

EVALUACIÓN DE UN NUEVO BIOCIDA

Andrea Moneta, Catalina Dazeo, Ana Angulo Sotelo

moneta@giegroup.net , cdazeo@giegroup.net, angulosotelo@giegroup.net

GIE Group

RESUMEN

La implementación de biocidas para el control del desarrollo microbiológico es una práctica extendida en diversos sectores industriales. En particular, en la industria de Oil & Gas, su uso es habitual en sistemas donde las condiciones favorecen el crecimiento bacteriano, lo cual puede dar lugar a procesos de corrosión influenciada microbiológicamente (MIC, por sus siglas en inglés), especialmente en aquellos casos donde ya se ha evidenciado este tipo de fenómeno corrosivo.

La selección de un biocida parte de un análisis preliminar para determinar el tipo más adecuado según las condiciones del sistema. En este sector, predominan biocidas no oxidantes, siendo los más comunes los de tipo aminas cuaternarias, filmicos, THPS o glutaraldehído.

Una vez definido el tipo de biocida, el siguiente paso es seleccionar un producto comercial específico, considerando que distintos productos pueden presentar eficiencias variables según el sistema en el que se apliquen y la colonia bacteriana objetivo. La normativa recomienda el uso de ensayos de kill-test en laboratorio como una buena práctica para estimar dosis iniciales de campo y comparar alternativas comerciales.

Bajo estas premisas, la norma NACE TM0194⁽¹⁾ describe de forma general los pasos para realizar un kill-test en fase planctónica, y plantea diferencias clave respecto a la evaluación sobre colonias sésiles. Sin embargo, la implementación práctica de un estudio completo conlleva numerosos desafíos y requiere el diseño de un procedimiento adaptado a cada caso.

En este trabajo se expone el procedimiento desarrollado para evaluar un biocida comercial orientado al control de bacterias sésiles tipo ABP y SRB, así como los principales desafíos enfrentados durante su definición e implementación. El estudio se estructuró en dos fases. La primera consistió en la determinación de la eficiencia del producto y su concentración óptima mediante ensayos de kill-test sobre bacterias sésiles. Esta fase contempló tres etapas fundamentales: la activación del inóculo bacteriano, la preparación de reactores y formación de biopelícula, y finalmente la ejecución del kill-test con un tiempo de contacto definido, siguiendo los lineamientos de la TM0194 adaptada para la matanza de colonias sésiles.

La segunda fase consistió en la evaluación de propiedades físico-químicas del biocida: solubilidad, estabilidad térmica, tendencia a emulsión, tendencia al espumado y compatibilidad con el inhibidor de corrosión utilizado en el sistema objetivo. Para esta etapa, se adaptaron los lineamientos de la norma ASTM G170 “Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory”⁽²⁾.

Este proyecto surgió frente a la necesidad de cambiar el producto utilizado en un yacimiento convencional, debido a su discontinuidad comercial. Se realizó un acompañamiento técnico al operador en la evaluación de un nuevo biocida, tanto en la etapa de laboratorio como en su posterior implementación en campo, con resultado exitoso.

INTRODUCCIÓN

La corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) es un mecanismo de deterioro asociado a la presencia y actividad metabólica de microorganismos, así como a los subproductos generados durante su desarrollo. En la industria del Oil & Gas, este fenómeno se manifiesta principalmente en sistemas donde existen condiciones favorables para el crecimiento microbiano, tales como disponibilidad de agua, nutrientes, temperaturas moderadas y zonas de bajo régimen de flujo.

Los microorganismos presentes en estos sistemas pueden encontrarse en estado planctónico, flotando libremente en el fluido, o en estado sésil, adheridos a las superficies metálicas y organizados en estructuras complejas conocidas como biopelículas. Si bien la detección de bacterias planctónicas resulta un indicador de actividad biológica, son las colonias sésiles las que revisten mayor criticidad desde el punto de vista de la integridad de los activos, dado que generan microambientes altamente agresivos capaces de acelerar procesos de corrosión localizada.

Ante la confirmación de susceptibilidad del sistema al desarrollo de MIC, una de las principales estrategias de mitigación es la aplicación de biocidas, definidos como sustancias químicas destinadas a inactivar o eliminar microorganismos. En la industria del Oil & Gas se emplean mayoritariamente biocidas no oxidantes, entre los que se destacan los compuestos organosulfurados, aldehídos, sales de fosfonio cuaternario (THPS) y sales de amonio cuaternario.

La correcta selección de un biocida no solo depende de su espectro de acción microbiológica, sino también de su compatibilidad con el fluido de proceso, otros tratamientos químicos y los materiales del sistema, así como de su capacidad para alcanzar la superficie metálica y penetrar la biopelícula. En este sentido, resulta fundamental evaluar la eficiencia del producto frente a la colonia bacteriana específica presente en el sistema, considerando que las biopelículas suelen estar conformadas por consorcios microbianos con distinta sensibilidad a los tratamientos químicos.

Las normativas técnicas recomiendan la realización de ensayos de matanza (kill-test) tanto sobre poblaciones planctónicas como sésiles. No obstante, dado que son estas últimas las responsables directas del daño por MIC, se vuelve necesario profundizar en metodologías que permitan evaluar la eficiencia del biocida bajo condiciones representativas del estado sésil. Si bien la norma NACE TM0194 menciona la posibilidad de utilizar cupones con biopelículas para este fin, no desarrolla un procedimiento detallado para su implementación.

En este contexto, el presente trabajo describe el procedimiento desarrollado para la evaluación de un biocida comercial orientado al control de bacterias sésiles productoras de ácido (APB) y sulfato reductoras (SRB), así como los principales desafíos técnicos asociados a su definición, ejecución y validación, en el marco de un caso real de reemplazo de producto en un yacimiento convencional.

DESARROLLO

Contexto del caso de estudio y enfoque general

El presente estudio se desarrolló en el marco del reemplazo de un biocida previamente utilizado en un yacimiento convencional, cuya discontinuidad comercial obligó a seleccionar un nuevo producto en un contexto operativo acotado. Si bien el biocida propuesto como reemplazo fue presentado con características similares al producto original, la criticidad asociada al control de

la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) hizo necesaria la realización de una evaluación integral previa a su implementación en campo.

El enfoque adoptado combinó ensayos de eficiencia microbiológica sobre bacterias sésiles con la evaluación de propiedades secundarias y compatibilidad química, buscando reproducir condiciones representativas del sistema real y minimizar los riesgos asociados a la aplicación del producto.

La metodología se estructuró en dos fases principales:

- Fase I, orientada a la determinación de la eficiencia del biocida y la concentración óptima mediante ensayos de kill-test sobre colonias sésiles.
- Fase II, enfocada en la evaluación de propiedades físico-químicas y la compatibilidad con el inhibidor de corrosión utilizado en el sistema.

Fase I: Evaluación de eficiencia mediante Sessile Kill Test

Activación del inóculo bacteriano

La primera etapa consistió en la activación de cultivos bacterianos mixtos de bacterias productoras de ácido (APB) y bacterias sulfato reductoras (SRB), representativas de la microbiología del sistema en operación.

En el caso en estudio, se utilizaron cultivos activos (viales positivos de APB y SRB) obtenidos previamente de análisis microbiológicos del sistema. Estos cultivos fueron reactivados transfiriendo alícuotas a medios frescos bajo condiciones controladas de temperatura y anaerobiosis, verificando su viabilidad mediante la obtención de nuevos viales positivos.

Esta etapa resultó crítica para asegurar que el inóculo empleado presentara actividad metabólica suficiente y reproducible, minimizando la variabilidad asociada a cultivos debilitados o no representativos.

Como ejemplo de la relevancia de esta fase, puede mencionarse otro caso de estudio en el cual no se disponía de cultivos activos viables. En dicha situación fue necesario generar nuevos cultivos a partir de muestras frescas de agua del sistema. Sin embargo, debido a las características del mismo —un tanque de grandes dimensiones—, las muestras obtenidas desde el punto de muestreo no contenían concentración suficiente de bacterias SRB para obtener resultados positivos.

Ante la imposibilidad de activar las bacterias y, por lo tanto, de formar biopelículas viables para el ensayo, se implementó una técnica alternativa de muestreo que permitió coleccionar agua con sedimentos del fondo del tanque, inaccesibles desde el punto habitual. A partir de estas muestras fue posible obtener cultivos positivos tanto de APB como de SRB, evidenciando la importancia de una estrategia de muestreo adecuada en la representatividad microbiológica del estudio. En la Figura 1 se muestra la diferencia en las características del agua según el punto desde donde se la obtuvo, mientras que en la Figura 2 los cultivos bacterianos inoculados con cada una de las

muestras. Esta diferencia remarca la importancia de conocer el sistema objetivo y la capacidad de obtener muestras representativas de la zona de mayor criticidad.



Figura 1. Fotografía de las muestras colectadas. Izquierda: de punto Tomamuestra. Derecha: de fondo de tanque.

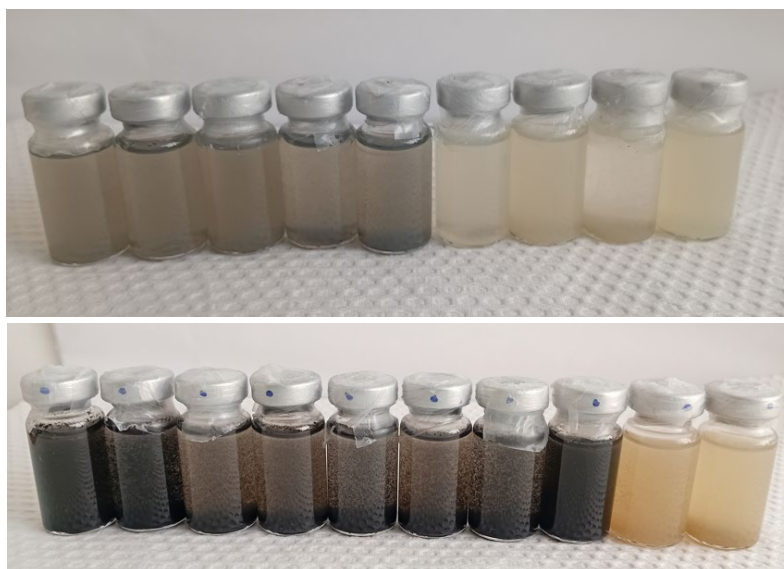


Figura 2. Fotografía de cultivos a partir de las muestras colectadas. Arriba: de punto Tomamuestra. Abajo: de fondo de tanque.

Preparación de reactores y formación de biopelícula

Una vez activado el inóculo, se procedió a la preparación de los reactores destinados a la formación de biopelículas. Se utilizaron cupones metálicos previamente acondicionados, los cuales fueron expuestos a medios de cultivo específicos (Postgate B y agua sintética o agua de proceso), seleccionados con el objetivo de representar distintas condiciones del sistema.

En el caso particular analizado, fue necesario preparar un agua sintética con características similares al agua de proceso, dado que el sistema real se encontraba impactado con el biocida a reemplazar. El uso directo de dicha agua hubiera introducido una distorsión en la evaluación de la eficiencia del nuevo producto, afectando la validez del ensayo. Para ello, fue necesario realizar un análisis fisicoquímico del agua de proceso para conocer las características a simular, y a partir

de ellas determinar las sales requeridas para su preparación. Adicionalmente, como el agua sintética se prepara a partir de agua destilada y sales de calidad analítica, es necesario agregar un componente orgánico para el cual se utilizó Lactato de Sodio.

Por otro lado, el uso de Postagte B representa una condición de extrema severidad, donde las bacterias disponen de exceso nutrientes adecuados para su desarrollo, permitiendo la formación de biopelículas de mayor resistencia conformadas por colonias bacterianas grandes.

En la Figura 3 se muestra el reactor de agua sintética orgánica, en el cual pueden observarse los cupones distribuidos de modo tal que todos queden sumergidos y sin entrar en contacto entre ellos o con las paredes del recipiente.



Figura 3. Reactor con agua sintética.

La formación de la biopelícula se llevó a cabo durante períodos de incubación prolongados, manteniendo condiciones estrictas de temperatura y anaerobiosis. Durante esta etapa se controlaron variables críticas como el tiempo de exposición, la estabilidad del medio y la adecuada adhesión bacteriana a la superficie metálica.

El tiempo de incubación seleccionado permitió el desarrollo de biopelículas maduras, más representativas del estado sésil presente en sistemas en operación, donde las bacterias se encuentran protegidas por una matriz extracelular que incrementa su resistencia frente a agentes

químicos. En la Figura 4 se puede observar la formación de las biopelículas sobre los cupones colocados en cada reactor, en contraste con los cupones limpios.



Figura 4. Biopelículas formadas sobre los cupones (colonias sésiles). A: Cupones limpios previo a la formación de biopelículas. B: Cupones del reactor de agua sintética. C: Cupones del reactor de Postgate B.

Ejecución del kill-test sobre colonias sésiles

Una vez completada la formación de la biopelícula, se procedió a la aplicación del biocida en distintas concentraciones, definidas en función de rangos operativos técnicamente viables para el sistema. El tiempo de contacto fue establecido considerando los tiempos de residencia esperables en campo.

Cada cupón fue retirado del reactor dentro de un ambiente anaeróbico y colocado en recipientes conteniendo solución buffer PSB. En cada recipiente se inyectó la dosis de biocida correspondiente, dejando un cupón sin tratamiento que actuó como condición de “Blanco” para contraste de resultados.

Cumplido el tiempo de exposición, los cupones fueron enjuagados y se realizó el muestreo de las colonias remanentes mediante hisopado controlado. Posteriormente, se efectuaron diluciones seriadas e incubaciones específicas para la determinación de poblaciones bacterianas viables mediante la técnica probabilística del Número Más Probable (NMP). Los tiempos de incubación

se ajustaron según el grupo bacteriano evaluado, considerando la cinética de crecimiento diferencial de APB y SRB.

El criterio de eficiencia se estableció en función de la inhibición total o reducción significativa del crecimiento bacteriano respecto del blanco, permitiendo determinar la concentración mínima efectiva bajo las condiciones ensayadas.

Adicionalmente, se realizaron observaciones visuales y microscópicas de los cupones, detectándose en algunos casos la presencia de picaduras. Estas observaciones aportaron información complementaria sobre la agresividad del sistema y la posible relación entre actividad microbiológica y daño localizado.

En la Tabla 1 se detallan los resultados obtenidos en cuanto al conteo bacteriano de cada ensayo y la eficiencia lograda respecto del blanco. En esta tabla, el código de colores responde a alto desarrollo bacteriano (rojo), moderado desarrollo bacteriano (amarillo) y bajo desarrollo bacteriano (verde), establecido en relación a lo expresado en la publicación de NACE 31205 – 2006 ⁽³⁾ que indica “Los tratamientos biocidas que muestran una reducción hasta 10^1 o 10^2 bacterias/mL en las muestras tratadas normalmente se consideran efectivos.”.

Considerando la eficiencia lograda y la efectividad de matanza de poblaciones totales, las dosificaciones superiores a 300 ppm se posicionan como óptimas, frente a la considerada inicialmente en base a la ficha técnica y conversación con el fabricante del producto, logrando un control efectivo en el caso que simula el ambiente real (reactor de agua sintética) y un control aceptable en el caso de mayor severidad (reactor de Postgate B).

Tabla 1. Resultados del análisis de eficiencia de las dosis del biocida evaluado.

Dosis de biocida	Ensayos en reactor de Postgate B				Ensayos en reactor de Agua sintética			
	Bacterias APB Sésiles (NMP/ml)	Bacterias SRB Sésiles (NMP/ml)	Eficiencia APB (%)	Eficiencia SRB (%)	Bacterias APB Sésiles (NMP/ml)	Bacterias SRB Sésiles (NMP/ml)	Eficiencia APB (%)	Eficiencia SRB (%)
Blanco (patrón)	9.30E+04	>1.10E+07	-	-	4.30E+05	1.50E+06	-	-
100 ppm	4.30E+04	4.60E+06	54%	58%	4.30E+04	4.30E+02	90%	≈100%
200 ppm (óptima)	2.40E+04	2.40E+03	74%	≈100%	2.40E+03	2.30E+00	99%	≈100%
300 ppm	2.40E+02	9.30E+02	≈100%	≈100%	2.30E+00	4.30E+00	≈100%	≈100%
500 ppm	9.30E+01	7.10E+00	≈100%	≈100%	4.30E+00	<3.00E-01	≈100%	≈100%

Fase II: Evaluación de propiedades secundarias y compatibilidad química

Una vez determinada la aplicabilidad del biocida en el sistema objetivo, desde el punto de vista de control microbiológico, se evaluaron las propiedades secundarias del biocida, dado que estas pueden condicionar su desempeño en campo y generar efectos no deseados sobre la operación.

Se realizaron ensayos de solubilidad, estabilidad térmica, tendencia a la emulsión y tendencia al espumado, considerando distintas concentraciones del producto (blanco, dosis óptima y dosis superior), evaluando su comportamiento en el tiempo y bajo diferentes condiciones de temperatura, de acuerdo con la normativa ASTM G170-06 (2020) ⁽²⁾, que si bien está formulada para la evaluación a nivel de laboratorio de inhibidores de corrosión, la metodología de análisis

de propiedades secundarias es aplicable a otros compuestos químicos para su uso en la industria, ya que evalúa desempeños del producto que puedan limitar su uso en campo.

Asimismo, se analizó la compatibilidad y posible interacción con el inhibidor de corrosión utilizado en el sistema mediante ensayos electroquímicos de velocidad de corrosión, empleando la técnica de polarización lineal (LPR). El objetivo fue verificar que la incorporación del biocida no afectara negativamente la eficiencia del programa de inhibición existente.

Este último ensayo resultó determinante en la selección de la dosis final a implementar. Se observó que, a partir de concentraciones de biocida superiores a 500 ppm, el sistema compuesto por el agua sintética representativa, el inhibidor de corrosión en uso y el biocida presentaba un aumento en la tasa de corrosión respecto de los ensayos sin biocida o con menores concentraciones.

Este hallazgo evidenció que, si bien mayores dosis de biocida mejoraban la eficiencia de matanza microbiológica, existe para este sistema un umbral operativo a partir del cual su presencia interfiere con el desempeño del inhibidor de corrosión. En consecuencia, la definición de la dosis óptima requirió equilibrar la máxima eficiencia microbiológica con la preservación de la integridad metalúrgica del sistema.

A partir de este hallazgo y considerando los resultados del sessile kill test, se considera a la dosis de 300 ppm la mejor opción para implementar en el sistema objetivo, al demostrar una capacidad de matanza aceptable sin alcanzar dosis elevadas que puedan interferir con el desempeño del inhibidor de corrosión.

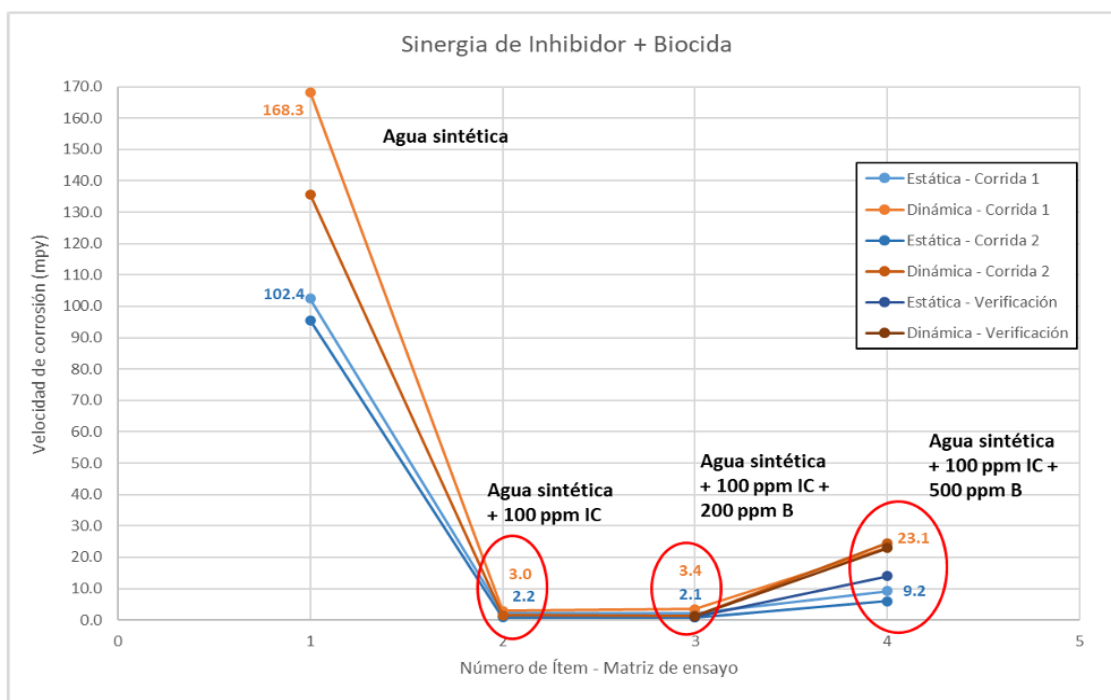


Figura 5. Curvas de sinergia del inhibidor y el biocida.

Implementación y validación en campo

Finalmente, el biocida evaluado fue implementado en campo bajo acompañamiento técnico.

Como se mencionó, el sistema se encontraba bajo los efectos del producto biocida anterior, y es por ellos que no se obtuvieron contajes positivos en los análisis bacteriológicos previos a la inyección del nuevo producto. Debido a ello no fue posible evaluar la eficiencia real.

Sin embargo, el seguimiento de efectividad consistió en un control prolongado del sistema, realizando análisis microbiológicos frecuentes desde el cambio del producto. Actualmente, transcurridos 15 meses desde el cambio de producto, no se han vuelto a detectar contajes positivos de SRB ni APB.

Por otro lado, también se repitieron los ensayos de tendencia a la espuma, emulsión y compatibilidad utilizando el agua real de producción, con su inyección normal de inhibidor de corrosión.

Estos ensayos mostraron coherencia con los resultados de laboratorio, confirmando la validez del procedimiento desarrollado y permitieron, además, confirmar que el producto biocida a 300 ppm no provocaba interferencia a la efectividad del inhibidor de corrosión en su régimen de inyección continua habitual.

CONCLUSIONES

A partir del estudio desarrollado para la selección y validación de un nuevo biocida en un yacimiento convencional, se concluye que:

1. **La evaluación de eficiencia sobre bacterias sésiles resulta fundamental** para una correcta estimación de dosis de campo, dado que las biopelículas representan el estado microbiológico de mayor criticidad desde el punto de vista de la integridad. La adaptación práctica de la metodología de la NACE TM0194 permitió desarrollar un procedimiento reproducible y representativo para este fin.
2. **La activación adecuada del inóculo y la obtención de muestras representativas del sistema son etapas críticas del proceso.** Se evidenció que la estrategia de muestreo puede condicionar significativamente la viabilidad de los cultivos y, por ende, la formación de biopelículas para el ensayo. En sistemas con acumulación de sedimentos, el muestreo convencional puede no reflejar la microbiología real de la zona de mayor severidad.
3. **La evaluación en dos condiciones de severidad (agua sintética representativa y medio altamente nutritivo como Postgate B)** permitió analizar el desempeño del biocida tanto en un escenario cercano al real como en una condición conservativa-severa, aportando mayor robustez a la selección de dosis.
4. Desde el punto de vista microbiológico, **las dosis iguales o superiores a 300 ppm demostraron una eficiencia de matanza satisfactoria sobre poblaciones sésiles de APB y SRB**, logrando reducciones compatibles con los criterios de efectividad indicados en la literatura técnica. Sin embargo, **la definición de la dosis óptima no puede basarse exclusivamente en la eficiencia microbiológica.** Los ensayos de compatibilidad electroquímica evidenciaron que concentraciones superiores a 500 ppm generan un incremento en la tasa de corrosión del sistema cuando interactúan con el inhibidor de corrosión en uso. En consecuencia, **la dosis de 300 ppm se definió como el mejor**

compromiso técnico, al ofrecer una eficiencia microbiológica adecuada sin afectar negativamente el desempeño del programa de inhibición de corrosión.

5. La validación en campo, con un seguimiento de 15 meses sin detección de poblaciones positivas de APB ni SRB, confirmó la aplicabilidad del procedimiento desarrollado y la correcta selección de dosis.
6. Finalmente, el trabajo demuestra que **la selección de un biocida en sistemas susceptibles a MIC debe abordarse de manera integral**, combinando evaluación microbiológica en estado sésil, análisis de propiedades secundarias y estudios de compatibilidad química, evitando decisiones basadas únicamente en fichas técnicas o recomendaciones comerciales.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) NACE TM0194 - 2014 “Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems”.
- (2) ASTM G170-06 (2020) “Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory”.
- (3) NACE International Publication 31205 - 2006 “Selection, Application, and Evaluation of Biocides in the Oil and Gas Industry”.

CV Autores

Autor: Andrea Moneta

Título y lugar de estudio: Ingeniera química egresada de la Universidad Tecnológica Nacional.

Trayectoria: más de 25 años de experiencia en protección anticorrosiva de ductos en la Industrial de Petróleo y Gas con Certificación Nace/AMPP CP3 (Tecnóloga en Protección Catódica), CIP 2 Inspectora en Revestimientos Nivel 2 y CI 2 Senior en Corrosión Interna. Participa activamente de la Comisión de Integridad de Ductos del IAPG.

Cargo actual en la empresa: Especialista en integridad y protección anticorrosiva en GIE Group.

Autor: Catalina Natalia Dazeo

Título y lugar de estudio: Ingeniera química egresada de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Cargo actual: Ingeniera de integridad y protección anticorrosiva en GIE Group.

Funciones principales: Análisis de corrosividad de fluidos, modelado de flujo para determinación de zonas críticas de corrosión interna, análisis de efectividad de inhibidores de corrosión y biocidas, análisis de efectividad de la protección catódica.

Autor: Ana Angulo Sotelo

Título y lugar de estudio: Ingeniera química titulada de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Cargo actual: Analista de integridad y protección anticorrosiva en GIE Group.

Funciones principales: 6 años de experiencia en laboratorio, con énfasis en análisis químico aplicado a la industria de petróleo y gas, control de calidad y soporte técnico a operaciones. Evaluación de corrosión, depósitos y actividad microbiológica, selección y validación de tratamientos químicos.