figuras 4.4 a 4.7. Em virtude da grande variação e da diferença de ordem de grandeza dos parâmetros, optou-se pela utilização da escala logarítmica na elaboração destes gráficos, o que fez necessário que se assumissem valores numéricos para os valores mínimos de parâmetros não detectados (“nd”), já que valores nulos não podem ser representados nesta escala. Os valores mínimos dos parâmetros utilizados nestes casos²⁸ correspondem aos limites de detecção encontrados nas metodologias analíticas indicadas pelos autores.

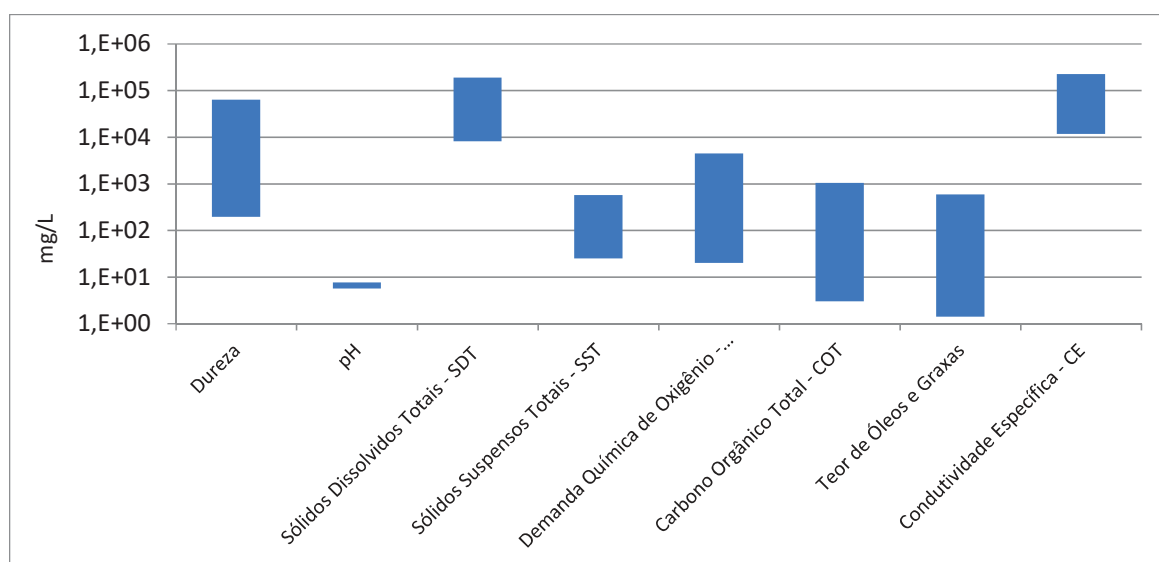


Figura 4.4: Intervalos de valores para parâmetros gerais observados no efluente do gás de folhelho

²⁸ Teor de Óleos e Graxas, Bário, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (m, p) e Xileno (o).

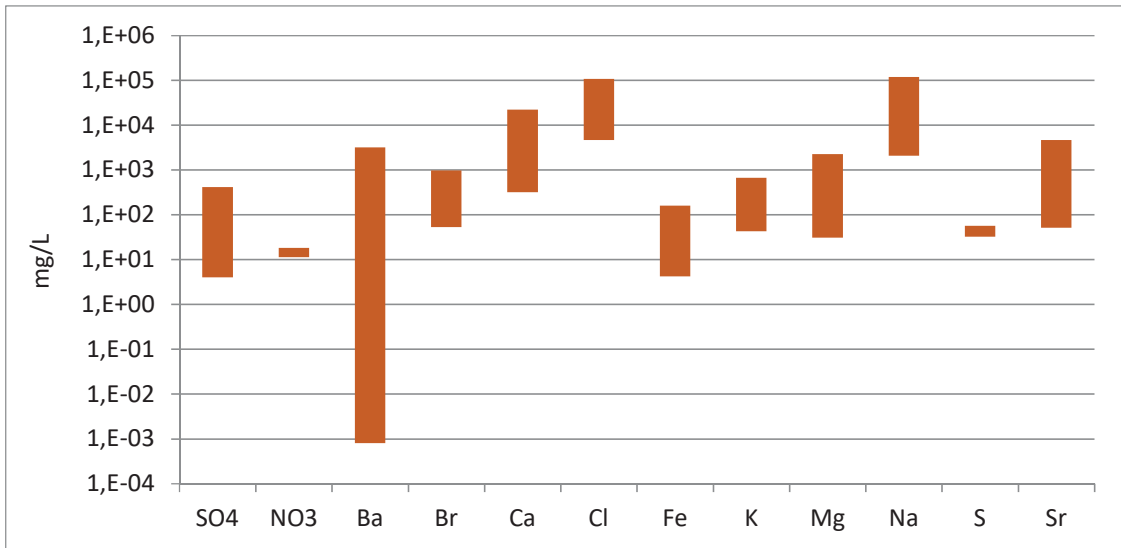


Figura 4.5: Intervalos de valores para cátions, ânions e metais observados no efluente do gás de folhelho

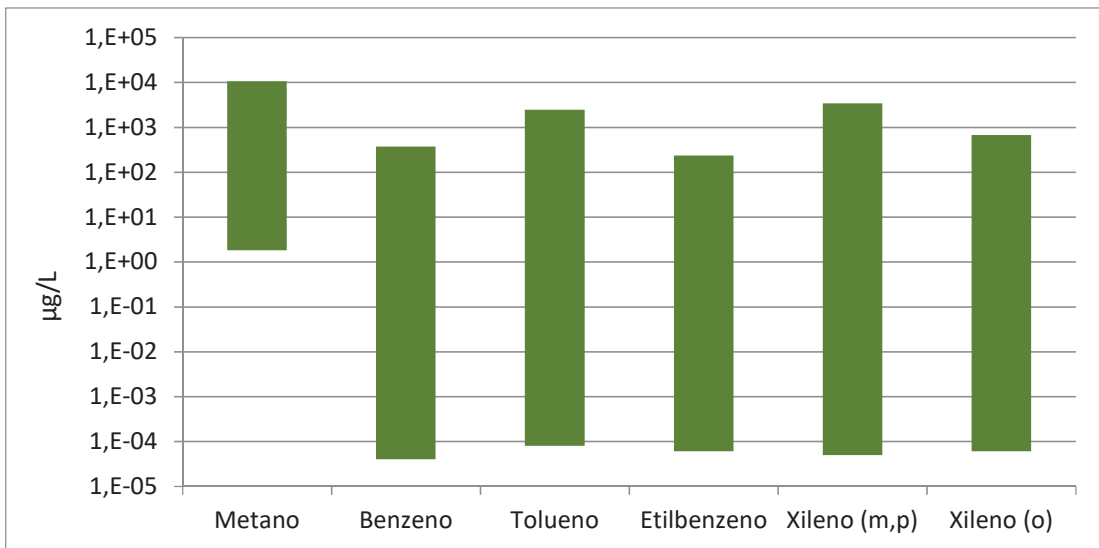


Figura 4.6: Intervalos de valores para compostos orgânicos observados no efluente do gás de folhelho

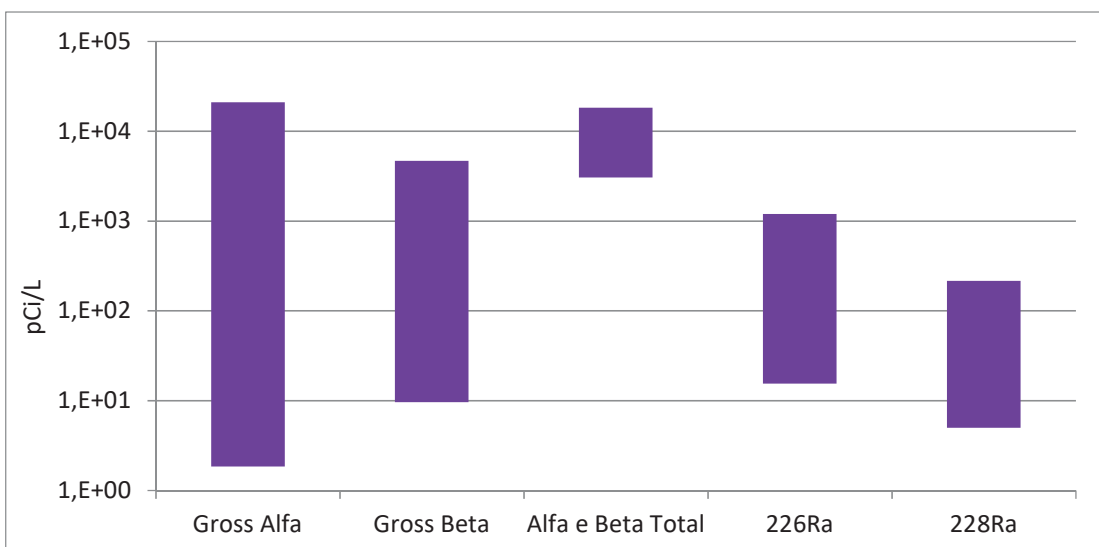


Figura 4.7: Intervalos de valores para NORM observados no efluente do gás de folhelho

A diferença expressiva observada entre valores mínimos e máximos de alguns parâmetros físico-químicos do efluente se deve às variações de sua característica com o tempo, a localização do poço e a composição dos fluidos de fraturamento utilizados, observando-se grande heterogeneidade na sua composição, corroborando com as análises de Barbot et al. (2013) e Akob et al. (2015). Assim, como as características do efluente variam entre poços, não teria sentido comparar dados temporais de poços diferentes. Entretanto, o estudo de Mohan et al. (2013) mostra a variação temporal das características físico-químicas do efluente da extração de gás de folhelho a partir de amostras de efluentes de um mesmo poço horizontal, na Pensilvânia, Estados Unidos, em diferentes datas após a realização do fraturamento hidráulico. Estes autores buscaram compreender a variação das comunidades microbianas e de parâmetros geoquímicos associados, nas correntes hídricas utilizadas e geradas pelo fraturamento hidráulico. Nos gráficos da Figura 4.8 é exibida a variação temporal de alguns parâmetros do efluente.

A composição do fluido de retorno reflete em grande parte a composição do fluido de fraturamento injetado. Com o passar do tempo, a água produzida passa a apresentar características mais similares à composição química da água de formação, mas ainda refletindo a interação do fluido injetado com as substâncias naturalmente existentes no reservatório. Assim, o estudo de Mohan et al. (2013) mostra que após o fraturamento hidráulico, o fluido de retorno chega à superfície contendo baixas concentrações relativas de sais, metais e materiais radioativos de ocorrência natural (NORM). Porém, as concentrações da maioria dos componentes inorgânicos do fluido de retorno (Cl, Br, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Ra, Fe, Mn, sólidos dissolvidos totais - SDT e outros) aumentam com o tempo, tanto que ao final do período de análise a água produzida apresenta elevados níveis de salinidade, SDT, frações pesadas e leves de hidrocarbonetos de petróleo, metais pesados e NORM, como também demonstrado nos estudos de Gregory et al. (2011), He et al. (2014) e Jiang et al. (2014).

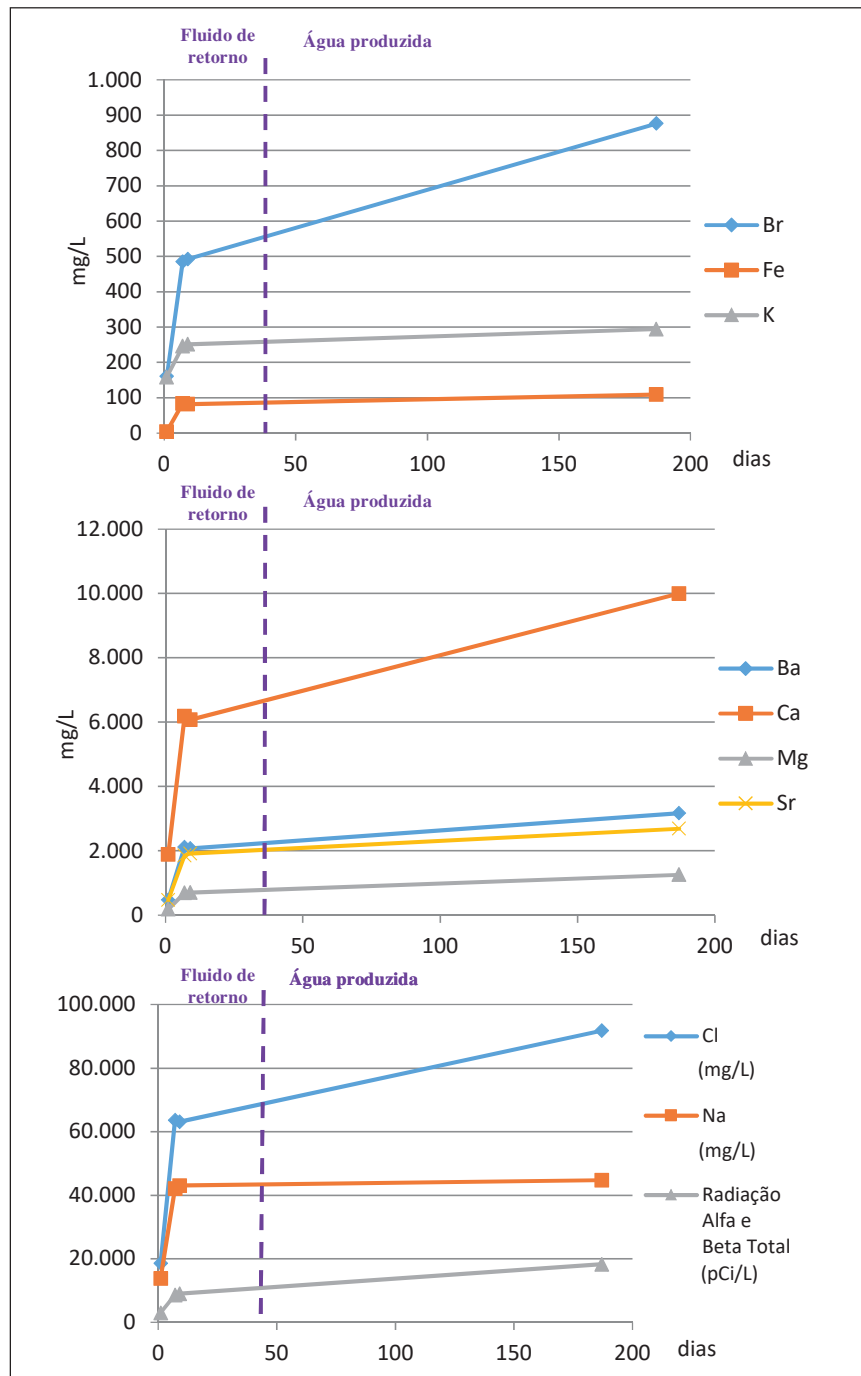


Figura 4.8: Variação temporal de parâmetros do efluente do gás de folhelho analisados por Mohan et al. (2013) (elaboração própria com base nos dados apresentados pelo autor)

4.2 COMPARAÇÃO ENTRE TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO

Com base na caracterização físico-química dos efluentes da produção de gás de folhelho consolidada no item 4.1, os constituintes considerados mais relevantes para a decisão sobre o tratamento são os sólidos suspensos e dissolvidos (SST, SDT, íons bivalentes e monovalentes), os componentes orgânicos (medidos como DQO, COT, TOG e demais hidrocarbonetos de petróleo) e os elementos radioativos (NORM). Adicionalmente, os microrganismos presentes no efluente devem ser removidos.

O tratamento deste efluente é uma área que ainda carece de pesquisas para avaliar o grau de êxito e a economicidade dos processos aplicáveis (OLSSON; WEICHHREBE; ROSENWINKEL, 2013), fato que explica a baixa quantidade de estudos encontrados sobre o tema em bancos de dados de artigos científicos revisados por pares. Entretanto, reportam-se alguns casos da aplicação de tecnologias e suas combinações para o tratamento do efluente da produção de gás de folhelho, conforme mostrado no Quadro 4.2 no qual foram considerados experimentos e testes de tratabilidade realizados com amostras de efluente industrial.

No Quadro 4.2 se observa que com a aplicação de aeração (durante 20 minutos) seguida de precipitação (durante 120 minutos) para a remoção de ferro pode-se obter remoção superior a 95%. Embora a utilização de sulfato na precipitação química para a remoção de íons bivalentes (bário, cálcio, magnésio e estrôncio) seja uma prática corriqueira em estações centralizadas de tratamento de efluentes de gás de folhelho, testes realizados por He et al. (2014) mostram que ânions como o carbonato seriam mais eficazes para a remoção de estrôncio do que o sulfato.

A precipitação pela adição de Ca(OH)_2 e Na_2SO_4 tem sido utilizada para a remoção de bário e de radioisótopos (VENGOSH et al., 2014). O rádio é frequentemente removido do efluente da produção de gás de folhelho por co-precipitação com o bário ou outro metal alcalino terroso. Apesar de haver algumas opções de tratamento para a remoção de rádio, nenhuma delas apresenta custo-benefício tão atrativo como a precipitação com sulfato, no caso de soluções com alta concentração de SDT (ZHANG et al., 2014). No entanto, apesar de a co-precipitação de rádio na barita (BaSO_4) controlar a atividade deste,

cálculos baseados em resultados experimentais mostram que os níveis de rádio no precipitado gerado nestas operações de tratamento de efluentes excedem grandemente os limites regulatórios para disposição em aterros sanitários municipais e requerem monitoramento cuidadoso, regulamentado para fontes de

TENORM (*technically enhanced naturally occurring materials*) (ZHANG et al., p. 4596, 2014, tradução própria).

Alternativamente, a precipitação com carbonato poderia evitar a criação destes resíduos enriquecidos com rádio, “porque diferentemente da barita, os sólidos de carbonato gerados na unidade de tratamento poderiam ser dissolvidos em soluções de ácidos fracos e dispostos por injeção em poços profundos” (ZHANG et al., p. 4602, 2014).

No Quadro 4.2 também se observa que nos testes realizados por Jiang et al. (2013) a remoção de SST, turbidez e COT por membranas de microfiltração (MF) apresenta alta eficiência para os dois primeiros parâmetros apenas para membrana com diâmetro de poro de 0,2 μm ou para membranas em série com 1,4 μm e 0,2 μm (100% de remoção para SST e 97% de remoção para turbidez). Ainda no Quadro 4.2 são mostrados os resultados do mesmo estudo, mas a partir da combinação de MF e ultrafiltração (UF), com remoções totais de SST e turbidez, e de 11% e 17% para COT (combinação de MF com diâmetro de poro de 1,4 μm e UF com diâmetro de poro de 0,02 μm , e de MF com diâmetro de poro de 1,4 μm e UF com diâmetro de poro de 5 nm, respectivamente). Por questões relacionadas a custo de instalação e manutenção, o autor aponta como mais vantajosa a aplicação de sistemas em série de membranas de MF com diâmetros de poro de 1,4 μm e 0,2 μm (com remoções de SST, turbidez e COT de 100%, 97% e 10%, respectivamente), seguida de troca iônica para a remoção do COT residual, bário, cálcio, cloro, sódio e estrôncio, obtendo remoções de 89% para COT e mais de 99% para os demais parâmetros, como pode ser observado pela qualidade do efluente antes e após o tratamento (concentração inicial de COT de 720 mg/L e final de 82 mg/L; concentração inicial de sódio de 12.200 mg/L e final de 3,7 mg/L, por exemplo). Ahmadun et al. (2009) relatam também bons resultados na utilização de troca iônica para a remoção de cálcio e magnésio da água produzida de produção convencional, já livre de óleos e graxas e com SDT menor que 50.000 mg/L. Para valores maiores de SDT, entretanto, o sódio compete com o cálcio e o magnésio por espaço na resina.

Thiel e Lienhard (2014) relatam que a NF tem sido também utilizada para a remoção de íons bivalentes dos efluentes da produção de gás de folhelho, já que “processos de membrana, e especificamente NF e osmose inversa (OI), podem reter com êxito uma ampla gama de contaminantes e SDT presentes em efluentes com alta complexidade físico-química” (CODAY et al., p. 24, 2014), como metais e compostos orgânicos tóxicos (LESTER et al., 2015).

Quadro 4.2: Exemplos de tecnologias de tratamento aplicadas a efluentes da produção de gás de folhelho e eficiências de remoção de contaminantes

Autor	Tecnologia	Objetivo de remoção	Eficiência de remoção	Caracterização do efluente	Caracterização do efluente pós-tratamento	Local de obtenção das amostras do efluente	Detalhes
LESTER et al., 2015	Aeração seguida de precipitação	Ferro	>95%	COD = 590 mg/L; SST = 360 mg/L; SDT = 22.500 mg/L; Na = 6.943 mg/L; K = 101 mg/L; Mg = 106 mg/L; Ca = 524 mg/L; Ba = 8 mg/L; Sr = 60 mg/L; Cl = 13.600 mg/L	(não disponível)	Poço de óleo/gás de folhelho da bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos	Testes em escala de bancada, consistindo de 20 minutos de aspersão de ar em amostra de 100 ml de fluido de retorno, seguida de 120 min de tempo de precipitação
JIANG et al., 2013	Microfiltração por membrana	SST, turbidez e COT	71%, 68% e 3%	SST = 881 mg/L; COT = 720 mg/L; SDT = 48.000 mg/L	(não disponível)	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 1,4 µm, com o fluxo do permeado se estabilizando em 18 kg/m ² h após 60 min de decaimento
JIANG et al., 2013	Microfiltração por membrana	SST, turbidez e COT	84%, 90% e 5%	SST = 881 mg/L; COT = 720 mg/L; SDT = 48.000 mg/L	(não disponível)	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 0,8 µm, com o fluxo do permeado chegando a zero após 50 min
JIANG et al., 2013	Microfiltração por membrana	SST, turbidez e COT	100%, 97% e 11%	SST = 881 mg/L; COT = 720 mg/L; SDT = 48.000 mg/L	(não disponível)	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 0,2 µm, com o fluxo do permeado chegando a zero após 30 min
JIANG et al., 2013	Microfiltração por membranas	SST, turbidez e COT	100%, 97% e 10%	SST = 881 mg/L; COT = 720 mg/L; SDT = 48.000 mg/L	(não disponível)	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Combinação de duas membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 1,4 µm e 0,2 µm, com o fluxo do permeado se estabilizando em 60 kg/m ² h após 85 min de decaimento
JIANG et al., 2013	Microfiltração e ultrafiltração por membranas	SST, turbidez e COT	100%, 100% e 11%	SST = 881 mg/L; COT = 720 mg/L; SDT = 48.000 mg/L	(não disponível)	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Combinação de membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 1,4 µm e de ultrafiltração, com 0,02 µm de poro, com o fluxo do permeado se estabilizando em 25 kg/m ² h após 65 min de decaimento

(continua)

Quadro 4.2: Exemplos de tecnologias de tratamento aplicadas a efluentes da produção de gás de folhelho e eficiências de remoção de contaminantes (continuação)

Autor	Tecnologia	Objetivo de remoção	Eficiência de remoção	Caracterização do efluente	Caracterização do efluente pós-tratamento	Local de obtenção das amostras do efluente	Detalhes
JIANG et al., 2013	Microfiltração e ultrafiltração por membranas	SST, turbidez e COT	100%, 100% e 17%	SST = 881 mg/L; COT = 720 mg/L; SDT = 48.000 mg/L	(não disponível)	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Combinação de membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 1,4 µm e de ultrafiltração, com 5 nm de poro, com o fluxo do permeado se estabilizando em 15 kg/m ² h após 25 min de decaimento.
JIANG et al., 2013	Microfiltração por membranas seguida por troca iônica	Carbono orgânico total (COT), bário, cálcio, cloro, sódio, estrôncio	89% e >99% para os demais	COT = 720 mg/L; SST = 881 mg/L; SDT = 48.000 mg/L; Na = 12.200 mg/L; K = 363 mg/L; Mg = 104 mg/L; Ca = 2.935 mg/L; Ba = 697 mg/L; Sr = 597 mg/L; Cl = 28.500 mg/L	COT = 82 mg/L; SST = 0 mg/L; SDT = (não disponível); Na = 3,7 mg/L; K < 0,5 mg/L; Mg < 0,05 mg/L; Ca < 0,1 mg/L; Ba < 0,05 mg/L; Sr < 0,05 mg/L; Cl = 7,5 mg/L	Poço de gás de folhelho do campo de Marcellus, no estado da Pensilvânia, Estados Unidos	Combinação de duas membranas cerâmicas de microfiltração, com diâmetro de poro de 1,4 µm e 0,2 µm, seguida por troca iônica com leito misto, com resina catiônica de 0,6 mm de diâmetro e resina aniônica com 0,5 mm de diâmetro
LESTER et al., 2015	Lodos ativados com <i>Sequencing Batch Reactor</i> (SBR)	Matéria orgânica dissolvida	>50%	COD = 590 mg/L; SST = 360 mg/L; SDT = 22.500 mg/L; Na = 6.943 mg/L; K = 101 mg/L; Mg = 106 mg/L; Ca = 524 mg/L; Ba = 8 mg/L; Sr = 60 mg/L; Cl = 13.600 mg/L	(não disponível)	Poço de óleo/gás de folhelho da bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos	Tempo de tratamento de 6 horas, utilizando microrganismos do lodo aclimatados obtidos em uma estação de tratamento de efluentes externa.
LESTER et al., 2015	Processo oxidativo avançado (POA) com UV/H ₂ O ₂	Carbono orgânico dissolvido (COD)	5%	COD = 590 mg/L; SST = 360 mg/L; SDT = 22.500 mg/L; Na = 6.943 mg/L; K = 101 mg/L; Mg = 106 mg/L; Ca = 524 mg/L; Ba = 8 mg/L; Sr = 60 mg/L; Cl = 13.600 mg/L	(não disponível)	Poço de óleo/gás de folhelho da bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos	Amostra de 30 mL de fluido de retorno, submetida a doses de UV = 3000 mJ/cm ² , com lâmpada de vapor de mercúrio de 1kW, no espectro de 200 a 500 nm, e H ₂ O ₂ = 100 mg/L

(continua)

Quadro 4.2: Exemplos de tecnologias de tratamento aplicadas a efluentes da produção de gás de folhelho e eficiências de remoção de contaminantes (continuação)

Autor	Tecnologia	Objetivo de remoção	Eficiência de remoção	Caracterização do efluente	Caracterização do efluente pós-tratamento	Local de obtenção das amostras do efluente	Detalhes
LESTER et al., 2015	Processo oxidativo avançado (POA) com O ₃ /H ₂ O ₂	Carbono orgânico dissolvido (COD)	10%	COD = 590 mg/L; SST = 360 mg/L; SDT = 22.500 mg/L; Na = 6.943 mg/L; K = 101 mg/L; Mg = 106 mg/L; Ca = 524 mg/L; Ba = 8 mg/L; Sr = 60 mg/L; Cl = 13.600 mg/L	(não disponível)	Poço de óleo/gás de folhelho da bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos	Experimento conduzido em reator de 1L, em que o fluido de retorno foi submetido a doses de O ₃ = 500 mg/L (~40 mg/L, 0,5 L/min) e H ₂ O ₂ = 350 mg/L
LESTER et al., 2015	Processo oxidativo avançado (POA) com luz solar e cloro	Carbono orgânico dissolvido (COD)	0%	COD = 590 mg/L; SST = 360 mg/L; SDT = 22.500 mg/L; Na = 6.943 mg/L; K = 101 mg/L; Mg = 106 mg/L; Ca = 524 mg/L; Ba = 8 mg/L; Sr = 60 mg/L; Cl = 13.600 mg/L	(não disponível)	Poço de óleo/gás de folhelho da bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos	Fluido de retorno mesclado a 80 mM de NaOCl e submetido a doses de luz solar de $5,9 \times 10^5$ mJ/cm ² , no espectro entre 290 e 400 nm, durante 24 horas, através de uma lâmpada de xenônio de 1.000 W para simulação da luz solar, com a temperatura sendo mantida constante em 25°C
LESTER et al., 2015	Processo oxidativo avançado (POA) com foto-Fenton	Carbono orgânico dissolvido (COD)	0%	COD = 590 mg/L; SST = 360 mg/L; SDT = 22.500 mg/L; Na = 6.943 mg/L; K = 101 mg/L; Mg = 106 mg/L; Ca = 524 mg/L; Ba = 8 mg/L; Sr = 60 mg/L; Cl = 13.600 mg/L	(não disponível)	Poço de óleo/gás de folhelho da bacia de Denver-Julesburg, no estado do Colorado, Estados Unidos	Fluido de retorno submetido a doses de luz solar de $5,9 \times 10^5$ mJ/cm ² , no espectro entre 290 e 400 nm, durante 24 horas, através de uma lâmpada de xenônio de 1.000 W para simulação da luz solar, com a temperatura sendo mantida constante em 25°C e Fe = 80 mg/L, sendo o ferro oriundo do próprio efluente e H ₂ O ₂ = 500 mg/L
MCGINNIS et al., 2012 apud SHAFFER et al., 2013	Membranas de osmose direta seguidas por membranas de osmose inversa	COT, SDT, Ca, Na, Cl, sulfato, amônia,	98% e >99% para os demais	SDT = 73.000 mg/L	SDT = 300 mg/L	Campo de produção de gás de folhelho de Marcellus, Estados Unidos	Operação em escala piloto, com o sistema de osmose direta utilizando solução de extração formada por amônia e dióxido de carbono. A corrente de entrada consistiu de uma amostra de água produzida com concentração média de SDT de 73.000 mg/L. Foi utilizado um sistema com coluna de destilação e condensador para a regeneração da solução de extração utilizada

A OI é a técnica mais popular de dessalinização para água com níveis de SDT até 35.000 mg/L (compostos principalmente por sódio e cloreto) e sua montagem em sistemas compactos gera alta mobilidade, tornando-a uma tecnologia atrativa para o tratamento de fluido de retorno na locação. Apesar de os processos com membrana serem muito eficientes na remoção de SDT, eles são muito susceptíveis à precipitação inorgânica (*scaling*) e à incrustação por material particulado (*fouling*), biológico ou orgânico, que pode se compactar e dificultar a limpeza, levando à diminuição da permeabilidade da membrana, perda de pressão e consumo considerável de substâncias químicas na limpeza. Adicionalmente, membranas poliméricas podem ser sensíveis a correntes de entrada com óleo, contaminantes químicos e polímeros como o guar (usado no fluido de fraturamento), o que pode comprometer o desempenho da membrana. Por isso, requerem pré-tratamento químico ou biológico (LESTER et al., 2015).

Processos de membranas controlados por pressão hidráulica devem ainda ultrapassar a pressão osmótica da corrente de entrada, limitando a variedade destas correntes de alimentação que podem ser tratadas (por exemplo, concentrações de SDT abaixo de 70.000 mg/L) (CODAY et al., 2014). Além disso, conforme Ahmadun et al. (2009) problemas comuns para a operação de sistemas de membranas na indústria de óleo e gás são os altos custos iniciais e a geração do resíduo concentrado que deve ser corretamente gerenciado. Assim, para concentrações de SDT maiores que 35.000 mg/L, a eficiência da OI pode não ser satisfatória, podendo ser utilizadas tecnologias térmicas convencionais, como a destilação, que pode tratar correntes de entrada com altas concentrações de SDT porque não é afetada pela alta pressão osmótica destas correntes. Entretanto, podem ocorrer corrosão e incrustação durante a destilação, causando elevados custos de operação e manutenção. Além disso, os compostos orgânicos voláteis (COV) da corrente de alimentação podem ser muito pouco removidos pois irão volatilizar e condensar na corrente de saída. Adicionalmente, “a demanda de energia é também um fator limitante na destilação, contribuindo para mais de 95% dos custos totais de operação, para processos em escala comercial”, além de apresentar altos custos iniciais e menor mobilidade do que as tecnologias de membranas (CODAY et al., p. 24, 2014; SHAFFER et al., 2013). Ainda assim, autores como Olsson, Weichgrebe e Rosenwinkel (2013) apontam a evaporação/cristalização (EC) e a destilação como únicas opções para a remoção de SDT em altas concentrações.

Em contrapartida, segundo Shaffer et al. (2013), a compressão mecânica de vapor e a osmose direta (OD) são tecnologias apropriadas para o tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho, já que podem atingir grandes remoções de SDT e seus custos associados

são competitivos comparados a tecnologias térmicas convencionais. Também segundo este autor, a compressão mecânica de vapor é uma tecnologia relativamente bem estabelecida, enquanto a OD vem surgindo como opção de baixa utilização energética. Por ser controlada por pressão osmótica, e não por pressão hidráulica, a OD se mostra capaz de remover altas concentrações de SDT utilizando equipamentos de baixa pressão mais simples, mais baratos e menos energointensivos (se comparados à OI, na qual se necessita bombeamento para gerar pressão hidráulica), comparativamente. Assim, diferentemente da OI, a OD não é limitada pelas pressões máximas de operação correspondentes a concentrações de SDT de 70.000 mg/L (SHAFFER et al., 2013). Conforme Chen et al. (p. 113, 2015), “entre os vários métodos de tratamento para o efluente da produção de gás de folhelho, a OD é possivelmente a mais promissora tecnologia em virtude de sua resistência à incrustação, simplicidade de processo e alta recuperação de água”²⁹. Entretanto, como ocorre com processos de separação por membrana dependentes de pressão, a OD pode ser consideravelmente melhorada se processos apropriados de pré-tratamento foram implementados, minimizando o potencial de incrustação e de danos químicos à camada ativa da membrana. Outra vantagem da utilização de OD é a possibilidade, comum a sistemas de tratamento por membranas, de montagem modular, aumentando sua mobilidade.

Como observado no Quadro 4.2, a aplicação de membranas de OD seguida por membranas de OI apresentou elevadas remoções de COT, SDT, cálcio, sódio, íon cloreto, sulfato e amônia (respectivamente de 98% para COT e mais de 99% para os demais parâmetros), como descrito no trabalho de McGinnis et al. (2012 apud SHAFFER et al., 2013). A concentração de SDT do efluente antes da aplicação do tratamento mencionado era de 73.000 mg/L, sendo reduzida a 300 mg/L após o tratamento.

As opções de pré-tratamento para a OD são os processos biológicos ou os Processos Oxidativos Avançados (POA), que atuarão na degradação da matéria orgânica. No estudo de Lester et al. (2015) – Quadro 4.2 – obteve-se a remoção de pouco mais de 50% da matéria orgânica dissolvida com a utilização de lodos ativados, em um intervalo de 6 horas, utilizando-se microrganismos aclimatados do lodo de uma estação de tratamento de efluentes externa. O autor do estudo não especificou o tipo de efluente tratado na estação de origem do lodo, mas é natural que se deva buscar o lodo obtido em estações de tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho, para que se possa obter melhor desempenho do sistema.

²⁹ Coday et al. (2014) descrevem alguns sistemas comerciais atualmente utilizando OD para o tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho.

Podem também ser testados sistemas utilizando espécies de bactérias presentes no próprio efluente capazes degradar hidrocarbonetos de petróleo, como observado por Strong et al. (2014) ao analisarem amostras de efluentes do campo de Bakken, nos Estados Unidos. Como alternativa aos lodos ativados, poderiam ser utilizados sistemas de biomassa fixa (filtros biológicos, discos biológicos, leitos fluidizados), já que o crescimento da biomassa sobre um suporte confere aos microrganismos maior resistência a substâncias tóxicas³⁰ (TAMMARO et al., 2014). Uma desvantagem relativa à utilização de processos biológicos é que sua eficiência pode ser prejudicada pela alta concentração de SDT e pela presença de compostos orgânicos recalcitrantes no efluente. Dfaz et al. (apud AHMADUN et al., 2009) demonstrou que alguns consórcios de bactérias que degradam óleo eficazmente a 80.000 mg/L de SDT, já não o fazem a 100.000 mg/L porque a alta concentração de cloreto de sódio causa estresse ambiental, levando à lise microbiana.

Os POA contribuirão para a destruição de óleos e graxas e para a oxidação de espécies reduzidas de metais inorgânicos para remoção subsequente, sendo uma boa opção para o tratamento do efluente da produção de gás de folhelho pela capacidade de degradação de polímeros e guars residuais utilizados no fluido de fraturamento. Entretanto, no Quadro 4.2 observa-se que sua aplicação mostrou baixa eficiência na remoção de matéria orgânica dissolvida, tendo os experimentos de Lester et al. (2015) obtido resultados de 5% de remoção para o processo com UV/H₂O₂, 10% para O₃/H₂O₂ e nenhuma remoção para a aplicação de foto-Fenton e para o processo no qual se utilizou luz solar e cloro. A baixa eficácia destes tratamentos pode ser explicada pela presença de sequestrantes do radical hidroxila (no caso relatado, mais de 60% do radical hidroxila foi sequestrado por brometos e cloretos, já que o ferro havia sido removido antes do POA). Assim, segundo os autores, apenas 35% do total de radicais hidroxila no experimento reagiram com a matéria orgânica dissolvida, não necessariamente chegando a mineralizá-la.

Em virtude da complexa composição do efluente da produção de gás de folhelho, a combinação de tecnologias pode oferecer melhor eficiência na remoção de contaminantes. O fato de haver variação nas características do efluente entre campos e até entre poços do mesmo campo faz com que não seja possível recomendar uma única combinação de tecnologias para que se atinjam os parâmetros desejados no efluente tratado. Entretanto, com

³⁰ Isto porque ao aderirem a suportes, as bactérias formam um biofilme, cuja estrutura é construída a partir de substâncias poliméricas extracelulares (SPEs) por elas produzidas. As SPEs são formadas por carboidratos, proteínas e componentes abióticos, e conferem melhores condições de adaptação das bactérias ao meio, conferindo-lhes relativa estabilidade face a mudanças de temperatura, pH, concentrações de nutrientes e substâncias tóxicas do efluente, se comparadas à biomassa suspensa (TAMMARO et al., 2014).

base nas informações levantadas e tomando como referência os valores de caracterização físico-química do efluente da produção de gás de folhelho consolidados no item 4.1, poderia ser proposta a seguinte sequência de tratamento:

- Separadores água/óleo (SAO) – para locais onde haja maior disponibilidade de espaço, como nas estações centralizadas de tratamento de efluentes – ou hidrociclones – caso haja necessidade de compactação dos sistemas de tratamento, como no caso de módulos móveis a serem levados a diversas localidades – para separação do óleo livre;
- Coagulação/floculação seguida de flotação a ar induzido ou dissolvido para a remoção de sólidos suspensos, material coloidal e óleo emulsionado;
- Tratamento biológico (se a relação DBO/DQO for significativa) ou POA para a degradação de compostos orgânicos dissolvidos;
- Precipitação química para remoção de íons bivalentes e radioisótopos;
- Osmose direta (OD) para remoção de íons monovalentes (incluindo sódio e cloreto) e compostos de baixa massa molecular;
- Desinfecção com UV, se necessário.

Deve-se atentar que os SAO precisam conter cobertura para evitar a emissão de COV. Como alternativas para a remoção de sólidos suspensos podem ser utilizados a filtração ou os tanques de sedimentação – também contando com cobertura, pelo mesmo motivo dos SAO. Pode-se também optar pela realização da precipitação química antes do tratamento biológico, de maneira a remover os metais, que podem apresentar toxicidade aos microorganismos do sistema biológico. Ainda, se a concentração de SDT for menor do que 70.000 mg/L, torna-se possível a aplicação de sistemas com membranas de cerâmica para a remoção de íons monovalentes, podendo-se tratar o resíduo do concentrado com POA. Muitas destas tecnologias já são utilizadas pela indústria do petróleo para o tratamento da água produzida na produção convencional de óleo e gás, como os SAO, os hidrociclones, a precipitação química, a NF, a OI e os POA, cabendo estudos de viabilidade técnica e econômica para sua utilização no tratamento do efluente da produção de gás de folhelho.

Conforme o item 4.1, os parâmetros que apresentam maior dificuldade para o enquadramento na legislação são os SDT, por sua elevada concentração e pelas poucas opções de tratamentos considerados eficazes; a matéria orgânica dissolvida, representada por DQO e COT, em virtude da potencial presença de compostos recalcitrantes, muitos deles desconhecidos, aplicados como aditivos no fluido de fraturamento; e os radioisótopos, pela

possibilidade de acumulação radioativa nos equipamentos e nos resíduos oriundos do tratamento. Deve-se ressaltar que a escolha do melhor processo de tratamento dependerá das características do efluente e de sua variabilidade temporal, da qualidade final exigida para o efluente tratado e da avaliação da economicidade das tecnologias aplicáveis. No caso estudado, devem ser consideradas as diferentes vazões e concentrações entre o fluido de retorno e a água produzida – o fluido de retorno contém maior concentração das substâncias químicas injetadas no fluido de fraturamento e apresenta maiores vazões, enquanto a água produzida tem características mais semelhantes à água de formação, com radioisótopos e concentração crescente de SDT, sendo gerada a vazões menores. É também imprescindível avaliar as opções de destinação dos resíduos gerados para as diferentes opções de tratamento, assim como se o tratamento será realizado na própria locação ou se haverá envio dos efluentes a estações de tratamento centralizadas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A perspectiva do desenvolvimento da produção de gás de folhelho no Brasil, levada a cabo pelas políticas energéticas do governo federal apesar de todas as evidências de impactos socioambientais associados à atividade nos locais onde é realizada, traz consigo a necessidade de um maior entendimento sobre o tema. O gerenciamento dos efluentes líquidos oriundos da produção de gás de folhelho figura como uma das questões mais críticas no desenvolvimento desta atividade, tanto em termos ambientais como de saúde pública, em virtude da potencial toxicidade dos aditivos químicos agregados ao fluido de fraturamento e das cargas contaminantes presentes nas correntes líquidas residuais oriundas do processo. As características do efluente gerado na produção deste gás – fluido de retorno e água produzida – e as possibilidades para seu correto gerenciamento foram objeto do presente trabalho.

A composição do efluente é influenciada pelos componentes utilizados no fluido de fraturamento. Estes aditivos químicos são por vezes desconhecidos do público em geral, das agências reguladoras e até mesmo das próprias empresas de gás que os utilizam, e as exigências de registro de uso e de comprovação de realização de estudos toxicológicos e de risco ambiental são inexistentes ou seu cumprimento é precário, tanto na Europa como nos Estados Unidos. Neste país, as atividades de exploração e produção de hidrocarbonetos não convencionais gozam de exclusões e exceções para diversos estatutos ambientais federais, o que permite que as formulações dos fluidos de fraturamento sejam mantidas confidenciais pela indústria. A manutenção do segredo industrial das substâncias utilizadas no fluido de fraturamento impossibilita o monitoramento destes compostos químicos no ambiente, fato agravado pela estimativa de utilização de 500 mil a 1,5 milhões de litros de produtos químicos para um único poço de gás de folhelho. Para as substâncias reconhecidamente utilizadas na formulação do fluido de fraturamento, estão em andamento pesquisas toxicológicas, realizadas por membros da academia e pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, ainda que a utilização do fraturamento hidráulico na extração de gás de folhelho já seja prática comum e amplamente difundida em território estadunidense.

As ações de gerenciamento do efluente da produção de gás de folhelho também não acompanham o ritmo intenso de expansão da perfuração de poços e da produção, como pode ser observado no campo de gás de folhelho de Marcellus, nos Estados Unidos, onde “o desenvolvimento da infra-estrutura de tratamento atualmente está muito aquém das aceleradas atividades de exploração e extração de gás” (KARGBO et al., 2010, p. 5681, tradução própria). Estas ações de gerenciamento são definidas conforme os volumes gerados e as

características físico-químicas do efluente, sendo fatores críticos neste caso as elevadas vazões (chegando a 1.000 m³/dia logo após o fraturamento hidráulico), a alta concentração de SDT e a presença de radioisótopos. Estas peculiaridades impedem que as formas de gerenciamento e as tecnologias de tratamento convencionalmente utilizadas para outros tipos de efluentes industriais sejam adotadas com êxito. Em geral, nos Estados Unidos estes efluentes são coletados, temporariamente armazenados e injetados em poços profundos ou tratados com a finalidade de reúso ou descarte. O tratamento tem sido realizado em sistemas próprios, em plantas municipais ou comerciais.

A injeção do efluente da produção de gás de folhelho apresenta como desvantagens a possibilidade de contaminação de fontes subterrâneas de água potável e de indução de abalos sísmicos. Por outro lado, mesmo que os parâmetros de qualidade do efluente lançado em cursos d'água se encontrem abaixo dos limites estabelecidos pela legislação para a concentração de radioisótopos, os elevados volumes de efluente podem acarretar um acúmulo gradual de material radioativo nos locais de disposição. Além disso, até 2009 era prática comum no campo de Marcellus o envio do efluente da produção de gás de folhelho a estações de tratamento de esgotos domésticos (ETE) municipais, o que causou contaminação da água de corpos receptores por SDT do efluente tratado, pois as ETE não haviam sido projetadas para remover com eficácia estes componentes. Por isso, os esforços para o reúso do efluente como fluido de perfuração ou de fraturamento têm aumentado em algumas regiões dos Estados Unidos, como medida de redução de custos com a obtenção de água para compor estes fluidos, com o transporte de efluentes e com o tratamento e disposição externamente à locação. Entretanto, o reúso ainda não é tão difundido devido às dificuldades no tratamento de efluentes com alta salinidade.

A consolidação de dados da literatura sobre a caracterização físico-química dos efluentes líquidos gerados na produção de gás de folhelho indicou a presença de bário, bromo, cálcio, íon cloreto, magnésio, sódio, estrôncio, de compostos orgânicos de alta toxicidade, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), fenóis, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xiletos (BTEX), além de radioisótopos. A clareza sobre a composição deste efluente possibilitou a comparação de seus parâmetros com os limites da legislação brasileira para o lançamento de efluentes em corpos d'água (resolução CONAMA 430/2011) e para padrões de qualidade de corpos d'água Classe 2 (resolução CONAMA 357/2005), já que o descarte deste efluente tratado seria realizado em corpos receptores de água doce. Observou-se que os valores de TOG, bário, tolueno e xileno (m, p) do efluente bruto ultrapassaram os limites para descarte em corpos d'água (respectivamente em 29, 633, 2 e 2,5 vezes acima dos limites) e

que os valores de SDT, nitrato, sulfato, alumínio, arsênio, bário, cloretos, cromo, cobre, ferro, lítio, manganês, níquel, fósforo, chumbo, antimônio, selênio, zinco, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (m, p, o) e estireno (respectivamente em 378, 2, 2, 133, 4, 4.527, 428, 6, 22, 533, 15, 102, 40, 33, 100, 2, 34, 5, 74, 1.225, 3, 13 e 7 vezes acima dos limites) foram excedidos para padrões de qualidade de corpos d'água Classe 2.

A comparação dos valores máximos tipicamente encontrados para alguns parâmetros de esgotos domésticos com os valores máximos observados no efluente da produção de gás de folhelho indica uma potencial inadequação das instalações das ETE para o correto tratamento deste efluente industrial. Isto porque o efluente em questão apresenta níveis de SDT, DQO, COT, cálcio, cloretos, magnésio e sódio muitas ordens de grandeza acima dos valores máximos do esgoto recebido para tratamento nestas ETE (respectivamente, 210, 5, 4, 1.387, 1.188, 226, 1.700 vezes acima dos valores típicos para esgotos domésticos), sendo necessárias vazões de geração de esgotos domésticos compatíveis com grandes metrópoles para possibilitar a diluição de alguns destes parâmetros. Para a diluição de SDT a níveis de projeto para o tratamento em ETE, seria necessária uma diluição em esgotos gerados por cerca de 2,5 milhões de habitantes, e para o caso da diluição do sódio, seria necessária a vazão de esgotos gerados aproximadamente 21 milhões de habitantes, por exemplo. Isto explicaria a ineficiência observada no tratamento de efluentes da produção de gás de folhelho enviados a ETE em regiões da Pensilvânia. Adicionalmente, os compostos orgânicos presentes no efluente da produção de gás de folhelho, tanto pela adição de produtos químicos no fluido de fraturamento como pela influência da formação geológica da qual se origina o gás, podem apresentar alta toxicidade para os sistemas biológicos de tratamento das ETE. A diferença expressiva observada entre valores mínimos e máximos de alguns parâmetros físico-químicos na consolidação de dados do efluente se deve às variações de sua característica com o tempo, a localização do poço e a composição dos fluidos de fraturamento utilizados, observando-se grande heterogeneidade na sua composição. A composição do fluido de retorno reflete em grande parte a composição do fluido de fraturamento injetado, e com o tempo, a água produzida passa a apresentar características mais similares à composição química da água de formação, mas ainda refletindo a interação do fluido injetado com as substâncias naturalmente existentes no reservatório.

Analisando a consolidação da caracterização físico-química dos efluentes da produção de gás de folhelho e avaliando as tecnologias atualmente utilizadas para seu tratamento, foi possível propor uma sequência de tratamento que poderia resultar eficiente na remoção de

sólidos suspensos e dissolvidos, compostos orgânicos, elementos radioativos e microrganismos:

- Separadores água/óleo (SAO) – para locais onde haja maior disponibilidade de espaço, como nas estações centralizadas de tratamento de efluentes – ou hidrociclones – caso haja necessidade de compactação dos sistemas de tratamento, como no caso de módulos móveis a serem levados a diversas localidades – para separação do óleo livre;
- Coagulação/floculação seguida de flotação a ar induzido ou dissolvido para a remoção de sólidos suspensos, material coloidal e óleo emulsionado;
- Tratamento biológico (se a relação DBO/DQO for significativa) ou POA para a degradação de compostos orgânicos dissolvidos;
- Precipitação química para remoção de íons bivalentes e radioisótopos;
- Osmose direta (OD) para remoção de íons monovalentes (incluindo sódio e cloreto) e compostos de baixa massa molecular;
- Desinfecção com UV, se necessário.

Deve-se ressaltar que o tratamento deste efluente é uma área que ainda carece de pesquisas para avaliar o grau de êxito e a economicidade dos processos aplicáveis, o que mostra possibilidades para pesquisas mais aprofundadas neste sentido. Da mesma forma, investigações sobre a abrangência da aplicabilidade das tecnologias de tratamento de água produzida da produção convencional de óleo e gás ou de refinarias seriam úteis, analisando-se as possibilidades de tratamento conjunto destas correntes líquidas.

A partir de uma perspectiva mais ampla de proteção da saúde pública e do meio ambiente, a melhor maneira de evitar riscos é a avaliação toxicológica das substâncias agregadas ao fluido de fraturamento antes de sua utilização, para que se possa decidir com propriedade sobre a segurança de sua aplicação. Estas informações, assim como a completa divulgação dos aditivos utilizados, dizem respeito tanto aos trabalhadores e comunidades vizinhas potencialmente expostos, como ao conjunto da sociedade.

Da mesma forma, em virtude do alto potencial contaminante dos efluentes gerados, é imprescindível que as operações de extração de gás de folhelho somente sejam iniciadas se for comprovada a garantia de soluções eficientes de gerenciamento e de tratamento destes efluentes. Adicionalmente, a decisão sobre a execução ou não desta atividade deve considerar os impactos socioambientais envolvidos, já relatados e registrados em inúmeras pesquisas científicas e denúncias populares, que têm conduzido à proibição ou à moratória da extração

de gás de folhelho em um número crescente de países, estados e municípios ao redor do globo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Análise dos resultados da 12ª Rodada de Licitações: Resultados consolidados por bacia. Relatórios da Rodada de Licitações. *Brasil-Rounds: Licitações de Petróleo e Gás*. 2013. Disponível em: <<https://www.brasil-rounds-data.anp.gov.br/relatoriosbid/Bacia/ConsolidadoBaciaDesktop>>. Acesso em: 06 dez. 2013.
- _____. Análise dos resultados da 12ª Rodada de Licitações: Resumo Geral. Relatórios da Rodada de Licitações. *Brasil-Rounds: Licitações de Petróleo e Gás*. 2013. Disponível em: <<https://www.brasil-rounds-data.anp.gov.br/relatoriosbid/ResumoGeral/ResumoGeralDesktop>>. Acesso em: 06 dez. 2013.
- AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], 170, p. 530-551, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>>.
- AKOB, D. M.; COZZARELLI, I. M.; DUNLAP, D. S.; ROWAN, E. L.; LORAH, M. M. Organic and inorganic composition and microbiology of produced waters from Pennsylvania shale gas wells. *Applied Geochemistry*, [S. l.], 60, p. 116-125, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.011>>.
- ANADÓN, E. L.; CASALOTTI, V.; MASARIK, G.; HALPERIN, F. *El abecé de los hidrocarburos en reservorios no convencionales*. Buenos Aires : Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 2013.
- ARTHUR, J. D.; BOHM, B.; LAYNE, M. Hydraulic Fracturing Considerations for Natural Gas Wells of the Marcellus Shale. In: *Council 2008 Annual Forum of the Ground Water Protection*, September 21-24, 2008, Cincinnati.
- ARTHUR, J. D.; BOHM, B.; COUGHLIN, B. J.; LAYNE, M. *Evaluating the environmental implications of hydraulic fracturing in shale gas reservoirs*. [S. l.]: All Consulting, 2008.
- BALABA, R. S.; SMART, R. B. Total arsenic and selenium analysis in Marcellus shale, high-salinity water, and hydrofracture flowback wastewater. *Chemosphere*, [S. l.], 89, p. 1437-1442, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.014>>.
- BAPTISTA, J. P. M. M. S. *Caracterização de Formações da Bacia Lusitana (zona emersa) para a produção de gás natural (não convencional)*. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica e de Minas) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.
- BARBOT, E.; VIDIC, N. S.; GREGORY, K. B.; VIDIC, R. D. Spatial and Temporal Correlation of Water Quality Parameters of Produced Waters from Devonian-Age Shale

following Hydraulic Fracturing. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 47, p. 2562-2569, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es304638h>>.

BIBBY, K. J.; BRANTLEY, S. L.; REIBLE, D. D.; LINDEN, K. G.; MOUSER, P. J.; GREGORY, K. B.; ELLIS, B. R.; VIDIC, R. D. Suggested Reporting Parameters for Investigations of Wastewater from Unconventional Shale Gas Extraction. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 47, p. 13220-13221, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es404960z>>.

BJØRLYKKE, K. *Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics*. Heidelberg : Springer, 2010.

BLAUCH, M. E.; MYERS, R. R.; LIPINSKI, B. A.; HOUSTON, N. A. Marcellus Shale post-frac flowback waters: where is all the salt coming from and what are the implications? In: *2009 Society of Petroleum Engineers Eastern Regional Meeting*, 23-25 September 2009, Charleston, SPE 125740.

BLONDES, M. S.; GANS, K. D.; ROWAN, E. L.; THORSEN, J. J.; REIDY, M. E.; ENGLE, M. A.; KHARAKA, Y. K.; THOMAS, B. U.S. Geological Survey National Produced Waters Geochemical Database v2.2 (PROVISIONAL): Documentation. [S. l.]: United States Geological Survey, 2016. Disponível em: <http://energy.usgs.gov/Portals/0/Rooms/produced_waters/tabular/USGS%20Produced%20Waters%20Database%20v2.2%20Documentation.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2016.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 21, de 10 de abril de 2014. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília-DF, 11 de abril de 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília-DF, 14 de dezembro de 2011, seção I, p. 39, col. 2.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria N° 1.469, de 29 de dezembro de 2000. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília-DF, 02 de janeiro de 2001, seção I, p. 19, col. 3.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília-DF, 18 de março de 2005, p. 58-63.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília-DF, 16 de maio de 2011, p. 89.

CENTNER, T. J. Oversight of shale gas production in the United States and the disclosure of toxic substances. *Resources Policy*, [S. l.], 38, p. 233-240, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resourpol.2013.03.001>>.

CHAPMAN, E. C.; CAPO, R. C.; STEWART, B. W.; KIRBY, C. S.; HAMMACK, R. W.; SCHROEDER, K. T.; EDENBORN, H. M. Geochemical and Strontium Isotope Characterization of Produced Waters from Marcellus Shale Natural Gas Extraction. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 46 (6), p. 3545-3553, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1021/es204005g>>.

CHEN, G.; WANG, Z.; NGHIEM L. D.; LI, X.; XIE, M.; ZHAO, B.; ZHANG, M.; SONG, J.; HE, T. Treatment of shale gas drilling flowback fluids (SGDFs) by forward osmosis: Membrane fouling and mitigation. *Desalination*, [S. l.], 366, p. 113-120, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.025>>.

CLARK, C. E.; HORNER, R. M.; HARTO, C. B. Life cycle water consumption for shale gas and conventional natural gas. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], vol 47, fasc 20, p. 11829-36, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es4013855>>.

CODAY, B. D.; XU, P.; BEAUDRY, E. G.; HERRON, J.; LAMPI, K.; HANCOCK, N. T.; CATH, T. Y. The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams. *Desalination*, [S. l.], 333, p. 23-35, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.014>>.

COLBORN, T.; KWIATKOWSKI, C.; SCHULTZ, K.; BACHRAN, M. Natural Gas Operations from a Public Health Perspective. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, London, 17:5, p. 1039-1056, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2011.605662>>.

CRUZ, L. C. Justiça suspende licitação para explorar gás de folhelho no Oeste. *Gazeta do Povo*, [S.l.], 04 jun 2014. Risco Ambiental. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/economia/conteudo.phtml?id=1473880>>. Acesso em: 09 jun. 2014.

DALE, A. T.; KHANNA, V.; VIDIC, R. D.; BILEC, M. M. Process based life-cycle assessment of natural gas from the Marcellus Shale. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], vol 47, p. 5459-5466, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es304414q>>.

ENGLE, M. A.; ROWAN, E. L. Geochemical evolution of produced waters from hydraulic fracturing of the Marcellus Shale, northern Appalachian Basin: A multivariate compositional data analysis approach. *International Journal of Coal Geology*, [S. l.], vol 126, p. 45-56, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.11.010>>.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. *Regulamento REACH*, [2016]. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/pt/regulations/reach/>>. Acesso em: 26 fev. 2016.

FINKEL, M.L.; HAYS, J. The implications of unconventional drilling for natural gas: a global public health concern. *Public Health*, [S. l.], 127, p. 889-893, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.puhe.2013.07.005>>.

GABARDO, I. T. *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*. 2007. 250 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GALE, J. F.W.; REED, R. M.; HOLDER, J. Natural fractures in the Barnett Shale and their importance for hydraulic fracture treatments. *AAPG Bulletin*, V. 91, No. 4, p. 603-622, April 2007.

GOLDSTEIN, B. D.; BROOKS, B. W.; COHEN, S. D.; GATES, A. E.; HONEYCUTT, M. E.; MORRIS, J. B.; ORME-ZAVALTA, J.; PENNING, T. M.; SNAWDER, J. The role of toxicological science in meeting the challenges and opportunities of hydraulic fracturing. *Toxicological Sciences*, [S. l.], 139(2), p. 271-283, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1093/toxsci/kfu061>>.

GOTTARDO, S.; AMENTA, V.; MECH, A.; SOKULL-KLÜTTGEN, B. *Assessment of the use of substances in hydraulic fracturing of shale gas reservoirs under REACH*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.

GREGORY, K. B.; VIDIC, R. D.; DZOMBAK, D. A. Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing. *Elements*, [S. l.], vol. 7, p. 181–186, jun. 2011. <<http://dx.doi.org/10.2113/gselements.7.3.181>>.

GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; ALL CONSULTING. *Modern shale gas development in the United States: a primer*. [S. l.]: U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy and National Energy Technology Laboratory, 2009.

GROUND WATER PROTECTION COUNCIL; INTERSTATE OIL AND GAS COMPACT COMMISSION. *Fracfocus Chemical Disclosure Registry*. 2016. Disponível em: <<https://fracfocus.org/>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. *Oil and gas produced water management and beneficial use in the Western United States*. Denver: U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation, 2011.

HALUSCZAK, L. O.; ROSE, A. W.; KUMP, L. R. Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, volume 28, p. 55-61, January 2013. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.002>>.

HARKNESS, J. S.; DWYER, G. S.; WARNER, N. R.; PARKER, K. M.; MITCH, W. A.; VENGOSH, A. Iodide, bromide, and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: environmental implications. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 49, p. 1955-1963, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1021/es504654n>>.

HARPER, J. A. The Marcellus Shale – An old “new” gas reservoir in Pennsylvania. In: PENNSYLVANIA DEPARTMENT OF CONSERVATION AND NATURAL RESOURCES. *Pennsylvania Geology*, Middletown, vol. 38, no. 1, spring 2008, p. 2-13.

HE, C.; LI, M.; LIU, W.; BARBOT, E.; VIDIC, R. D. kinetics and equilibrium of barium and strontium sulfate formation in Marcellus Shale flowback water. *Journal of Environmental Engineering*, [S. l.], 140, ISSN 0733-9372/B4014001(9), 2014. <[http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000807](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000807)>.

HUGHES, J. D. A reality check on the shale revolution. *Nature*, vol 494, p. 307-308, 21 february 2013.

JIANG, M.; HENDRICKSON, C. T.; VANBRIESEN, J. M. Life Cycle Water Consumption and Wastewater Generation Impacts of a Marcellus Shale Gas Well. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 48, p. 1911-1920, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1021/es4047654>>.

JUSCHAKS FILHO, J. R. V. *Análise de perfis aplicada na avaliação de reservatório do tipo “shale gas”*. 2013. 80 f. Dissertação (Mestre em Geologia) – Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

JUSTIÇA FEDERAL. Tribunal Regional Federal da 1.^a Região. Justiça Federal suspende licitação para exploração do gás folhelho no Piauí. *Notícias*, Brasília, 18 dez. 2013. Disponível em: <<http://portal.trf1.jus.br/portaltrf1/comunicacao-social/imprensa/noticias/justica-federal-suspende-licitacao-para-exploracao-do-gas-folhelho-no-piaui.htm>>. Acesso em: 07 jan. 2013.

KARGBO, D. M.; WILHELM, R. G.; CAMPBELL, D. J. Natural gas plays in the Marcellus Shale: challenges and potential opportunities. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 44, p. 5679-5684, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1021/es903811p>>.

KASSOTIS, C. D.; TILLITT D. E.; DAVIS, J. W.; HORMANN, A. M.; NAGEL, S. C. Estrogen and androgen receptor activities of hydraulic fracturing chemicals and surface and ground water in a drilling-dense region. *Endocrinology*, [S. l.], 155(3), p. 897-907, march 2014. <<http://dx.doi.org/10.1210/en.2013-1697>>.

LECHTENBÖHMER, S.; ALTMANN, M.; CAPITO, S.; MATRA, Z.; WEINDRORF, W.; ZITTEL, W. *Impacts of shale gas and shale oil extraction on the environment and on human health*. Brussels: European Parliament's Committee on Environment, Public Health and Food Safety, 2011. Disponível em: <<http://www.europarl.europa.eu/document/activities/cont/201107/20110715ATT24183/20110715ATT24183EN.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2013.

LEE, D. S.; HERMAN, J. D.; ELSWORTH, D.; KIM, H. T.; LEE, H. S. A critical evaluation of unconventional gas recovery from the Marcellus Shale, Northeastern United States. *KSCE Journal of Civil Engineering*, [S. l.], 15(4), p. 679-687, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1007/s12205-011-0008-4>>.

LESTER, Y.; FERRER, I.; THURMAN, E. M.; SITTERLEY, K. A.; KORAK, J. A.; AIKEN, G.; LINDEN, K. G. Characterization of hydraulic fracturing flowback water in Colorado: implications for water treatment. *Science of the Total Environment*, [S. l.], 512-513, p. 637-644, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.043>>.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse*. McGraw Hill, 2003.

MILLER, D. J.; HUANG, X.; LI, H.; KASEMSET, S.; LEE, A.; AGNIHOTRI, D.; HAYES, T.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. Fouling-resistant membranes for the treatment of flowback water from hydraulic shale fracturing: a pilot study. *Journal of Membrane Science*, [S. l.], 437, p. 265-275, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.019>>.

MOHAN, A. M.; HARTSOCK, A.; BIBBY, K. J.; HAMMACK, R. W.; VIDIC, R. D.; GREGORY, K. B. Microbial community changes in hydraulic fracturing fluids and produced water from shale gas extraction. *Environmental Science and Technology*, [S. l.], 47, p. 13141-13150, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es402928b>>.

OLMSTEAD, S. M.; MUEHLENBACHS, L. A.; SHIH, J.; CHU, Z.; KRUPNICK, A. J. Shale gas development impacts on surface water quality in Pennsylvania. *PNAS*, [S. l.], vol. 110, no. 13, p. 4962-4967, 2013. <www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1213871110>.

OLSSON, O.; WEICHHGREBE, D.; ROSENWINKEL, K. Hydraulic fracturing wastewater in Germany: composition, treatment, concerns. *Environmental Earth Sciences*, [S. l.], 70, P. 3895-3906, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1007/s12665-013-2535-4>>.

OREM, W.; TATU, C.; VARONKA, M.; LERCH, H.; BATES, A.; ENGLE, M.; CROSBY, L.; MCINTOSH, J. Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale. *International Journal of Coal Geology*, [S. l.], 126, p. 20-31, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2014.01.003>>.

RAHAM, B. G.; RIHA, S. J. Toward strategic management of shale gas development: Regional, collective impacts on water resources. *Environmental Science and Policy*, 17, p. 12-23, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2011.12.004>>.

ROWAN, E.L.; ENGLE, M.A.; KIRBY, C.S.; KRAEMER, T.F. *Radium content of oil- and gas-field produced waters in the northern Appalachian Basin (USA): summary and discussion of data*. U.S. Reston: U.S. Geological Survey, 2011.

SCHNOOR, J. L. Shale gas and hydrofracturing. *Environmental Science and Technology*, [S.l.], 46, p. 4686, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1021/es3011767>>.

SHAFFER, D. L.; CHAVEZ, L. H. A.; BEN-SASSON, M.; CASTRILLÓN, S. R.; YIP, N. Y.; ELIMELECH, M. Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water:

drivers, technologies, and future directions. *Environmental Science and Technology*, [S.l.], 47, p. 9569-9583, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es401966e>>.

SOEDER, D. J.; KAPPEL, W. M. *Water resources and natural gas production from the Marcellus Shale*. Baltimore: USGS West Trenton Publishing Service Center, 2009.

SPEIGHT, James G. *Shale Gas Production Processes*. Oxford, UK: Gulf Professional Publishing and Elsevier, 2013.

STACHIW, R (Org.). *Xisto: pesquisas, revisões e ensaios realizados no Brasil*. Curitiba: CRV, 2014.

STRONG, L. C.; GOULD, T.; KASINKAS, L.; SADOWSKY, M. J.; AKSAN, A.; WACKETT, L. P. Biodegradation in waters from hydraulic fracturing: chemistry, microbiology, and engineering. *Journal of Environmental Engineering*, [S.l.], 140, ISSN 0733-9372/B4013001(8), 2014. <[http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000792](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000792)>.

TAMMARO, M.; SALLUZZO, A; PERFETTO, R.; LANCIA, A. A comparative evaluation of biological activated carbon and activated sludge processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [S.l.], 2, p. 1445-1455, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.004>>.

THIEL, G. P.; LIENHARD, J. H. Treating produced water from hydraulic fracturing: composition effects on scale formation and desalination system selection. *Desalination*, [S.l.], 346, p. 54-69, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.001>>.

THOMAS, J. E (Org.). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Analysis of hydraulic fracturing fluid data from the FracFocus Chemical Disclosure Registry 1.0*. Washington, DC: Office of Research and Development, 2015. Disponível em: <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-03/documents/fracfocus_analysis_report_and_appendices_final_032015_508_0.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2016.

_____. Study of the potential impacts of hydraulic fracturing on drinking water resources: progress report. Washington, DC: Office of Research and Development, 2012. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/sites/production/files/documents/hf-report20121214.pdf>>. Acesso em: 08 maio 2014.

UNITED STATES HOUSE OF REPRESENTATIVES. *Chemicals used in hydraulic fracturing*. [S. l.]: Committee on Energy and Commerce, 2011. Disponível em: <<http://conservationco.org/admin/wp-content/uploads/2013/02/Final-Rebuttal-Exhibits.pdf-Adobe-Acrobat-Pro.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

VENGOSH, A.; JACKSON, R. B.; WARNER, N.; DARRAH, T. H.; KONDASH, A. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. *Environmental Science and Technology*, [S.l.], 48, p. 8334-8348, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1021/es405118y>>.

VENGOSH, A.; WARNER, N. , JACKSON, R.; DARRAH, T. The effects of shale gas exploration and hydraulic fracturing on the quality of water resources in the United States. *Procedia Earth and Planetary Science*, [S. l.], 7, p. 863-866, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.213>>.

VIDIC, R. D.; BRANTLEY, L.; VANDENBOSSCHE, J. M.; YOXTHEIMER, D.; ABAD, J. D. Impact of shale gas development on regional water quality. *Science*, [S.l.], 340, 1235009, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1235009>>.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: ABES, 2005. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.01).

WARNER, N. R.; JACKSON, R. B.; DARRAH, T. H.; OSBORN, S. G.; DOWN, A.; ZHAO, K.; WHITE, A.; VENGOSH, A. Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus Formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania. *PNAS*, [S.l.], vol. 109, no. 30, p. 11961-11966, July 24, 2012. <www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1121181109>.

WILLIAMS, E. D.; SIMMONS, J. E. *Water in the energy industry: an introduction*. [S. l.]: BP International Ltd, 2013.

WILSON, J. M.; VAN BRIESEN, J. M. Source water changes and energy extraction activities in the Monongahela River, 2009–2012. *Environmental Science and Technology*, [S.l.], 47, p. 12575-12582, 2013. <<http://dx.doi.org/10.1021/es402437n>>.

WRIGHT, M. C.; COURT, R. W.; KAFANTARIS, F. A.; SPATHOPOULOS, F.; SEPHTON, M. A. A new rapid method for shale oil and shale gas assessment. *Fuel*, [S.l.], 153, p. 231-239, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.089>>.

ZHANG, T.; GREGORY, K.; HAMMACK, R. W.; VIDIC, R. D. Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction. *Environmental Science and Technology*, [S.l.], 48, p. 4596-4603, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1021/es405168b>>.

ZIEMKIEWICZ, P. F.; HE, Y. T. Evolution of water chemistry during Marcellus Shale gas development: a case study in West Virginia. *Chemosphere*, [S.l.], 134, p. 224-231, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.040>>.

APÊNDICE A – CONSOLIDAÇÃO COMPLETA DA COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE GÁS DE FOLHELHO

Parâmetro	Unidade	Fluido de Retorno		Água produzida		Efluente		
		MÍNIMO	MÁXIMO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA
Gerais								
Alcalinidade	mg/L	118,0	255,0	n/a		118,0	255,0	187,2
Dureza	mg/L	196,0	63.600,0	n/a		196,0	63.600,0	19.316,8
pH	s.u.	5,7	7,6	7,0	7,0	5,7	7,6	6,7
Sólidos Dissolvidos Totais - SDT	mg/L	8.180,0	189.000,0	n/a		8.180,0	189.000,0	67.462,5
Sólidos Suspensos Totais - SST	mg/L	nd	570,0	n/a		nd	570,0	248,3
Demanda Química de Oxigênio - DQO	mg/L	20,0	4.440,0	n/a		20,0	4.440,0	1.910,0
Carbono Orgânico Total - COT	mg/L	3,0	588,0	1.048,0	1.048,0	3,0	1.048,0	456,2
Teor de Óleos e Graxas - TOG	mg/L	nd	594,0	n/a		nd	594,0	82,6
Condutividade Específica - CE	µmhos/cm	11.800,0	225.000,0	n/a		11.800,0	225.000,0	107.861,0
Salinidade, NaCl	M		n/a	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Cátions, Ânions e Metais								
SO ₄ ²⁻	mg/L	nd	414,0	9,5	15,2	nd	414,0	36,5
NO ₂	mg/L	nd	0,8	n/a		nd	0,8	0,1
NO ₃ ⁻	mg/L	nd	13,9	18,1	18,1	nd	18,1	10,3
PO ₄ ³⁻	mg/L	nd	90,0	n/a		nd	90,0	9,5
Ag	mg/L	nd	nd	n/a		nd	nd	nd
Al	mg/L	nd	13,3	0,1	0,1	nd	13,3	2,4
As	mg/L	nd	nd	0,04	0,04	nd	0,04	0,04
Ba	mg/L	0,0	2.580,0	860,8	3.169,0	0,0	3.169,0	1.139,6
Br	mg/L	52,5	970,0	428,2	876,0	52,5	970,0	537,4
Ca	mg/L	319,0	22.200,0	4.653,0	9.994,0	319,0	22.200,0	7.885,9
Cd	mg/L	n/a		0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,001
Cl	mg/L	4.600,0	107.000,0	39.579,0	91.800,0	4.600,0	107.000,0	55.884,7
Co	mg/L	n/a		0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr	mg/L	nd	0,3	0,005	0,005	nd	0,3	0,1
Cs	mg/L	n/a		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	mg/L	n/a		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe	mg/L	4,2	160,0	13,7	109,0	4,2	160,0	61,9
Hf	mg/L	n/a		0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Hg	mg/L	nd	nd	n/a		nd	nd	nd
K	mg/L	43,0	668,0	163,0	294,0	43,0	668,0	222,8
Li	mg/L	5,0	6,0	38,0	38,0	5,0	38,0	21,5
Mg	mg/L	31,0	2.260,0	483,0	1.255,0	31,0	2.260,0	923,6
Mn	mg/L	1,4	10,2	2,2	2,2	1,4	10,2	3,4
Mo	mg/L	n/a		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na	mg/L	2.060,0	119.000,0	18.600,0	44.770,0	2.060,0	119.000,0	28.278,8
Ni	mg/L	1,0	1,0	0,01	0,01	0,01	1,0	0,5
P	mg/L	n/a		3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Pb	mg/L	nd	1,0	0,007	0,007	nd	1,0	0,4
Rb	mg/L	n/a		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
S	mg/L	32,4	56,8	51,7	51,7	32,4	56,8	50,0
Sb	mg/L	n/a		0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Se	mg/L	nd	0,34	0,01	0,01	0,01	0,34	0,13
Si	mg/L	n/a		27,6	27,6	27,6	27,6	27,6
Sn	mg/L	n/a		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Sr	mg/L	51,0	4.660,0	836,8	2.687,0	51,0	4.660,0	1.491,4
Th	mg/L	n/a		0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Tl	mg/L	n/a		0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
U	mg/L	n/a		0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	mg/L	0,3	0,5	1,0	1,0	0,3	1,0	0,5
Compostos Orgânicos								
Metano	µg/L	1,8	10.500,0	n/a		1,8	10.500,0	3.420,0
Etano	µg/L	nd	2.730,0	n/a		nd	2.730,0	816,0
Propano	µg/L	nd	1.130,0	n/a		nd	1.130,0	1.130,0
Estireno	µg/L	nd	141,0	n/a		nd	141,0	141,0
Surfactantes e Detergentes (MBAs)	mg/L	nd	0,6	n/a		nd	0,6	0,4
Benzeno	µg/L	nd	372,0	n/a		nd	372,0	194,5
Tolueno	µg/L	nd	2.450,0	n/a		nd	2.450,0	621,7
Etilbenzeno	µg/L	nd	235,0	n/a		nd	235,0	85,3
Xileno (m,p)	µg/L	nd	3.380,0	n/a		nd	3.380,0	825,8
Xileno (o)	µg/L	nd	673,0	n/a		nd	673,0	205,5
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (Diesel)	mg/L	0,6	285,0	n/a		0,6	285,0	60,6
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (Gás)	mg/L	0,3	119,0	n/a		0,3	119,0	25,8
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (Óleo)	mg/L	nd	95,4	n/a		nd	95,4	13,3
NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials)								
Gross Alfa	pCi/L	1,8	20.920,0	n/a		1,8	20.920,0	5.866,0
Gross Beta	pCi/L	9,6	4.664,0	n/a		9,6	4.664,0	1.172,0
Alfa e Beta Total	pCi/L	3.062,0	9.031,0	18.300,0	18.300,0	3.062,0	18.300,0	12.604,5
²²⁶ Ra	pCi/L	15,4	1.194,0	n/a		15,4	1.194,0	358,0
²²⁸ Ra	pCi/L	5,0	216,0	n/a		5,0	216,0	94,6
⁴⁰ K	pCi/L	nd	221,0	n/a		nd	221,0	62,4
²³⁰ Th	pCi/L	0,0	9,4	n/a		0,0	9,4	2,1
²³² Th	pCi/L	0,3	2,4	n/a		0,3	2,4	1,3
²³² Th	pCi/L	0,0	0,4	n/a		0,0	0,4	0,1

nd: não detectado; n/a: não analisado

ANEXO A – COMPONENTES QUÍMICOS DE ATENÇÃO UTILIZADOS NO FLUIDO DE FRATURAMENTO

The oil and gas service companies used hydraulic fracturing products containing 29 chemicals that are (1) known or possible human carcinogens, (2) regulated under the Safe Drinking Water Act for their risks to human health, or (3) listed as hazardous air pollutants under the Clean Air Act. These 29 chemicals were components of 652 different products used in hydraulic fracturing. Table 3 lists these toxic chemicals and their frequency of use.

Chemical Component	Chemical Category	No. of Products
Methanol (Methyl alcohol)	HAP	342
Ethylene glycol (1,2-ethanediol)	HAP	119
Diesel ¹⁰	Carcinogen, SDWA, HAP	51
Naphthalene	Carcinogen, HAP	44
Xylene	SDWA, HAP	44
Hydrogen chloride (Hydrochloric acid)	HAP	42
Toluene	SDWA, HAP	29
Ethylbenzene	SDWA, HAP	28
Diethanolamine (2,2-iminodietanol)	HAP	14
Formaldehyde	Carcinogen, HAP	12
Sulfuric acid	Carcinogen	9
Thiourea	Carcinogen	9
Benzyl chloride	Carcinogen, HAP	8
Cumene	HAP	6
Nitrotriacetic acid	Carcinogen	6
Dimethyl formamide	HAP	5
Phenol	HAP	5
Benzene	Carcinogen, SDWA, HAP	3
Di (2-ethylhexyl) phthalate	Carcinogen, SDWA, HAP	3
Acrylamide	Carcinogen, SDWA, HAP	2
Hydrogen fluoride (Hydrofluoric acid)	HAP	2
Phthalic anhydride	HAP	2
Acetaldehyde	Carcinogen, HAP	1
Acetophenone	HAP	1
Copper	SDWA	1
Ethylene oxide	Carcinogen, HAP	1
Lead	Carcinogen, SDWA, HAP	1
Propylene oxide	Carcinogen, HAP	1
p-Xylene	HAP	1
Number of Products Containing a Component of Concern		652

[SDWA: Safe Drinking Water Act; HAP: Hazardous air pollutant]

Fonte: United States House of Representatives, 2011

**ANEXO B – 50 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE MAIOR CONCENTRAÇÃO
ENCONTRADOS NO FLUIDO DE FRATURAMENTO EM AMOSTRA DE UM
POÇO DE GÁS NO CAMPO DE GÁS DE FOLHELHO DE MARCELLUS**

M-FF: 986 organic chemicals identified, top 50 organic chemicals comprise 47% of total ion signal.			
Name	Classification	Name	Classification
C1 Methoxy Propane isomer #1	aliphatic	C4 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic
1,3-Dioxolane, 2-pentadecyl-	cycloaliphatic	C2 Undecane isomer #2	aliphatic
C1 Methoxy Propane isomer #2	aliphatic	Cyclooctane, ethyl-	cycloaliphatic
Undecane	aliphatic	C4 Heptadecane isomer #1	aliphatic
Octane, 4-ethyl-	aliphatic	Cyclotridecane	cycloaliphatic
Octadecane	aliphatic	Hexadecane	aliphatic
C7 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	cycloaliphatic
Eicosane	aliphatic	Unknown 48	cycloaliphatic
Octane, 2,3,7-trimethyl-	aliphatic	C4 Benzene isomer #1	aromatic
C8 Cyclopentane isomer #1	cycloaliphatic	Pentadecane	aliphatic
Cyclooctane, methyl-	cycloaliphatic	Nonadecene	aliphatic
C1 Undecane isomer #1	aliphatic	C2 Octane isomer #1	aliphatic
C3 Bicycloheptanone	cycloaliphatic	C1 Dodecane isomer #1	aliphatic
C1 Tridecane isomer #1	aliphatic	C1 Decalin	cycloaliphatic
C19 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic	3-Octene, (Z)-	aliphatic
Dodecane	aliphatic	C1 Undecane isomer #2	aliphatic
C2 Undecane isomer #1	aliphatic	C5 Cyclohexane	cycloaliphatic
2,4-Decadien-1-ol	aliphatic	Octane, 4-ethyl-	aliphatic
Octane, 2-methyl-	aliphatic	C1 Methoxy Propane isomer #3	aliphatic
Tetradecane	aliphatic	C2 Naphthalene isomer #1	PAH
C3 Pentadecane isomer #1	aliphatic	cis-4-Decene	aliphatic
Nonadecane	aliphatic	C6 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic
Heptadecane	aliphatic	C1 Dodecane isomer #2	aliphatic
1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	cycloaliphatic	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	cycloaliphatic
C1 Tridecane isomer #2	aliphatic	1H-Indene, 1-ethylidene-	aromatic

Fonte: Strong et al., 2014

ANEXO C – 50 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE MAIOR CONCENTRAÇÃO ENCONTRADOS NA ÁGUA PRODUZIDA EM AMOSTRA DE UM POÇO DE GÁS NO CAMPO DE GÁS DE FOLHELHO DE MARCELLUS

M-PW: 986 organic chemicals identified, top 50 organic chemicals represent 45% of the total ion signal			
Name	Classification	Name	Classification
Unknown 27	aliphatic	C2 Decane isomer #1	aliphatic
Unknown 16	aliphatic	Unknown 24	aliphatic
Unknown 12	aliphatic	Undecane	aliphatic
Unknown 18	aliphatic	Unknown 13	aliphatic
Octane, 4-ethyl-	aliphatic	C5 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic
Unknown 28	aliphatic	C5 Cyclopentane isomer #1	cycloaliphatic
Unknown 52	aliphatic	C1 Tridecane isomer #2	aliphatic
1,3-Dioxolane, 2-pentadecyl-	cycloaliphatic	C6 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic
Dodecane, 6-methyl-	aliphatic	Hexadecane	aliphatic
C1 Methoxy-propane isomer #1	aliphatic	Unknown 4	aliphatic
C7 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic	C6 Cyclohexane isomer #2	cycloaliphatic
Unknown 53	aliphatic	Dodecane	aliphatic
Tridecane	aliphatic	C1 Tridecane isomer #3	aliphatic
Tetradecane	aliphatic	C3 Benzene isomer #1	aromatic
C1 Undecane isomer #1	aliphatic	C1 Decane isomer #1	aliphatic
C1 Methoxy-propane isomer #2	aliphatic	Undecane, 5-ethyl-	aliphatic
Unknown 47	aliphatic	C4 Benzene isomer #1	aromatic
Decane	aliphatic	C4 Pentadecane	aliphatic
Unknown 44	aliphatic	2-Butanone, 3-methoxy-3-methyl-	aliphatic
C1 Undecane isomer #2	aliphatic	Unknown 29	aliphatic
C3 Bicycloheptanone isomer #1	cycloaliphatic	C2 Decane isomer #2	aliphatic
C1 Tridecane isomer #1	aliphatic	C5 Cyclohexane isomer #2	cycloaliphatic
C7 Cyclohexane isomer #2	cycloaliphatic	C1 Decane isomer #2	aliphatic
Cyclotetradecane	cycloaliphatic	unsaturated C7 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic
4-Decene, 6-methyl-, (E)-	aliphatic	C4 Cyclohexane isomer #1	cycloaliphatic

Fonte: Strong et al., 2014

ANEXO D – HIDROCARBONETOS IDENTIFICADOS NO EFLUENTE DE AMOSTRAS DOS CAMPOS DE MARCELLUS E DE NEW ALBANY

Table 2
Extractable hydrocarbons identified in CBM and gas shale produced and formation water.

Type	Location	Compound classes	Representative compounds	
CBM	Powder River Basin Wyoming	PAHs	Dimethylnaphthalene; tetramethylphenanthrene; phenanthrene; pyrene	
		Heterocyclic compounds	Benzothiazole; 3,4-dihydro-1,9,2H,10H-Acridinone; 2,3H-Benzothiazole	
	Aromatic amines	Dicyclophenylamine; diphenylamine; 2-methyl-N-phenylbenzenamine		
	Phenols	Nonylphenol; 4-tert-butyl-1-methylphenol; bis-phenol; methyl-n-methylphenol		
	Other aromatics	Trimethylbenzene; 2,4-dimethyl-1-(1-methylpropyl)-benzene		
	Phthalates	Diethylphthalate; dibutyl phthalate; benzyl butyl phthalate; didecyl phthalate		
	Fatty acids	Dodecanoic acid; n-hexadecanoic acid; tetradecanoic acid		
	Nonaromatic compounds	Non-sterene; isodropene; 2,12-tetralin; 1,3,5-trimethylbutylphenoxylphenoxyl-ethanol		
	Tongue River Basin Montana	PAHs	1-Methyl-7-(1-methylethyl)phenanthrene; 1-methylnaphthalene; 2-methylnaphthalene	
	Heterocyclic compounds	Benzothiazole		
Aromatic amines	Diethylsulfamide			
Phenols	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol; p-tert-butyl-phenol			
Other aromatics	1-Ethyl-2,4-dimethylbenzene			
Phthalates	Alkyl phthalates			
Fatty acids	Tetradecanoic acid; octadecanoic acid			
Nonaromatic compounds	Pentadecane; pentacosane			
Black Warrior Basin Alabama	PAHs	Methylnaphthalene; dimethylnaphthalene		
	Heterocyclic compounds	Benzothiazole; dibenzothiazophene; caprolactam; quinoline; isoquinoline		
	Phenols	Dimethylphenol; 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol; 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol		
	Other aromatics	Acetophenone; biphenyl; methylbiphenyl		
	Phthalates	Diethyl phthalate; dibutyl phthalate		
	Fatty acids	Hexadecanoic acid		
	Nonaromatic compounds	Alkyl phosphates		
	PAHs	Naphthalene; methylnaphthalene; methylphenanthrene		
	Heterocyclic compounds	Benzothiazole		
	Phenols	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol; p-tert-butyl-phenol; p-tert-butyl-1-(3-Methylbutyl)-2,3,4-trimethylbenzene		
Other aromatics	Alkyl phthalates			
Phthalates	Alkyl phthalates			
Fatty acids	Hexadecanoic acid; octadecanoic acid			
Nonaromatic compounds	C ₁₅ -C ₁₆ alkanes; 2,6-di(tert-butyl)-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-ol			
PAHs	Naphthalene; methylnaphthalene; methylphenanthrene			
Williston Basin North Dakota	Heterocyclic compounds	Benzothiazole		
	Phenols	Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol; trichlorophenol; 4,4'-(1-methylethylidene)bis-phenol		
	Other aromatics	Benzophenone		
	Phthalates	Alkyl phthalates; benzyl butyl phthalate		
	Fatty acids	C ₁₇ -C ₁₉ , C ₂₀ -C ₂₁ fatty acids		
	Nonaromatic compounds	C ₂₀ -C ₂₅ alkanes; alkyl phosphates; 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione		
	PAHs	Decalylm-4,8,9,10-pentamethylnaphthalene		
	Heterocyclic compounds	Hexalidin-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazine-2-thione (a biocide)		
	Shale gas	Marcellus Shale Pennsylvania	PAHs	Decalylm-4,8,9,10-pentamethylnaphthalene
		Heterocyclic compounds	Hexalidin-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazine-2-thione (a biocide)	

Fonte: Orem et al., 2014

ANEXO E – CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS ENCONTRADOS NO FLUIDO DE RETORNO NO CAMPO DE GÁS DE FOLHELHO DE DENVER-JULESBURG

Table S2. Table of Volatile Organic Compound Analytes tested for in the flowback water sample, obtained from a well in the Denver-Julesburg Basin.

Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)	Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)
Acetone	16000	190	Isopropylbenzene	ND	19
Acrolein	ND	280	4-Isopropyltoluene	ND	20
Acrylonitrile	ND	140	Methylene Chloride	ND	32
Benzene	ND	16	4-Methyl-2-pentanone (MIBK)	ND	98
Bromobenzene	ND	17	Methyl tert-butyl ether	ND	25
Bromodichloromethane	ND	17	m-Xylene & p-Xylene	ND	34
Bromoform	ND	19	Naphthalene	ND	22
Bromomethane	ND	21	n-Butylbenzene	ND	32
2-Butanone (MEK)	240	200	N-Propylbenzene	ND	16
Carbon disulfide	ND	45	o-Xylene	ND	19
Carbon tetrachloride	ND	19	2-Propanol	ND	1300
Chlorobenzene	ND	17	sec-Butylbenzene	ND	17
Chloroethane	ND	41	Styrene	ND	17
2-Chloroethyl vinyl ether	ND	69	tert-Butylbenzene	ND	16
Chloroform	ND	16	1,1,1,2-Tetrachloroethane	ND	21
Chloromethane	ND	30	1,1,2,2-Tetrachloroethane	ND	21
4-Chlorotoluene	ND	21	Tetrachloroethene	ND	20
cis-1,2-Dichloroethene	ND	15	Tetrahydrofuran	ND	200
cis-1,3-Dichloropropene	ND	16	Toluene	ND	17
Dibromochloromethane	ND	17	trans-1,2-Dichloroethene	ND	15
1,2-Dibromo-3-Chloropropane	ND	47	trans-1,3-Dichloropropene	ND	19
1,2-Dibromoethane	ND	18	1,2,3-Trichlorobenzene	ND	21

Table S2 (continued). Table of Volatile Organic Compound Analytes tested for in the flowback water sample, obtained from a well in the Denver-Julesburg Basin.

Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)	Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)
Dibromomethane	ND	17	1,2,4-Trichlorobenzene	ND	21
1,2-Dichlorobenzene	ND	15	1,1,1-Trichloroethane	ND	16
1,3-Dichlorobenzene	ND	13	1,1,2-Trichloroethane	ND	27
1,4-Dichlorobenzene	ND	16	Trichloroethene	ND	16
1,1-Dichloroethane	ND	22	Trichlorofluoromethane	ND	29
1,2-Dichloroethane	ND	13	1,2,4-Trimethylbenzene	ND	15
1,1-Dichloroethene	ND	23	1,3,5-Trimethylbenzene	ND	16
1,2-Dichloropropane	ND	18	Vinyl chloride	ND	10
1,3-Dichloropropane	ND	22	Xylenes, Total	29	19
2,2-Dichloropropane	ND	18	Ethylbenzene	ND	16
1,1-Dichloropropene	ND	19	2-Hexanone	ND	170
1,4-Dioxane	ND	5700			

MDL- Method Detection Limit

ND- Not Detected

Table S3. Table of Semivolatile Organic Compounds Analytes tested for in the flowback water sample obtained from a well in the Denver-Julesburg Basin.

Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)	Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)
p-Dimethylamino azobenzene	ND	1.9	N-Nitrosodi-n-butylamine	ND	1.2
5-Nitro-o-toluidine	ND	1.3	4-Chloro-3-methylphenol	ND	2.3
1,4-Dioxane	59	1.6	Safrole, Total	ND	1.1
N-Nitrosomethylethylamine	ND	1.7	2-Methylnaphthalene	4	0.27
N-Nitrosodimethylamine	ND	0.27	Isosafrole	ND	0.94
Pyridine	ND	1.6	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	ND	1.6
2-Picoline	ND	1.1	Hexachlorocyclopentadiene	ND	9.4
Methyl methanesulfonate	ND	0.94	2,4,6-Trichlorophenol	ND	0.27
N-Nitrosodiethylamine	ND	1.6	2,4,5-Trichlorophenol	ND	0.42
Ethyl methanesulfonate	ND	0.89	2-Chloronaphthalene	ND	0.25

Table S3 (continued). Table of Semivolatile Organic Compounds Analytes tested for in the flowback water sample obtained from a well in the Denver-Julesburg Basin.

Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)	Analyte	Result (µg/L)	MDL (µg/L)
Aniline	ND	1.9	2-Nitroaniline	ND	1.6
Pentachloroethane	ND	1.9	1,4-Naphthoquinone	ND	13
2-Chlorophenol	ND	1.9	Dimethyl phthalate	15	0.2
1,3-Dichlorobenzene	ND	0.28	1,3-Dinitrobenzene	ND	1.9
1,4-Dichlorobenzene	ND	0.3	2,6-Dinitrotoluene	ND	1.8
Benzyl alcohol	ND	0.22	Acenaphthylene	ND	0.46
1,2-Dichlorobenzene	ND	0.22	3-Nitroaniline	ND	1.9
2-Methylphenol	150	0.92	Acenaphthene	ND	0.26
3&4 Methylphenol	170	0.24	2,4-Dinitrophenol	ND	9.4
Acetophenone	ND	0.23	4-Nitrophenol	ND	1.2
N-Nitrosodi-n-propylamine	ND	0.33	Dibenzofuran	ND	0.27
N-Nitrosopyrrolidine	ND	0.76	2,4-Dinitrotoluene	ND	1.6
N-Nitrosomorpholine	ND	1.9	Pentachlorobenzene	ND	1.9
Hexachloroethane	ND	2	1-Naphthylamine	ND	2.9
Nitrobenzene	ND	0.76	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	ND	1.9
N-Nitrosopiperidine	ND	1.9	2-Naphthylamine	ND	2.9
Isophorone	ND	0.2	Diethyl phthalate	ND	0.36
2-Nitrophenol	ND	0.37	Thionazin	ND	0.81
o,o',o''-Triethylphosphorothioate	ND	1.9	4-Chlorophenyl phenyl ether	ND	1.6
Bis(2-chloroethoxy)methane	ND	0.91	Fluorene	ND	0.29
2,4-Dichlorophenol	ND	0.6	4-Nitroaniline	ND	1.9
1,2,4-Trichlorobenzene	ND	0.26	4,6-Dinitro-2-methylphenol	ND	3.8
Naphthalene	ND	0.27	n-Nitrosodiphenylamine (as diphenylamine)	ND	0.41
4-Chloroaniline	ND	2	Diphenylamine	ND	1
2,6-Dichlorophenol	ND	1.3	1,2-Diphenyl-hydrazine	ND	0.22
Hexachloropropene	ND	1.9	Diallate	ND	0.53
Hexachlorobutadiene	ND	3.1	Phorate	ND	1.9