ÍNDICE DE REVISÕES

REV.	DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS
0	Revisão Original.
A	Revisada a redação dos itens 1.1, 3.3, 3.4 e 4. Substituído o Anexo 1 pelo item 7.
B	Alterada a redação do item 4, em suas observações (*).
C	Alterada a redação do item 4, em suas observações (*).
D	Alterada a redação do item 4.
E	Detalhamento dos ensaios de ecotoxicidade. Alteração da norma do teste de densidade. Correção da descrição da função nos itens 3.4 e 7.
F	Revisão da faixa de cor, pH, densidade e tipo de glicol no item 4. Revisão geral do item 3. Exclusão do item amostragem. Revisão do item 6. Inclusão do anexo 1.
G	Atualização do formulário da ET segundo norma PETROBRAS N-0381 rev. M. Revisão do item 3.1: removido Boletim Técnico, removido Laboratório Independente, ajuste no texto do Laudo de Biodegradabilidade e da ordem alfabética. Revisão do anexo A - análise de RMN de ^{13}C.
H	Revisão do item 3.1, com a inclusão do termo FDS (Ficha de Dados de Segurança), conforme norma NBR 14725, publicada em 3 de julho de 2023, que estabelece diretrizes para substituição da antiga FISPQ pela FDS. Revisão no item 2 do título da norma NBR 7503 e a inclusão no item 3.1 da declaração atestando que o produto químico é classificado como não perigoso, dispensando a emissão da FE para transporte terrestre. Revisão do item 3.2 com inclusão de requisitos suplementares para embalagens.
J	Revisão do item 4., com a inclusão dos requisitos sobre classificação de inflamabilidade.

	REV. 0	REV. F	REV. G	REV. H	REV. J	REV. E
DATA	03/10/2010	01/08/2019	17/02/2023	05/06/2024	06/11/2024	08/06/2018
EXECUÇÃO	Ary Buzatto	EK6A	BE3W	M3OO	M3OO	B97J
VERIFICAÇÃO	Juliana Bertelli	B97J	EK6A	BE3W	BE3W	EK6A
APROVAÇÃO	Giovani Nunes	CLJ1	CJCL	EK6A	EK6A	CLJ1

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.

PÚBLICA

1. ESCOPO

Esta especificação técnica fixa as características exigíveis para a aceitação de 2,2-DIBROMO-2-NITRILOPROPIONAMIDA (DBNPA), número CAS 10222-01-2, na concentração de 20 % em solução de polietilenoglicol 300 (PEG-300), número CAS 25322-68-3 e água usado como biocida, nas unidades de remoção de sulfato, 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. 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 (*Crustacea*);
ABNT NBR 15350	Ecotoxicologia aquática — Toxicidade crônica de curta duração — Método de ensaio com ouriço-do-mar (*Echinodermata*: *Echinoidea*);
ABNT NBR 15469	Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras;
ASTM D4052	*Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter;*
ASTM E70	*Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode;*
ASTM D1544	*Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale);*
ASTM D6166	*Standard Test Method for Color of Pine Chemicals and Related Products (Instrumental Determination of Gardner Color);*
NFPA 30	*National Fire Protection Association (NFPA) - Flammable and Combustible Liquids Code;*
OECD 107	OECD *Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method;*
OECD 117	OECD *Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water), HPLC Method;*
OECD 123	OECD *Guidelines for the Testing of Chemicals. Partition Coefficient (1-Octanol/Water): Slow-Stirring Method;*
OECD 306	OECD *Guidelines for the Testing of Chemicals. Biodegradability in Seawater.*

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:

a. Ficha com Dados de Segurança (FDS), em português, em acordo com a Norma ABNT NBR 14725;

b. 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;

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;

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 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);

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 FDS do produto, com as metodologias aplicadas devidamente declaradas neste item e referenciadas na Seção 16 da FDS;

f. 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 exime 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.

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.

As embalagens devem possuir acessórios, nos casos aplicáveis, que garantam sua integridade no transporte e armazenamento de fórmulas ativas, permitindo a passagem de gases com equalização da pressão para evitar riscos de inchamento e/ou colapso.

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 PARA UNIDADES DE REMOÇÃO DE SULFATO À BASE DE DBNPA;
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^3), 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.

4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

ENSAIO	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE
Aspecto	Visual	Líquido, homogêneo, sem material em suspensão, depósitos ou sobrenadantes.	-
Cor	ASTM D1544 ASTM D6166	10 máximo	-
Densidade (20 °C / 4 °C)	ASTM D4052	1,25 ± 0,04	-
pH (20 °C)	ASTM E70	1,5 a 3,0	-
Tipo de glicol	-	PEG-300	-
Teor de DBNPA[(a)]	Espectrometria de RMN de ^{13}C - Vide Anexo A	20,0 mínimo	% massa
Teor de glicol[(a)]		45,0 mínimo	% massa
Classificação do produto quanto a inflamabilidade	NFPA 30	Não ignitável	-

[(a)] Ensaio obrigatório para qualificação e opcional para certificado de análise.

O produto não deve conter nenhuma das substâncias a seguir em sua formulação: metanol, organo-halogenados, acroleína e cromato.

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 fornecedor;
b) Número do certificado;
c) Função: BIOCIDA PARA UNIDADES DE REMOÇÃO DE SULFATO À BASE DE DBNPA;
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.

Anexo A

Identificação e Quantificação do Material Ativo da Amostra Comercial de Biocida à Base de DBPNA por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C)

A.1. Procedimento Experimental

A.1.1. Colocar aproximadamente 2,5 mL da amostra do biocida comercial (anotando-se a massa), sem diluição, em um tubo de RMN de 10 mm o.d.;

A.1.2. Adicionar ao tubo já contendo a amostra, aproximadamente 150 µL de p-dioxano p.a. (min. 99% de pureza), anotando-se a massa, e homogeneizar;

A.1.3. Após a homogeneização da amostra com o p-dioxano, introduzir no interior deste tubo um capilar de vidro contendo DMSO_d_6 (dimetilsulfóxido deuterado). O solvente deuterado é introduzido no interior do tubo de RMN para garantir a trancagem ("lock") da freqüência durante a aquisição do espectro;

A.1.4. O espectro de RMN de ^{13}C deve ser adquirido nas seguintes condições experimentais:

- Equipamento: Espectrômetro de RMN de campo magnético de no mínimo 4,7T
- Núcleo observado: ^{13}C
- Núcleo desacoplado: ^{1}H
- Modo do desacoplador: NNY ("Inverted gated")
- Janela espectral: 24,5 kHz
- Tempo de aquisição: 1,3 s
- Pulso de rf: 90º
- Intervalo entre pulsos: 45 s
- Número de transientes/scans: 1024

A.2. Assinalamento do espectro de RMN de ^{13}C da amostra de biocida

O espectro da Figura A.1 mostra o assinalamento dos três sinais característicos do DBNPA a aproximadamente 162ppm (30); 112ppm (33) e a 23ppm (32) na proporção 1:1:1. Além dos sinais indicados acima os três sinais a 73ppm (23 e 17); 71ppm (8, 9, 11, 12, 14, 15, 20, 21, 23 e 24) e 62ppm (18 e 27) na proporção 1:5:1, estão indicando a presença do composto polietilenoglicol 300 (PEG-300). O sinal a aproximadamente 67ppm são dos 4 carbonos (2, 3, 5 e 6) do padrão interno utilizado para quantificação do espectro (p-dioxano) e o hepteto centrado a 39,5ppm é devido ao solvente utilizado para trancagem da frequência (DMSO-d_6).

A.3. Cálculo do percentual mássico do DBNPA

$$P_{DBNPA} = \frac{I_{DBNPA}}{I_D} \times \frac{N_D}{N_{DBNPA}} \times \frac{M_{DBNPA}}{M_D} \times \frac{m_D}{m_A} \times P_D \qquad \text{Equação A.1}$$

Onde:

P_{DBNPA} = teor (%mássico) do DBNPA existente nas amostras analisadas;
P_D= teor (%mássico) do p-dioxano (padrão interno);

I_{DBNPA} = intensidade do sinal de ressonância tomado como referência para o DBNPA (média dos sinais de ~112ppm e ~162ppm) na amostra;

I_D = intensidade do sinal de ressonância tomado como referência para o p-dioxano (~67ppm);

N_{DBNPA} = número de núcleos referentes ao sinal de ressonância tomado como referência para o DBNPA;
N_D = número de núcleos referentes ao sinal de ressonância tomado como referência para o p-dioxano;

N_{DBNPA} = 1 e N_D = 4.

M_{DBNPA} = massa molecular DBNPA existente na amostra (241,87 $g.mol^{-1}$);
M_D = massa molecular do p-dioxano (88,11 $g.mol^{-1}$).

m_A = massa da amostra usada na análise;
m_D = massa de p-dioxano usada na análise.

A.4. Cálculo do percentual mássico do glicol

$$P_{glicol} = \frac{I_{glicol}}{I_D} \times \frac{N_D}{N_{glicol}} \times \frac{M_{glicol}}{M_D} \times \frac{m_D}{m_A} \times P_D \qquad \text{Equação A.2}$$

Onde:

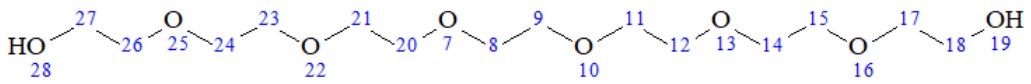
P_{glicol} = teor (%mássico) do glicol (PEG-300) existente nas amostras analisadas;
P_D = teor (%mássico) do p-dioxano (padrão interno);

I_{glicol}= intensidade do sinal de ressonância tomado como referência para o glicol (PEG-300) na amostra (~73 e 62ppm);
I_D = intensidade do sinal de ressonância tomado como referência para o p-dioxano (~67ppm);

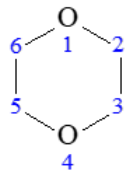
N_{glicol} = número de núcleos referentes ao sinal de ressonância tomados como referência para o glicol (PEG-300) (4);
N_D = número de núcleos referentes ao sinal de ressonância tomado como referência para o p-dioxano (4);

M_{glicol} = massa molecular de glicol (PEG-300) existente na amostra (326,38 $g.mol^{-1}$);
M_D = massa molecular de dioxano (88,11 $g.mol^{-1}$);

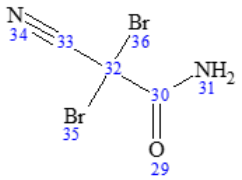
m_A = massa da amostra;
m_D = massa p-dioxano.



MM = 326,38
Glicol constituinte do PEG-300



1,4-dioxano
(padrão interno)
MM = 88,11



DBNPA
(biocida)
MM = 241,87

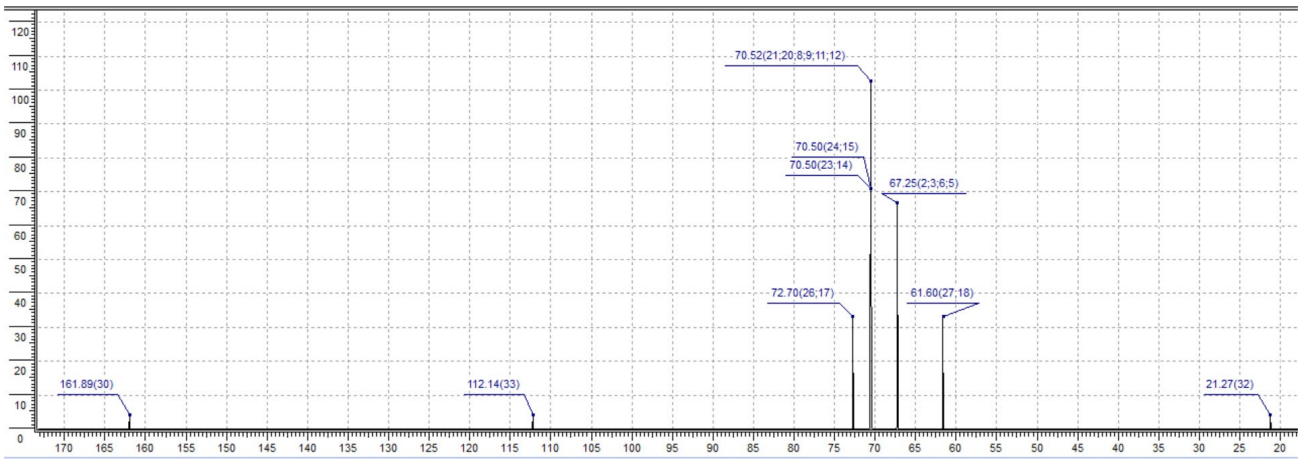


Figura A.1. Espectro de RMN de ^{13}C (9,40 Tesla), simulado no programa ACDLabs 2018, para a mistura: glicol constituinte do PEG-300; 1,4-dioxano e DBNPA.