

[illegible]

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 2 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	PÚBLICO

1. ESCOPO

Esta especificação técnica fixa as características exigíveis para a aceitação de **INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA PARA RESERVATÓRIO**, à base de ácido poliamino poliéter metileno fosfônico parcialmente neutralizado (Papemp.PN) em solução aquosa, usado nas operações de *squeeze*.

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

Esta especificação contém requisitos técnicos e práticas recomendadas.

2. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

ABNT NBR 5764	Produtos químicos industriais líquidos de uma só fase — Amostragem;
ABNT NBR 7500	Identificação para o Transporte Terrestre, Manuseio, Movimentação e Armazenamento de Produtos;
ABNT NBR 7503	Transporte terrestre de produtos perigosos - Ficha de emergência — Requisitos mínimos;
ABNT NBR 14725	Produtos químicos - Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente - Aspectos gerais do Sistema Globalmente Harmonizado (GHS), classificação, FDS e rotulagem de produtos químicos;
ABNT NBR 15308	Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com misídeos (<i>Crustacea</i>);
ABNT NBR 15350	Ecotoxicologia aquática — 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;
ABNT NBR 7353	Soluções aquosas - Determinação do pH com eletrodos de vidro;
ASTM D1293	<i>Standard Test Methods for pH of Water;</i>
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 D4327	<i>Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography;</i>
ASTM D4691	<i>Standard Practice for Measuring Elements in Water by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry;</i>
ASTM D512	<i>Standard Test Methods for Chloride Ion In Water;</i>
ASTM E70	<i>Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode;</i>
ISO 3696	<i>Water for Analytical Laboratory Use - Specification and Test Methods;</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>

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 3 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

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

3. CONDIÇÕES GERAIS

3.1. Documentos

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

- Ficha com Dados de Segurança (FDS), em português, em acordo com a Norma ABNT NBR 14725;
- Ficha de Emergência (FE), em português, em acordo com a Norma ABNT NBR 7503 ou declaração atestando que o produto químico é classificado como não perigoso;
- 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;
- 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 de teste e mais uma de 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);
- 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 FDS do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16 da FDS;
- Laudo de potencial de bioacumulação em português utilizando metodologias de avaliação experimental ou de cálculo do coeficiente de partição *n*-octanol/água usando metodologias da OECD 107, OECD 117 e OECD 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 FDS do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16 da FDS.

A apresentação dos laudos referentes aos itens d), e) e f) não exige a necessidade de fornecer as informações demandadas nos itens da Seção 12 da FDS, incluindo todos os resultados disponíveis de ensaios de ecotoxicidade, biodegradabilidade e potencial de bioacumulação, realizados com outras metodologias de avaliação.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 4 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

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

- g. Ficha com Dados de Segurança (FDS), 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.

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: **INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN**;
- 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 m³), 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.

	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 5 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	
		PÚBLICO	

4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

ENSAIO	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE
Aspecto	Visual	Líquido, homogêneo, sem material em suspensão, depósitos ou sobrenadantes.	-
Cor	Visual	Anotar ^(a) ^(b)	-
Densidade (20 °C / 4 °C)	ASTM D4052	1,23 – 1,34	-
pH ^(c)	ABNT NBR 7353 ASTM D1293 ASTM E70	4,0 – 5,0	-
Teor de Fosfato (PO ₄ ³⁻)	ASTM D4327	1,0 máximo	% massa
Teor de Cloreto	ASTM D4327 ASTM D512 (Method B)	Anotar ^(a)	mg/L
Teor de Ferro	ASTM D1976 ASTM D4691	25 máximo	mg/L
Teor de matéria ativa (<i>C_{Papemp}</i>)	Anexo A	600 mínimo	mmol/L
Teor de Fósforo Total	ASTM D1976	<i>C_P</i> mínimo ^(d)	g/L

^(a) Onde constar “Anotar”, o fornecedor deverá informar o valor por ocasião da aprovação e/ou contratação do fornecimento do produto. Este valor será utilizado como referência para aquisições futuras.

^(b) O fornecedor deverá indicar a faixa de variação. Esta faixa será utilizada como referência para aquisições futuras.

^(c) O pH deverá ser determinado a 25 °C em uma solução do produto na fração de volume de 1 % em água grau 2 ou de qualidade superior, segundo a Norma ISO 3696.

^(d) Calcular o teor de fósforo total mínimo para verificação da qualidade de acordo com a Equação 1.

$$C_P = 4 \times C_{Papemp} \times 30,974 \times 10^{-3}$$

Equação 1

onde:

C_P é a concentração mínima de fósforo em gramas por litro (g/L);

C_{Papemp} é a concentração de Papemp em milimol por litro (mmol/L);

30,974 é a massa atômica do fósforo.

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.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 6 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

6. REQUISITOS DO CERTIFICADO DE ANÁLISE DO PRODUTO FORNECIDO

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

- a) Nome do fornecedor;
- b) Número do certificado;
- c) Função: **INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAEMP.PN;**
- 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.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 7 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	PÚBLICO

ANEXO A

Método por espectroscopia de ressonância magnética nuclear para determinação do teor de PAPEMP em amostras de inibidores de incrustação (IC) – análise por RMN de ^{13}C ou ^{31}P

A.1. Materiais e aparelhagem

- A.1.1. Óxido de deutério (D_2O , 99,8 % D ou superior) para espectroscopia de RMN;
 - A.1.2. 1,3,5-trioxano com pureza mínima de 99 %, se for analisar a amostra por RMN de ^{13}C , ou hexametiltriamida fosfórica com pureza mínima de 98 %, se for analisar a amostra por RMN de ^{31}P ;
 - A.1.3. Balança analítica com resolução de pelo menos 0,001 g;
 - A.1.4. Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) de 4,70 Tesla de campo magnético ou superior;
 - A.1.5. Tubos para análises por RMN de 10 mm de diâmetro externo;
- NOTA: É possível usar tubos e sonda de 5 mm de diâmetro externo. Nesse caso, será necessário dividir por quatro o volume de amostra, o volume de D_2O e a massa de 1,3,5-trioxano ou hexametiltriamida fosfórica usados em A.2.1. ou A.2.2.
- A.1.6. Pipetas capazes de medir volumes entre 0,5 e 2,0 mL.

A.2. Procedimento experimental

- A.2.1. Se for analisar por RMN de ^{13}C , pesar 1,5 mL da amostra de inibidor de incrustação no tubo de RMN (A.1.5) e anotar a massa. Em seguida, adicionar 1,0 mL de D_2O (A.1.1) e aproximadamente 40 mg de padrão interno de quantificação 1,3,5-trioxano (A.1.2) e anotar a massa de 1,3,5-trioxano adicionada;
- A.2.2. Se for analisar por RMN de ^{31}P , pesar 1,5 mL da amostra de inibidor de incrustação no tubo de RMN (A.1.5) e anotar a massa. Em seguida, adicionar 1,0 mL de D_2O (A.1.1) e aproximadamente 40 mg de padrão interno de quantificação hexametiltriamida fosfórica (A.1.2) e anotar a massa de hexametiltriamida fosfórica adicionada;
- A.2.3. Homogeneizar a solução A.2.1 ou A.2.2 no tubo de RMN. Para tal, pode-se introduzir o tubo no magneto e girar entre 12 e 20 Hz por 5 minutos a temperatura entre 32 e 50 °C;
- A.2.4. Adquirir o espectro de RMN de ^{13}C ou ^{31}P , seguindo as condições descritas na Tabela A.1. Durante a aquisição do espectro não é preciso girar o tubo dentro do magneto. O espectro de RMN de ^{13}C deve ser referenciado em 94,0 ppm a partir do sinal do 1,3,5-trioxano e deve possuir o perfil mostrado na Figura A.1. O espectro de RMN de ^{31}P deve ser referenciado em 30,4 ppm a partir do sinal da hexametiltriamida fosfórica e deve possuir o perfil mostrado na Figura A.2, com o sinal entre 7,6 e 8,2 ppm do Papemp.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 8 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Tabela A.1. - Condições experimentais da análise de RMN de ^{13}C e de ^{31}P .

PARÂMETRO	RMN ^{13}C	RMN ^{31}P
Temperatura de aquisição	32 a 50 °C	32 a 50 °C
Frequência	Frequência de ressonância do ^{13}C no campo magnético usado	Frequência de ressonância do ^{31}P no campo magnético usado
Janela espectral	-20 a +210 ppm	-35 a +55 ppm
Tempo de aquisição	1,1 s	1,0 s
Pulso	90°	90°
Intervalo entre pulsos	45,0 s	45,0 s
Núcleo desacoplado	^1H	^1H
Número de transientes	512	64
Modo do desacoplador	NNY - ligado só na aquisição	NNY - ligado só na aquisição
Processamento	Line broadening: 5,0 Hz Number of points in the frequency domain: 32 K ou 64 K	Line broadening: 1,0 Hz Number of points in the frequency domain: 32 K ou 64 K

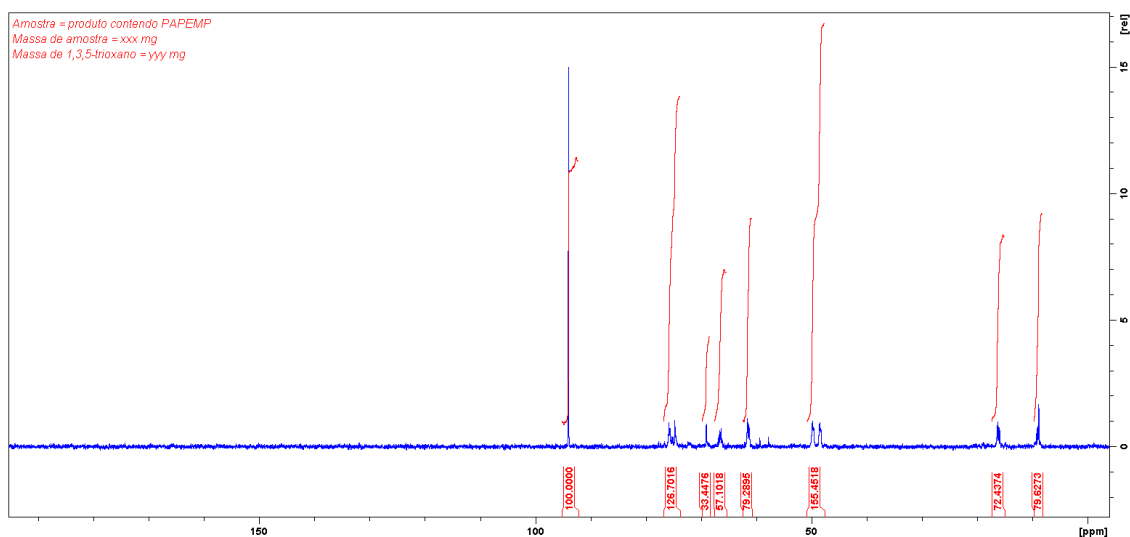


Figura A.1. Espectro de RMN ^{13}C da solução de inibidor de incrustação contendo o Papemp (sinais entre 80,0 e 5,0 ppm) e o padrão 1,3,5-trioxano (sinal em 94,0 ppm).

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 9 de 10
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO

Amostra = produto contendo PAPEMP
Massa de amostra = xxx mg
Massa de hexametiltiamida fosfórica = yyy mg

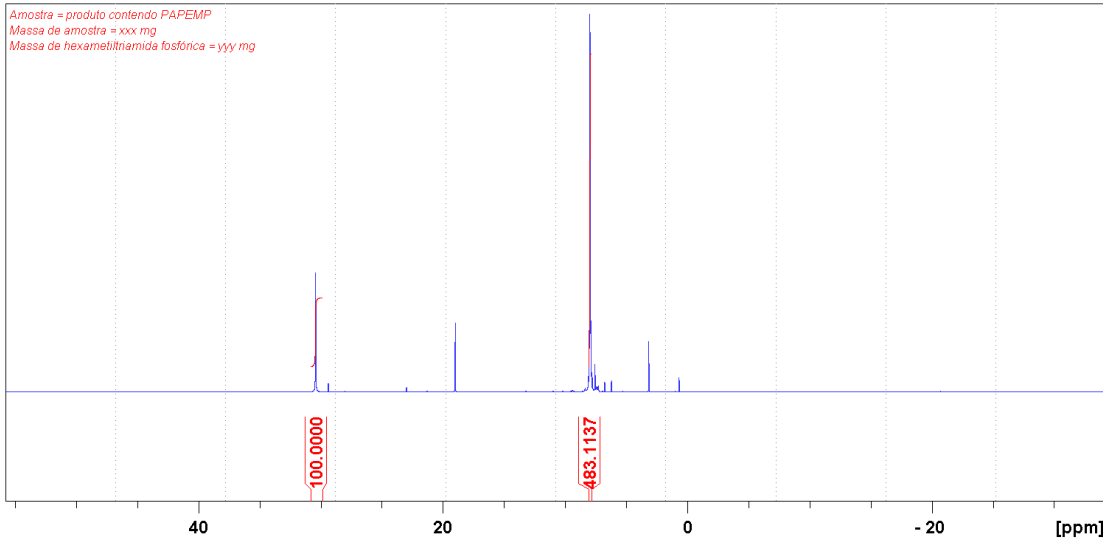


Figura A.2. Espectro de RMN ³¹P da solução de inibidor de incrustação contendo o Papemp (sinal entre 7,6 e 8,2 ppm) e o padrão hexametiltiamida fosfórica (sinal em 30,4 ppm).

A.3. Determinação do teor de Papemp em amostras de inibidores de incrustação

A.3.1. Calcular o teor de Papemp, seguindo a equação A.1 ou A.2, de acordo com o a técnica utilizada na aquisição dos espectros (RMN de ¹³C ou RMN de ³¹P, respectivamente).

$$C_{Papemp} = \frac{I_{Papemp}}{I_{Tri}} \times \frac{3}{4} \times \frac{P_{Tri} \times m_{Tri}}{m_A} \times \frac{m.e_A}{90,08} \times 10^6$$

Equação A.1

onde:

C_{Papemp} é a concentração de Papemp em milimol por litro (mmol/L);

I_{Papemp} é a intensidade do sinal de ressonância do Papemp entre 47 e 53 ppm, referente aos 4 grupos CH₂ vizinhos aos átomos de fósforo presentes na estrutura;

I_{Tri} é a intensidade do sinal de ressonância do 1,3,5-trioxano em 94,0 ppm;

P_{Tri} é a pureza do 1,3,5-trioxano em fração de massa;

m_{Tri} é a massa do 1,3,5-trioxano em gramas (g);

m_A é a massa da amostra de inibidor de incrustação;

$m.e_A$ é a massa específica da amostra de inibidor de incrustação em gramas por mililitros (g/mL);

$3/4$ é a razão entre o número de núcleos referentes ao sinal de ressonância do 1,3,5-trioxano e do Papemp;

$90,08$ é a massa molecular do 1,3,5-trioxano.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-134	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 10 de 10	
	TÍTULO: INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO À BASE DE PAPEMP.PN PARA APLICAÇÃO EM RESERVATÓRIO (SQUEEZE)	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

$$C_{Papemp} = \frac{I_{Papemp}}{I_{Hexa}} \times \frac{1}{4} \times \frac{P_{Hexa} \times m_{Hexa}}{m_A} \times \frac{m.e_A}{179,19} \times 10^6$$

Equação A.2

onde:

C_{Papemp} é a concentração de Papemp em milimol por litro (mmol/L);

I_{Papemp} é a intensidade do sinal de ressonância do Papemp entre 7,6 e 8,2 ppm, referente aos 4 átomos de fósforo presentes na estrutura;

I_{Hexa} é a intensidade do sinal de ressonância da hexametiltriamida fosfórica em 30,4 ppm;

P_{Hexa} é a pureza da hexametiltriamida fosfórica em fração de massa;

m_{Hexa} é a massa da hexametiltriamida fosfórica;

m_A é a massa da amostra de inibidor de incrustação;

$m.e_A$ é a massa específica da amostra de inibidor de incrustação em gramas por mililitros (g/mL);

$1/4$ é a razão entre o número de núcleos referentes ao sinal de ressonância da hexametiltriamida fosfórica e do Papemp;

$179,19$ é a massa molecular da hexametiltriamida fosfórica.

A.3.2. Reportar a concentração de Papemp na amostra do produto comercial em mmol/L como um número inteiro.