
	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>		Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>			
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>			FOLHA: <b>1 de 8</b>		
	PROGRAMA: -					
	ÁREA: -					
TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ			
			<b>PÚBLICO</b>			
<b>ÍNDICE DE REVISÕES</b>						
<b>REV.</b>	<b>DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS</b>					
0	Revisão Original.					
A	Revisada a redação dos itens 3.3, 3.4 e 4. Incluído item 7. Substituído o Anexo A.					
B	Alterada a redação do item 4, em suas observações (*).					
C	Detalhamento dos ensaios de ecotoxicidade. Correção da descrição da função nos itens 3.4 e 7. Revisão da norma de densidade.					
D	Revisão do item 7.					
E	Revisão geral.					
F	Alteração no requisito da análise de THPO no item 4. apenas na homologação. Atualização do formulário da ET segundo norma PETROBRAS N-0381 rev. M. Revisão do item 3.1: removido Boletim Técnico.					
	REV. 0	REV. F	REV. B	REV. C	REV. D	REV. E
DATA	03/10/2010	15/02/2024	20/06/2014	05/03/2018	19/12/2018	21/11/2019
EXECUÇÃO	ARY BUZATTO	BE3W, M300	ARY BUZATTO	JUSSARA DE MELLO	MARIANA FIGUEIREDO	B97J
VERIFICAÇÃO	JULIANA BERTELLI	EK6A	IRIS MEDEIROS	MARIANA FIGUEIREDO	WARLEY LIGÓRIO	EK6A
APROVAÇÃO	GIOVANI NUNES	CJCL	GIOVANI NUNES	DÉBORA GEMELLI	DÉBORA GEMELLI	CJCL
DE ACORDO COM A DI-1PBR-00337, AS INFORMAÇÕES DESTE DOCUMENTO SÃO PROPRIEDADE DA PETROBRAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.						
FORMULÁRIO PADRONIZADO PELA NORMA PETROBRAS N-381-REV.M.						

 <b>PETROBRAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>	REV. <b>F</b>
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>	FOLHA: <b>2 de 8</b>	
	TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPIQ	
			<b>PÚBLICO</b>

## 1. ESCOPO

Esta especificação técnica fixa as características exigíveis para a qualificação e aceitação de **SULFATO DE TETRACIS(HIDROXIMETIL)FOSFÔNIO (2:1), NA CONCENTRAÇÃO DE 75%, NÚMERO CAS 55566-30-8**, também conhecido por seu nome em língua inglesa **tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate (THPS)**, usado como biocida no sistema de injeção de água do mar e de água produzida, no processamento primário de petróleo.

Esta especificação técnica é válida a partir da data de sua edição.


Esta especificação contém requisitos técnicos e práticas recomendadas.

## 2. DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contêm prescrições válidas para a presente especificação técnica.

ABNT NBR 5764	Amostragem de Produtos Químicos Industriais Líquidos de Uma Só Fase;
ABNT NBR 7500	Identificação para o Transporte Terrestre, Manuseio, Movimentação e Armazenamento de Produtos;
ABNT NBR 7503	Ficha de Emergência e Envelope para o Transporte Terrestre de Produtos Perigosos - Características, Dimensões e Preenchimento;
ABNT NBR 14725	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ;
ABNT NBR 15308	Toxicidade aguda - Método de ensaio com misídeos ( <i>Crustacea</i> );
ABNT NBR 15350	Toxicidade crônica de curta duração – Método de ensaio com ouriço-do-mar ( <i>Echinodermata: Echinoidea</i> );
ABNT NBR 15469	Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras;
ASTM D1976	<i>Standard Test Method for Elements in Water by Inductively-Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectroscopy;</i>
ASTM D4052	<i>Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter;</i>
ASTM E70	<i>Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode;</i>
OECD 107	<i>OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method;</i>
OECD 117	<i>OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water), HPLC Method;</i>
OECD 123	<i>OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (1-Octanol/Water): Slow-Stirring Method;</i>
OECD 306	<i>OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Biodegradability in Seawater.</i>

Para referências não datadas, aplicam-se as edições mais recentes dos referidos documentos (incluindo emendas).

 <b>PETROBRAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>	REV. <b>F</b>
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>	FOLHA: <b>3 de 8</b>	
	TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPO	
			<b>PÚBLICO</b>

### 3. CONDIÇÕES GERAIS


#### 3.1. Documentos

O fornecedor deve apresentar os seguintes documentos do produto conforme definido na oportunidade:

- a. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em português, em acordo com a norma ABNT NBR 14725;
- b. Ficha de Emergência, em português, em acordo com a norma ABNT NBR 7503;
- c. Laudo de análise assinado por técnico credenciado junto ao Conselho Regional de Química (CRQ), conforme legislação vigente, constando todos os resultados dos ensaios prescritos no item 4 conforme metodologias indicadas;
- d. Laudos das análises de ecotoxicidade em português conforme normas ABNT NBR 15308 (aguda) e ABNT NBR 15350 (crônica). Para o ensaio agudo, usar como organismo teste o *Mysidopsis juniae*. Para o ensaio crônico de curta duração, adotar como organismo teste o ouriço-do-mar, e para os demais ensaios, usar *Echinometra lucunter* no lugar do *Lytechinus variegatus* pois este último encontra-se inserido na lista de espécies ameaçadas de extinção do Ministério do Meio Ambiente – Portaria MMA 445/2014). No que concerne ao preparo da amostra para a realização do ensaio, deve-se atentar para o grau de solubilidade do produto em água, prazo de validade e condições de preservação e armazenamento da amostra em laboratório conforme especificação técnica do produto e da norma ABNT NBR 15469. Os ensaios deverão ser realizados usando como água de diluição água do mar sintética, com no mínimo 5 concentrações teste e mais um controle. Ensaio preliminar que indique uma concentração que não promove efeito e uma que promove o efeito sobre 100% dos organismos expostos deve ser realizado antes do teste definitivo para definição das concentrações que serão avaliadas. Todos os tratamentos deverão ser avaliados em triplicata (no mínimo) ou conforme a norma de ensaio específica (o que for mais restritivo);
- e. Laudo de biodegradabilidade em português do produto completo ou dos componentes orgânicos (laudo de cada componente orgânico ou laudo integrado de todos os componentes orgânicos) utilizando a metodologia OECD 306 (Teste Marinho), apresentando o valor exato do percentual de biodegradação em 28 dias. A apresentação do laudo analítico referente ao potencial de biodegradabilidade será dispensável quando o resultado deste ensaio estiver disponível na seção 12.2 da FISPQ do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16;
- f. Laudo de potencial de bioacumulação em português utilizando metodologias de avaliação experimental ou de cálculo do coeficiente de partição octanol água usando metodologias da OECD (107,117,123). A apresentação do laudo analítico referente ao potencial de bioacumulação do produto será dispensável quando o resultado deste ensaio estiver disponível na seção 12.3 da FISPQ do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16.

A apresentação dos laudos referentes aos itens d), e) e f) não exige a necessidade de fornecer as informações demandadas nas Seções do item 12.1 da FISPQ, incluindo todos os resultados disponíveis de ensaios de ecotoxicidade, biodegradabilidade e potencial de bioacumulação, realizados com outras metodologias de avaliação.

O fornecedor deve apresentar durante o suprimento do produto os seguintes documentos:

 <b>PETROBRAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>	REV. <b>F</b>
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>	FOLHA: <b>4 de 8</b>	
	TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPIQ	
		<b>PÚBLICO</b>	

- g. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em português, em acordo com a norma ABNT NBR 14725;
- h. Ficha de Emergência, em português, em acordo com a norma ABNT NBR 7503;
- i. Certificado de análise assinado por técnico credenciado junto ao Conselho Regional de Química (CRQ), conforme legislação vigente, constando todos os resultados dos ensaios prescritos no item 4 conforme metodologias indicadas.

Essas informações deverão ser apresentadas para cada lote de produto entregue, exceto para análise de teor de sólidos (quando aplicável) que deve ser apresentada por embalagem.

### 3.2. Embalagem e Transporte

O produto deverá ser acondicionado e transportado em embalagens que garantam a sua perfeita preservação e que suportem os riscos inerentes ao transporte e manuseio, inclusive marítimo, se aplicável.


Requisitos adicionais de embalagem (capacidade, tipo, características etc.) e de transporte poderão ser definidos no processo de aquisição.

### 3.3. Identificação

Nas embalagens do produto deverão constar, no mínimo:

- a. Nome comercial do produto;
- b. Função: **BIOCIDA À BASE DE THPS 75%**;
- c. Nome do fabricante;
- d. Nome do fornecedor;
- e. Número de lote;
- f. Massa bruta (kg);
- g. Massa líquida (kg);
- h. Volume líquido (L ou m<sup>3</sup>), se aplicável;
- i. Data de fabricação;
- j. Data de validade;
- k. Advertência de riscos e perigos (Diamante de Hommel);
- l. Rotulagem de risco, conforme norma ABNT NBR 7500;
- m. Exigências de legislação específica, quando aplicável.

A função do produto deverá estar em destaque em relação às demais informações, devendo ter legibilidade suficiente em condições de baixa luminosidade e/ou à distância.

 <b>PETROBRAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>	REV. <b>F</b>
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>	FOLHA: <b>5 de 8</b>	
	TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPIQ	
			<b>PÚBLICO</b>

#### 4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

ENSAIO	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE
Aspecto	Visual	Líquido, homogêneo, sem material em suspensão, depósitos ou sobrenadantes.	-
Cor	Visual	De incolor a levemente amarelada.	-
Densidade (20 °C / 4 °C)	ASTM D4052	1,39 ± 0,02	-
pH (50 % (v/v), 20 °C)	ASTM E70	4,0 ± 1,5	-
Teor de fósforo total (213,167 nm)	ASTM D1976	11,0 mínimo	% (m/m)
Teor de THPS*	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup> C ***	75,0 mínimo	% (m/m)
Teor de THPO e/ou compostos oxigenados**		1,5 máximo	% (m/m)

\* Ensaio obrigatório para homologação de acordo com metodologia e requisitos definidos no Anexo A e opcional para certificado de análise.

\*\* Metodologia analítica definida no Anexo A.


#### 5. ACEITAÇÃO

A PETROBRAS, para critérios de aceitação do lote durante o fornecimento, se reserva o direito de ensaiar o produto para verificação dos requisitos certificados.

#### 6. REQUISITOS DO CERTIFICADO DE ANÁLISE DO PRODUTO FORNECIDO

O certificado de análise do produto entregue deverá conter as seguintes informações:

- a) Nome do fabricante;
- b) Número do certificado;
- c) Função: **BIOCIDA À BASE DE THPS 75%**;
- d) Marca comercial;
- e) Número do lote;
- f) Data de fabricação;
- g) Data de validade;
- h) Nome do técnico responsável;
- i) Número do CRQ do técnico responsável;
- j) Data de emissão do certificado;
- k) Coluna Ensaio com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- l) Coluna Método com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- m) Coluna Especificação com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- n) Coluna Resultados com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- o) Coluna Unidade com os itens obrigatórios constantes no item 4 desta especificação técnica;
- p) Endereço de e-mail e telefone para contato;
- q) Campo para observações que o emissor do laudo considerar relevantes.

 <b>PETROBRAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>	REV. <b>F</b>
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>	FOLHA: <b>6 de 8</b>	
	TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPO	
			<b>PÚBLICO</b>

## ANEXO A: MÉTODO ANALÍTICO

### Descrição do Método:

As amostras do produto de biocida comercial a base de sulfato de tetrakis(hidroxi metil)fosfônio (THPS) deverão ser analisadas pela técnica de Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear com observação do núcleo de carbono -13 (RMN de  $^{13}\text{C}$ ), para verificação da presença e quantificação do THPS, e para garantir a ausência de óxido de tri(hidroxi metil)fosfina (THPO) na concentração acima de 1,5 %. Será verificada ainda a presença ou não de compostos tensoativos de qualquer classe ou de quaisquer outros compostos orgânicos que porventura possam vir a ter sido inadequadamente adicionados ao biocida. Na Figura 1 encontram-se as estruturas do THPS e do THPO.



Figura 1: Estruturas químicas do THPS e THPO.

Para efetuar a análise, uma quantidade conhecida da amostra (sem diluição) deverá ser colocada a um tubo de RMN (5 ou 10 mm), de forma a atingir a altura mínima recomendada pelo fabricante do aparelho. Adicionar a este tubo de RMN aproximadamente 50 mg de p-dioxano (padrão interno para quantificação). Um tubo capilar contendo água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) + referência interna, deverá ser introduzido no interior do tubo de RMN para garantir o "lock" da frequência e referenciar o deslocamento químico, respectivamente. Pode-se, alternativamente, utilizar um tubo capilar contendo dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) para efetuar o "lock" da frequência e referenciar o deslocamento químico, simultaneamente.

Usar as seguintes condições experimentais:

Equipamento: Espectrômetro de RMN de campo magnético de 4,7 T ou superior;  
 Núcleo observado:  $^{13}\text{C}$ ;  
 Núcleo desacoplado:  $^1\text{H}$ ;  
 Modo do desacoplador: "Gated" (desacoplador ligado apenas durante a aquisição);  
 Janela espectral: -10 a 210 ppm;  
 Tempo de aquisição: 1,3 s (ou ligeiramente superior, de acordo com o aparelho);  
 Pulso de rf:  $90^\circ$ ;  
 Intervalo entre pulsos: 5,0 s;  
 Número de transientes: 2048.

Se a amostra contiver apenas o composto THPS, o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  mostrará apenas dois sinais a aproximadamente 48 e a 49 ppm na proporção 1:1 como mostrado na simulação da Figura 2. Se o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , além dos sinais indicados acima, também apresentar dois sinais (e apenas esses dois sinais) a aproximadamente 55 e 57 ppm, também na proporção 1:1, estará indicando a presença do composto THPO (Figura 2) formado por oxidação parcial do THPS. A presença de sinais de ressonância que não sejam referentes a THPS, THPO, solvente deuterado usado na análise, padrão interno para

quantificação ou referência interna de deslocamento químico, deverá ser reportada juntamente com o resultado da análise.

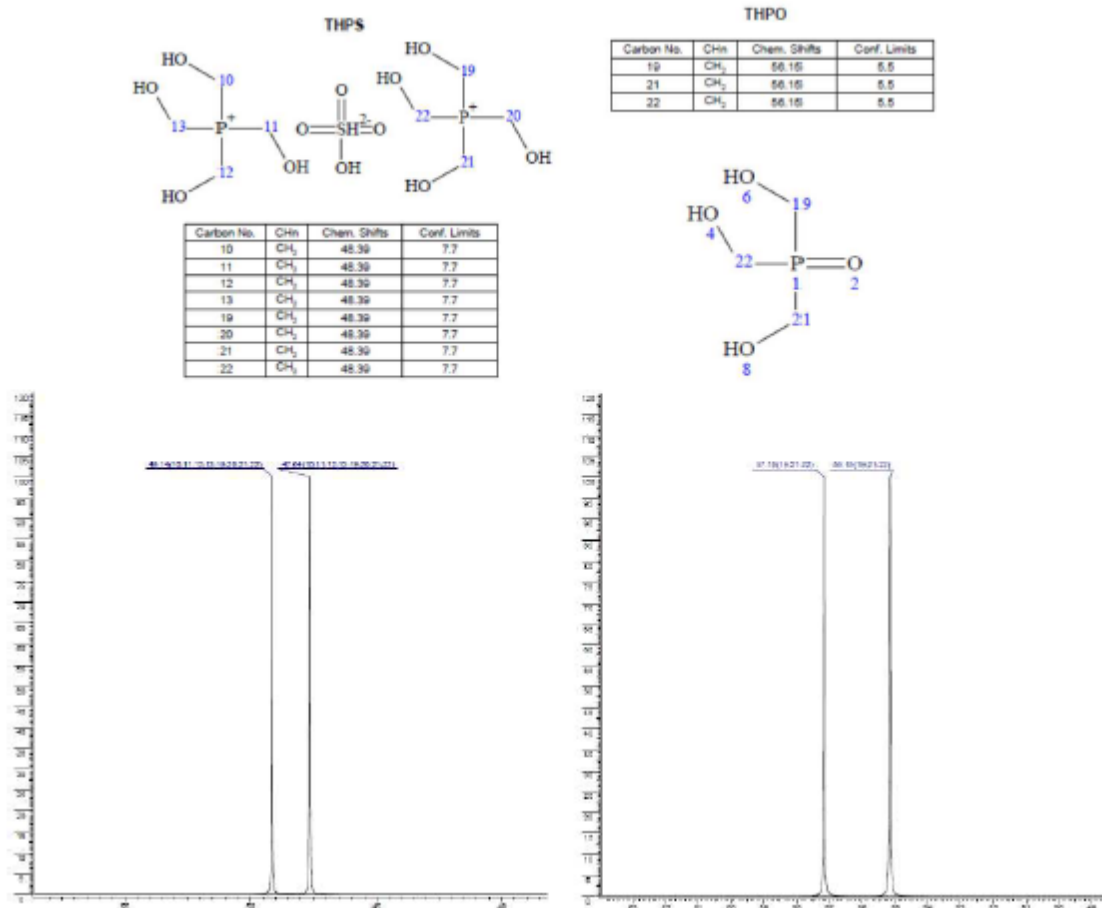


Figura 2: Espectros de RMN de <sup>13</sup>C simulados para o THPS (esquerda) e THPO (direita).

Para a quantificação de THPS, usar a Equação 1:

$$P_{\text{THPS}} = \left( \frac{I_{\text{THPS}}}{I_{\text{D}}} \right) \times \left( \frac{N_{\text{D}}}{N_{\text{THPS}}} \right) \times \left( \frac{M_{\text{THPS}}}{M_{\text{D}}} \right) \times \left( \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{A}}} \right) \times P_{\text{D}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:


$P_{\text{THPS}}$  e  $P_{\text{D}}$  = teor de THPS existente na amostra e pureza do p-dioxano (padrão interno para quantificação);  
 $I_{\text{THPS}}$  e  $I_{\text{D}}$  = intensidade dos sinais de ressonância do THPS (somar as áreas dos sinais a aproximadamente 48 e 49 ppm) e do p-dioxano (aproximadamente 66 ppm);

$N_{\text{THPS}}$  e  $N_{\text{D}}$  = número de núcleos referentes aos sinais de ressonância do THPS (8) e do p-dioxano (4);

$M_{\text{THPS}}$  e  $M_{\text{D}}$  = massa molecular do THPS (406 g.mol<sup>-1</sup>) e do p-dioxano (88 g.mol<sup>-1</sup>);

$m_{\text{A}}$  e  $m_{\text{D}}$  = massa da amostra e de p-dioxano usada na análise.

O % pTHPS permitirá dizer se o THPS está presente em teores iguais ou superiores a 75 % m/m em água, o que indicará um produto dentro de especificação para aceitação por parte da Petrobras.

	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>	Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-005</b>	REV. <b>F</b>
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>	FOLHA: <b>8 de 8</b>	
	TÍTULO: <b>BIOCIDA PARA ÁGUA DE INJEÇÃO À BASE DE THPS 75%</b>	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPIQ	
		<b>PÚBLICO</b>	

Para quantificação de THPO, usar a Equação 2:

$$P_{\text{THPO}} = \left( \frac{I_{\text{THPO}}}{I_{\text{D}}} \right) \times \left( \frac{N_{\text{D}}}{N_{\text{THPO}}} \right) \times \left( \frac{M_{\text{THPO}}}{M_{\text{D}}} \right) \times \left( \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{A}}} \right) \times P_{\text{D}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$P_{\text{THPO}}$  e  $P_{\text{D}}$  = teor de THPO existente na amostra e pureza do p-dioxano (padrão interno para quantificação);

$I_{\text{THPO}}$  e  $I_{\text{D}}$  = intensidade dos sinais de ressonância do THPO (somar as áreas dos sinais a aproximadamente 55 e 57 ppm) e do p-dioxano (aproximadamente 66 ppm);

$N_{\text{THPO}}$  e  $N_{\text{D}}$  = número de núcleos referentes aos sinais de ressonância do THPO (3) e do p-dioxano (4);

$M_{\text{THPO}}$  e  $M_{\text{D}}$  = massa molecular do THPO (140 g.mol<sup>-1</sup>) e do p-dioxano (88 g.mol<sup>-1</sup>);

$m_{\text{A}}$  e  $m_{\text{D}}$  = massa da amostra e de p-dioxano usada na análise.

O %  $P_{\text{THPO}}$  permitirá dizer se o THPO está presente em teores iguais ou superiores a 1 % m/m em água, o que indicará um produto fora de especificação para aceitação por parte da Petrobras.

Deve ser apresentado laudo de quantificação de THPS e THPO por Ressonância Magnética Nuclear, incluindo espectros de carbono-13 contendo: massa de amostra, massa de padrão de quantificação, pureza do padrão de quantificação, integração dos sinais usados na quantificação (valores das integrais normalizados para 1000) e parâmetros de aquisição do(s) espectro(s) (intervalo entre pulsos usado e sequência de pulsos usada).