

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieure Polytechnique



[Ecole Nationale Supérieure Polytechnique](http://www.ensp.dz)

Département de Métallurgie
Laboratoire des sciences et génie des matériaux

Mémoire de magistère

Présenté par :

ALAOUACHE Khaled
(Ingénieur ENSP)

***Etude de la biocorrosion dans les circuits
d'injection des puits de pétrole***

Sous la direction du : Professeur SALHI Essaid

Le jury:

Président : M DJEGHLAL M^{ed} Elamine M.C ENSP

Directeur de thèse : M SALHI Essaid Professeur ENSP

Examineurs : M LARIBI Merzak M.C ENSP

M BOUNOUGHAZ Moussa C.C USMB Boumerdes

M KASSER Madjid C.C (phD) ENSP

Invités : M ADJEB Azzedine Dir.TRH CRD- Boumerdes

M MEKKI Daouadji Mohamed D^r CRD- Boumerdes

Année universitaire 2007/2008

الخلاصة :

الهدف من هذا البحث هو فهم ميكانيزمات الأكسدة البيولوجية و إيجاد العلاقة بين سرعة التآكسد ونسبة البكتيريا المرجعة للكبريتات *BSR*. و ذلك للتقليص من إستعمال المبيدات و عقلنتها، لذلك يجب تقييم الحد الأقصى من البكتيريا المسموح بها في إطار البقاء في سرعة أكسدة مقبولة في المقاييس المعمول بها لهذا الفولاذ *API 5L X52*.

في هذا المحور، قمنا بتحليل كيميائية، فيزيوكيميائية و بكتريولوجية لعينة الماء المحضرة من حاسي بركين جنوب *HBNS*. ثم قمنا بدراسة تكاثر البكتيريا المرجعة للكبريتات *BSR* بمقاييس *API RP 38*. ثم قمنا بدراسة كهروكيميائية للفولاذ *API 5L X52* في ماء محضر في المخبر باستعمل التجارب التالية: كمون الأكسدة E_{corr} ، مقاومة القطبية المستقيمة R_p (ب): *voltamétrie* و *impédancemétrie*، *Chronoampérométrie* و *Voltampérométrie cyclique*. وأخيرا قمنا بمراقبة مجهرية لعينات الفولاذ المعرضة للأكسدة المحلية التي تسببها البكتيريا المرجعة للكبريتات *BSR*.

Abstract:

The objective of this memory is to understand the mechanisms of the biocorrosion and to find the correlation between the corrosion rate and the contamination in BSR. For optimize and rationalize the use of biocides, we must to estimate the critical contamination acceptable in BSR, while remaining in the standards of acceptable corrosion rate for the API 5L X52 steel.

In this context, we carried out a chemical, physicochemical and microbiological analysis of the injection water sample of HBNS. Then, one has to an evaluating of the growth of the BSR according to API standard RP 38 (Américan Pétroléum Institut). Then we carried out a study of the electrochemical behavior of API 5L X52 steel in the injection water reconstituted with then without presence of BSR by using methods of investigation: *Potential corroding E_{corr} , linear polarization Resistance R_p (by voltametry and impedancemetry), Chronoamperometry and cyclic voltamétrie*. In the end a micrographic analysis for the evaluation of the pitting caused by the biocorrosion.

Résumé :

L'objectif de ce mémoire est de comprendre les mécanismes de la biocorrosion et trouver la corrélation entre la vitesse de corrosion et le taux de contamination en BSR. Afin d'optimiser et de rationaliser l'utilisation des biocides, On doit estimer le taux de contamination limite (critique) acceptable en BSR, toute en restant dans les normes de vitesses de corrosion pour l'acier API 5L X52.

Dans ce contexte, nous avons effectué une analyse chimique, physico-chimique et microbiologique de l'échantillon d'eau d'injection prélevée du puits injecteur d'eau d'HBNS. Puis, on a procédé à une évaluation de la croissance des BSR selon la norme API RP 38 (Américan Pétroléum Institut). Ensuite nous avons effectué une étude du comportement électrochimique de l'acier API 5L X52 dans l'eau d'injection reconstituée avec puis sans présence de BSR en utilisant différente méthodes d'investigation : *Potentiel à l'abandon E_{corr} , Résistance à la polarisation R_p (par voltamétrie et par impédancemétrie), Chronoampérométrie et Voltampérométrie cyclique*. En fin une analyse micrographique pour l'évaluation de la piqûration causée par la biocorrosion.

Mots-clés: *biocorrosion, corrosion bactérienne, bactéries sulfatoréductrices, biofilms.*

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu de nous avoir donné la vie, la santé et la volonté d'entreprendre ce voyage et d'en apprécier le fruit de l'effort consenti. Puis mon épouse et ma mère pour leur soutien durant toute la période de préparation de ce projet.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le professeur Essaid SALHI, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail. Ainsi qu'à M ME DJEGHLAL pour ses nombreux encouragements qui ont constitué pour moi un apport très important. A tous les membres du jury. Et à tous les enseignants du département de génie métallurgie de l'école nationale polytechnique.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel du Centre de Recherche et Développement (CRD) SONATRACH- BOUMERDES. et particulièrement à M ADJEB Directeur des Laboratoires de Traitements des Hydrocarbures (TRH) pour son accueil au sein de sa direction et M MEKKI DAOUADJI pour sa codirection de ce projet. Sans oublier M^{me} ABAD (Labo de Corrosion), M^{elle} HADDADI et M^{elle} MANSOUR (Labo de Bactériologie), M BOUBACHA et M NAOUI (Labo de Métallurgie), M^{elle} BENZINE (Labo de l'Environnement), M CHENIOUNI (Labo de Produits) et M^{me} KIMOUCHE (Labo de Traitements des eaux).

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury pour la patience dont ils feront preuve à mon égard, ainsi que l'intérêt qu'ils accorderont à ce mémoire.

Je remercie tous ceux qui ont assisté de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mon défunt père ;

Ma mère et ma femme ;

Mes grands parents ;

Mes frères et sœurs Amel, Tarek, Soumeya et H'cen;

Toute la famille ALAOUACHE ;

Toute la famille ACHELI ;

Toute la famille BEN BESSAI ;

Toute la promotion de la post-graduation 2006.

SOMMAIRE

	<i>Pages</i>
<i>Introduction.....</i>	<i>01</i>
<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique.....</i>	<i>04</i>
<i>I.1 Généralités sur la corrosion.....</i>	<i>05</i>
<i>I.2 La corrosion sèche.....</i>	<i>05</i>
<i>I.3 La corrosion aqueuse.....</i>	<i>07</i>
<i>I.3.1 Thermodynamique électrochimique.....</i>	<i>07</i>
<i>I.3.2 Cinétique électrochimique.....</i>	<i>11</i>
<i>I.3.3 Les différentes formes de corrosion aqueuse</i>	<i>15</i>
<i>I.3.3.1 La corrosion généralisée.....</i>	<i>15</i>
<i>I.3.3.2 La corrosion localisée.....</i>	<i>17</i>
<i>I.4 La biocorrosion.....</i>	<i>25</i>
<i>I.4.1 Les bactéries impliquées dans la biocorrosion.....</i>	<i>25</i>
<i>I.4.1.1 Les bactéries sulfatoréductrices (BSR).....</i>	<i>26</i>
<i>I.4.1.2 Mode de vie des bactéries corrosives.....</i>	<i>26</i>
<i>I.4.2 Les biofilms.....</i>	<i>27</i>
<i>I.4.2.1 composition des biofilms.....</i>	<i>27</i>
<i>I.4.2.2 Mécanisme de formation de biofilm.....</i>	<i>27</i>
<i>I.4.2.3 Caractéristiques du biofilm.....</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2.4 Biofilm et biocorrosion.....</i>	<i>30</i>
<i>I.4.3 Mécanisme de la biocorrosion.....</i>	<i>30</i>
<i>I.4.3.1 Dépolarisation cathodique et anodique.....</i>	<i>31</i>
<i>I.4.3.2 Production de métabolites corrosifs.....</i>	<i>32</i>
<i>I.4.3.3 L'aération différentielle.....</i>	<i>33</i>
<i>I.4.3.4 Influence du cycle de soufre.....</i>	<i>33</i>
<i>I.4.4 Les paramètres influençant la biocorrosion.....</i>	<i>34</i>
<i>I.5 La lutte contre la corrosion.....</i>	<i>34</i>
<i>I.5.1 Les différents types de traitement anticorrosion.....</i>	<i>34</i>
<i>I.5.1.1 Traitement physique.....</i>	<i>34</i>
<i>I.5.1.2 Traitement biologique.....</i>	<i>35</i>
<i>I.5.1.3 Traitement chimique.....</i>	<i>35</i>
<i>a)Les inhibiteurs de corrosion.....</i>	<i>35</i>
<i>b)Les biocides.....</i>	<i>37</i>

<i>Chapitre II : Techniques expérimentales</i>	40
II.1 <i>Analyses et reconstitution de l'eau d'injection</i>	41
II.1.1 <i>Analyses chimiques de l'eau</i>	41
II.1.2 <i>Reconstitution des eaux</i>	41
II.2 <i>Etude microbiologique</i>	43
II.2.1 <i>Analyse microbiologique de l'eau d'injection</i>	43
II.2.1.1 <i>Isolement et dénombrement de la flore microbienne</i>	44
II.2.1.2 <i>Culture et isolement des BSR</i>	46
II.2.2 <i>Etude de la cinétique de croissance des BSR mixtes</i>	47
II.2.2.1 <i>Préparation des précultures de BSR mixtes</i>	47
II.2.2.2 <i>Préparation des cultures des BSR mixtes</i>	48
II.2.2.3 <i>Dénombrement des BSR</i>	49
II.2.2.4 <i>Mesure de la densité optique (DO)</i>	49
II.2.2.5 <i>Mesure de la variation du pH</i>	50
II.3 <i>Etude électrochimique</i>	51
II.3.1 <i>Montage électrochimique</i>	52
II.3.2 <i>Préparation de l'électrolyte</i>	57
II.3.3 <i>Conduite des essais électrochimiques</i>	58
II.3.4 <i>Techniques électrochimiques utilisées</i>	59
II.3.4.1 <i>Voltampérométrie</i>	59
1) <i>Mesure du potentiel à l'abandon</i>	60
2) <i>Techniques potentiodynamique</i>	61
2.1) <i>Méthode de Tafel</i>	61
2.2) <i>Technique de polarisation linéaire</i>	63
2.3) <i>Voltamétrie cyclique</i>	64
3) <i>Chronoampérométrie</i>	65
II.3.4.2 <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	66
II.3.4.3 <i>Détermination des vitesses de corrosion</i>	71
II.4 <i>Caractérisation microscopique</i>	72
<i>Chapitre III : Résultats expérimentaux</i>	73
III.1. <i>Analyse chimique de l'eau d'injection</i>	74
III.1.1 <i>Influence de la composition chimique de l'eau d'injection sur la croissance bactérienne</i>	74
III.1.2 <i>Influence de la composition chimique de l'eau d'injection sur la croissance des bactéries sulfatoreductrices</i>	75
III.1.3 <i>Reconstitution de l'eau d'injection</i>	76

<i>III.2. Analyses microbiologiques de l'eau d'injection.....</i>	<i>76</i>
<i>III.2.1. Etude de la croissance des BSR sur milieu de culture liquide (test kit)....</i>	<i>78</i>
<i>III.2.2. Croissance des BSR sur milieu de culture solide.....</i>	<i>78</i>
<i>III.2.2.1. Caractérisation macroscopique.....</i>	<i>78</i>
<i>III.2.2.2. Caractérisation microscopique.....</i>	<i>79</i>
<i>III.2.2.3. Résultats des tests biochimiques.....</i>	<i>81</i>
<i>III.2.3. Evaluation de la cinétique de croissance des BSR mixtes.....</i>	<i>84</i>
<i>III.2.4. Evaluation de la densité optique des BSR mixtes.....</i>	<i>85</i>
<i>III.2.5. Variation du PH.....</i>	<i>86</i>
<i>III.3 Analyse électrochimique.....</i>	<i>87</i>
<i>III.3.1 Trace du potentiel à l'abandon en fonction du temps.....</i>	<i>87</i>
<i>III.3.2 Méthode de la polarisation linéaire.....</i>	<i>93</i>
<i>III.3.3 Méthode de la Chronoampérométrie.....</i>	<i>100</i>
<i>III.3.4 Caractérisation par la technique d'impédance électrochimique.....</i>	<i>106</i>
<i>III. 3.5 Voltamétrie cyclique.....</i>	<i>114</i>
<i>III.4 caractérisation microscopique.....</i>	<i>118</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>121</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>124</i>
<i>Annexes.....</i>	<i>130</i>

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique.
AMP: Adénosine monophosphate.
API : American Petroleum Institute.
APS: Adénosine phosphosulfate.
ARN : Acide ribonucléique.
ATP: Adénosine triphosphate.
BF : Bactéries de fer.
BOS : Bactéries Oxydant le Soufre.
BRM : Bactéries Réduisant les Métaux.
BSR : Bactéries Sulfato-Réductrices.
BTR : Bactéries Thiosulfato-Réductrices.
Ca⁺² : Ion calcium.
C_{dl} : Capacité du double couche.
CIM : Corrosion influencée ou induite par les microorganismes.
CMB: Concentration minimale bactéricide.
CMI: Concentration minimale inhibitrice.
Cl⁻ : Ion chlorure.
CRD : Centre de recherche et de développement.
CO₃⁻ : Ion carbonate.
CO₂: Dioxyde de carbone.
DO : Densité optique.
E_{corr} : Potentiel de corrosion.
EPS : Extracellular polymeric substances.
Fe⁺²: Ions ferreux.
Fe⁺³: Ion ferriques.
Fe(OH)₃: Hydroxyde ferrique.
Fe(OH)₂: Hydroxyde ferreux.
FeS : sulfure du fer.
GN: Gélose nutritive.
q.s.p : Quantité suffisante pour.
H₂: Hydrogène moléculaire.

H_2SO_4 : Acide sulfurique.
 H_2S : Hydrogène sulfuré.
 HCO_3^- : Ion bicarbonate.
 H_2SO_4^- : Acide sulfirique.
ISO: International Standard Organisation.
 I_{corr} : Courant de corrosion.
 i_{corr} : Densité du courant de corrosion.
 K^+ : Ion potassium.
MEB : Microscope électronique à balayage.
NACE: National Association of Corrosion Engineers.
NaCl: Chlorure de sodium.
 N_2 : Azote moléculaire.
 NH_3^+ : Ammoniac.
 NO_2^- : Nitrite.
 N_2O : Oxyde nitreux.
NO: Oxyde nitrique.
PAP: Phosphoadénosine-5-phosphate.
PAPS : Phosphoadénosine-5-phosphosulfate.
pH: Potentiel d'hydrogène.
ppm : Partie par million (mg/l).
 R_e : Résistance de l'électrolyte.
 R_p : Résistance de polarisation linéaire.
 R_t : Résistance de transfert de charge.
S: Soufre élémentaire.
 S^{2-} : Ions sulfures.
 SO_4^{2-} : Ion sulfate.
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: Thiosulfate.
 SO_3^{2-} : Sulfite.
 $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$: Trithionate.
THPS: Tetrakis hydroxymethyl phosphorium sulphate.
UFC: Unité formant colonie.
VF : Viande de Foie.
UV: Ultras violet.
 V_{corr} : Vitesse de corrosion.

Introduction

Il y a quelques centaines de millions d'années, les bactéries ont joué un rôle majeur dans la transformation de gigantesques quantités de matières organiques. Ce qui a conduit à l'accumulation des réserves pétrolières que nous exploitons aujourd'hui. Et certains de ces gisements de pétrole recèlent encore une flore bactérienne qui leur est propre, preuve de plus de la fantastique capacité d'adaptation du vivant.

Depuis, les ingénieurs et les techniciens du pétrole ne cessent de croiser sur leur chemin le monde microbien, qui hélas leur occasionne bien souvent des soucis. En effet, longtemps sous estimée, la corrosion liée à la présence des micro-organismes est responsable de la dégradation parfois foudroyante de nombreuses structures métalliques, et les coûts induits aux sociétés industrielles seraient énormes. Les chercheurs utilisent toute une palette d'outils analytiques pour comprendre cet étrange phénomène.

La biocorrosion touche toutes les industries où peuvent se développer des microorganismes et notamment les bactéries. Ce phénomène est responsable de 5 à 10 % de l'ensemble des dégâts causés par la corrosion en général [1]. Parmi les secteurs industriels qui sont confrontés à des problèmes de Corrosion Influencée ou Induite par les Micro-organismes C.I.M (traduction littérale de l'anglophone, *Microbiologically Induced or Influenced Corrosion M.I.C*), on peut citer l'industrie du pétrole, dont les dommages de corrosion liée aux micro-organismes sont estimés à 34%, ainsi que d'autres tels que [2]:

- ✚ Les industries mécaniques au travers de la contamination des fluides de coupe;
- ✚ Les installations de traitement des eaux;
- ✚ Les bacs de stockage pétroliers;
- ✚ L'industrie de la fabrication de la pâte à papier;
- ✚ L'industrie alimentaire.

Parmi les risques industriels nécessaires à maîtriser, les phénomènes de biodégradation représentent un danger réel, indispensable à caractériser. À ce jour, les mécanismes aboutissant à la dégradation des matériaux par la microflore bactérienne ne sont pas tous totalement explicités.

En Algérie la biocorrosion des circuits d'injection des puits de pétrole est prise sérieusement en considération. Mais faute d'études précises et des résultats satisfaisants, corrélant la vitesse de corrosion au taux de contamination en BSR, on procède à l'injection des biocides, par excès de précautions, à un taux de contaminations égal à 10^{+3} [germes/l]. Dont les coûts de ces traitements sont de l'ordre de quelques millions de dollars. Et cela pour une élimination "momentanée" du biofilm établi par les bactéries.

L'enjeu économique autour de ces traitements antibactériens, oblige les scientifiques algériens à mener des recherches approfondies, dans le but d'optimiser et de rationaliser l'utilisation des biocides. Dans ce contexte, nous nous sommes donnés comme objectif de répondre à la question suivante : quelle est le taux de contamination limite (critique) en BSR, toute en restant dans les normes de vitesses de corrosion acceptables pour le type d'acier le plus répandu dans les circuits d'injection de nos champs pétroliers l'API 5L grade : X 52.

L'essentiel de la littérature consacrée à la corrosion bactérienne, s'intéresse au rôle joué par les BSR (Bactéries Sulfato Réductrices), qui constituent un vaste groupe, présentant une grande variété morphologique et physiologique, les BSR utilisent les sulfates comme accepteur final d'électrons et les réduisent en sulfures. Contrairement aux autres bactéries aérobies : *Ferro bactéries, bactéries oxydant le soufre et les bactéries réduisant les métaux. anaérobies* : *Bactéries productrices d'acides organiques, bactéries méthanogènes*) qui ne consomment que des quantités limitées de soufre pour subvenir au besoin de synthèse des composants cellulaires.

Dans le but de comprendre les mécanismes de la biocorrosion et afin de trouver la corrélation entre la vitesse de corrosion et le taux de contamination en BSR. Nous avons effectué les travaux suivants :

- Une analyse physico-chimique et microbiologique de l'échantillon d'eau d'injection prélevée du puits injecteur d'eau d'HBNS (Hassi Berkine Sud).
- Un isolement et caractérisation des bactéries sulfato-réductrices (bactéries de la corrosion) provenant du puits injecteur d'eau d'HBNS.
- Une reconstitution de l'eau d'injection à cause de la présence d'inhibiteur de corrosion dans l'eau réelle.

- Une évaluation de la croissance des BSR isolées par dénombrement (test kit) dans un milieu de culture selon la norme API RP 38 (Américan Pétroléum Institut) et par la spectrophotométrie UV (densité optique).
- Une étude du comportement électrochimique de l'acier **API 5L X52** dans l'eau d'injection reconstituée avec puis sans présence de BSR en utilisant différentes méthodes d'investigation : *Potentiel à l'abandon E_{corr} , Résistance à la polarisation par (R_p et Impédancemétrie), Chronoampérométrie et Voltampérométrie cyclique.*
- Une analyse micrographique pour confirmer la piqûration causée par la biocorrosion.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1. Généralités sur la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs « norme ISO 8044 ».

Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. L'or ou le platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plupart d'entre eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais. Réduits à l'état métallique, les minerais ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable. Ce phénomène, d'un caractère essentiellement chimique, nécessite une grande consommation d'énergétique pour réduire ces minerais.

Nous distinguerons en première approximation deux grandes familles de corrosion [3], [4] et [5]:

- La corrosion sèche (en général l'attaque d'un métal par un gaz)
- La corrosion en milieu aqueux

1.2. La corrosion sèche

Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction du type :



Où X : est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Le gaz considéré est souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte des autres gaz tels que SO₂, Cl₂, Br₂ ou H₂S [3], [4] et [5].

En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable. Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La *Figure I - 1* schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.

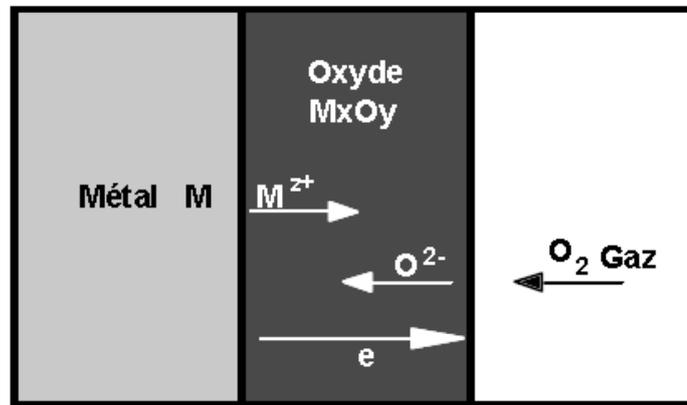


Figure I - 1 : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température[4].

Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations M^{z+} diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure, l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal oxyde.

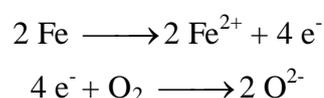
Les électrons métalliques libérés à cette interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique.

Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydoréduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène).

Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini avec grains et joints de grains.



Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante:



I.3. La corrosion aqueuse

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est à dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique [4] et [6].

I.3.1 Thermodynamique Electrochimique

I.3.1.1 Equation de Nernst d'une réaction d'électrode [4]

Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Chaque atome métallique peut être considéré comme un ion occupant un certain niveau d'énergie stabilisé par son environnement électronique, que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,M}$.

Il peut exister pour ces ions un niveau d'énergie différent dans le solvant polaire, stabilisé par l'environnement des molécules d'eau que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,S}$ (Figure I - 2).

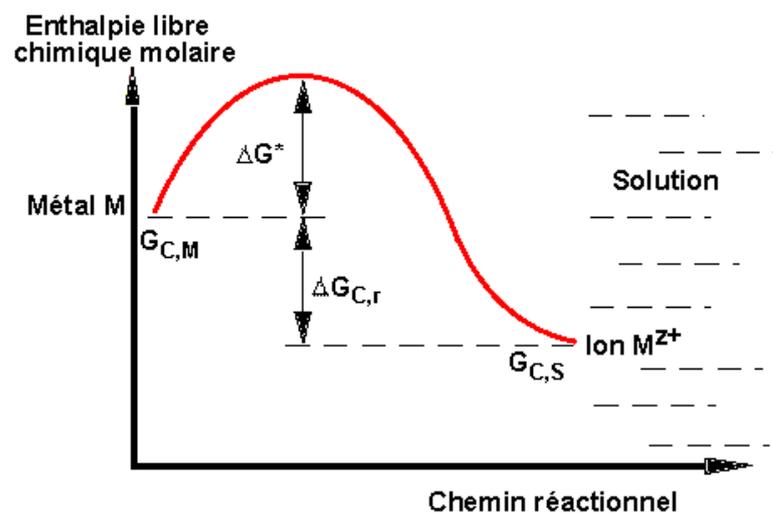
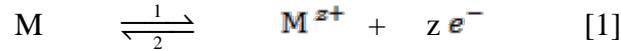


Figure I - 2 : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution[4].

Grâce à l'agitation thermique, des ions métalliques auront tendance à passer spontanément en solution s'ils peuvent franchir la barrière d'énergie que constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et $G_{C,M}$ représente l'énergie d'activation ΔG^* nécessaire au passage en solution du métal.

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal créent très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique que l'on peut schématiser par la réaction :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{z+} . E est le *potentiel réversible* de la réaction d'électrode. Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité en valeur absolue entre la variation d'enthalpie libre chimique $\Delta G_{r,C}$ de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction) et l'énergie électrique WE (Working Electrode) nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E.

L'enthalpie libre de réaction électrochimique (enthalpie libre de réaction chimique + énergie électrique) est alors nulle. Pour la réaction [1] considérée, l'énergie électrique s'écrit en valeur absolue :

$$WE = z F E \quad [2]$$

Où F est le nombre de Faraday (charge d'une mole d'électrons soit 96500 Coulomb).

D'autre part, en appliquant la relation [2] exprimant la variation d'enthalpie libre chimique à la réaction [1] et en considérant, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :

$$G_{S,C} - G_{M,C} = \Delta G_{r,C} = \Delta G_{r,C}^{\circ} + RT \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad [3]$$

Où $\Delta G_{r,C}^{\circ}$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction ($[M^{z+}] = 1$) à la température considérée, [M] l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) et $[M^{z+}]$ la concentration en ions métalliques dans la solution.

L'égalité des relations [2] et [3] donne avec $[M] = 1$:

$$z F E = \Delta G_{r,C}^{\circ} + RT \ln [M^{z+}] \quad [4]$$

Soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,C}^{\circ}}{z F} + \frac{RT}{z F} \ln [M^{z+}] \quad [5]$$

Et en posant : $E^{\circ} = \frac{\Delta G_{r,c}^{\circ}}{z F}$

L'équation [5] devient: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{z F} \text{Ln} [M^{z+}]$ [6]

La relation [6] est appelée *Équation de Nernst* d'une réaction d'électrode.

E° est le *potentiel standard* de l'électrode de métal M (potentiel du métal en équilibre avec une solution de ses ions de concentration égale à 1).

Comme $\text{Ln}(0) = -\infty$, La relation de Nernst permet de voir immédiatement que, aussi élevé que puisse être le potentiel standard de l'électrode de métal M, sa mise en contact avec une solution ne contenant aucun ion M^{z+} s'accompagnera toujours du passage en solution d'une certaine quantité de métal afin que l'équilibre corresponde à une valeur finie du potentiel E.

Pour certains métaux dits "nobles", l'équilibre en présence d'eau s'établit toutefois pour des valeurs de concentration en ions M^{z+} négligeables au point que, comme nous le verrons par la suite, ces métaux sont considérés comme inattaquables par l'eau.

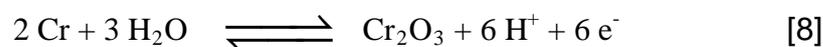
1.3.1.2 Diagramme de Pourbaix [4]

Ainsi que nous l'avons vu lors de son établissement à partir de l'enthalpie libre, l'équation de Nernst [6] donnant le potentiel réversible d'une électrode dérive de la formulation plus générale du potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \text{Ln} \frac{\prod_i (\text{espèces-oxydées})^{a_i}}{\prod_i (\text{espèces-réduites})^{b_i}} \quad [7]$$

Où (a_i) et (b_i) représentent les coefficients stœchiométriques des espèces et z le nombre d'électrons mis en jeux par la réaction.

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H^+ . Le potentiel E d'une telle réaction va donc dépendre du pH de la solution. Ainsi, pour l'oxydation du chrome en milieux aqueux :



L'équation [7] appliquée à la réaction [8] devient :

$$E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3} = E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_3] [\text{H}^+]^6}{[\text{H}_2\text{O}]^3 [\text{Cr}]^2} \quad [9]$$

Avec $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{Cr}_2\text{O}_3] = [\text{Cr}] = 1$ il vient :

$$E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3} = E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$$

Soit à 25°C :

$$E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3} = E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3}^0 - 0,059 \text{ pH} \quad [10]$$

Et plus simplement pour l'hydrogène : $\text{H} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH} \quad [11]$$

$$(E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0 \text{ par convention})$$

Et pour l'oxygène : $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$

$$E_{\text{O/OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad [12]$$

Il est donc possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Un tel diagramme est appelé *diagramme Potentiel-pH* ou *diagramme de Pourbaix*. La Figure I – 3 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer. Par convention, ce diagramme de Pourbaix a été établi pour une température de 25°C et une concentration des espèces dissoutes de 10^{-6} [mol/l].

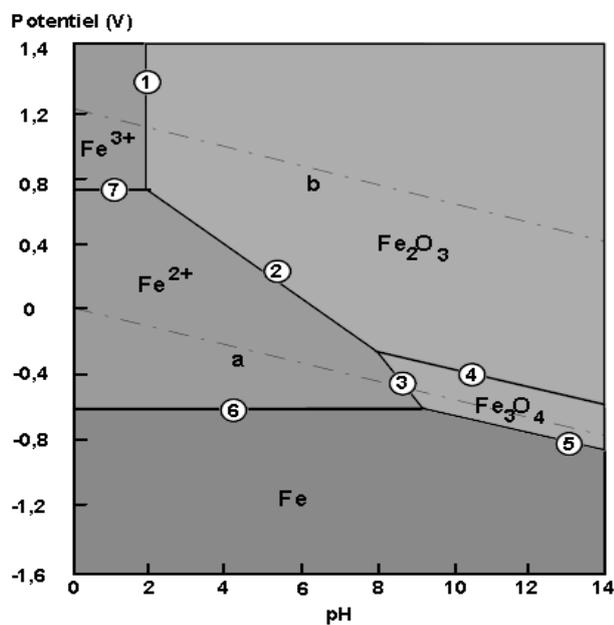


Figure I - 3 : Diagramme potentiel - pH simplifié du fer [4].

On constate qu'en milieu acide et neutre, le fer peut réagir avec les protons et avec un dégagement d'hydrogène; alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH⁻.

Cette constatation est en bon accord avec l'expérience. En effet, en milieu neutre ou acide le fer se corrode facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin.

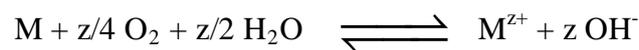
Sur le diagramme de la Figure I - 3 sont aussi représentées les deux droites correspondant aux équations [11] (droite a) et [12] (droite b). Le domaine compris entre ces deux droites correspond au domaine de stabilité du fer dans l'eau.

D'une manière générale, ces deux droites délimitent trois régions importantes :

- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de 10⁻⁶ [mol/l] est situé en dessous de la droite (a) sont attaqués par l'eau avec dégagement d'hydrogène selon la réaction :



- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de 10⁻⁶ [mol/l] est situé entre les droites (a) et (b) ne sont attaqués qu'en présence d'oxygène selon la réaction :



- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de 10⁻⁶ mol.l⁻¹ est situé au dessus de la droite (b) sont thermodynamiquement stables.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les oxydes superficiels formés lors de l'attaque d'un métal peuvent avoir un pouvoir protecteur sur le métal sous jacent. On dit alors dans ce cas que le métal est passivable, le film superficiel prenant le nom de film passif. Dans le cas de l'attaque d'un métal par l'eau à 25° C, les diagrammes de Pourbaix permettent donc de définir les domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion du métal considéré.

1.3.2 CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$J = z F v \quad [13]$$

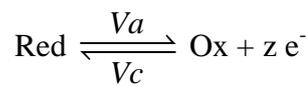
Avec J : densité de courant de transfert de charges [A/m^2]

z : valence du métal

F : constante de Faraday = 96500 [C/mol]

v : vitesse de réaction [$mol/s.m^2$]

Si l'on applique cette formulation à la relation traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal,



On définit une vitesse de réaction anodique V_a et une vitesse de réaction cathodique V_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants J_a et J_c (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues $V_a = V_c$ et $J_a = J_c$).

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

$$\text{Soit pour la réaction anodique :} \quad V_a = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad [14]$$

$$\text{Et pour la réaction cathodique :} \quad V_c = k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad [15]$$

Où k_{Red} et k_{Ox} sont des constantes, C_{Red} et C_{Ox} les concentrations en espèces réagissantes, ΔG_a^* et ΔG_c^* les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔG_{ch}^* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel $\Delta\Phi$ qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

$$\text{Réaction partielle anodique :} \quad \Delta G_a^* = \Delta G_{a,\text{ch}}^* - \alpha zF \Delta\Phi \quad [16]$$

$$\text{Réaction partielle cathodique :} \quad \Delta G_c^* = \Delta G_{c,\text{ch}}^* + (1 - \alpha) zF \Delta\Phi \quad [17]$$

$\Delta\Phi$ représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution et α le *coefficient de transfert de charges* ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisé à la figure I – 4.

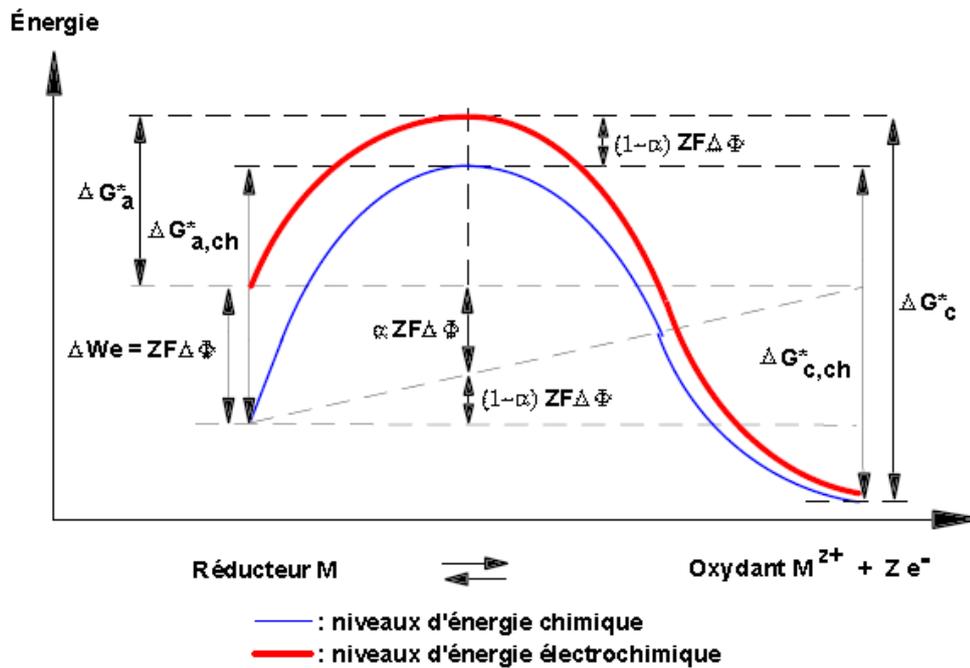


Figure I - 4 : Influence du potentiel $\Delta\Phi$ sur l'énergie d'activation d'une réaction électrochimique[4]

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta\Phi > 0$, l'énergie de $z \cdot N$ (nombre d'avogadro) d'électrons par mole de métal diminue d'une quantité $\Delta WE = z \cdot F \cdot \Delta\Phi$. Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\Phi$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\Phi$ (courbe en trait gras).

Le cas particulier $\alpha = 1/2$ correspond à une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie ΔWE fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle. En reportant les relations [16] et [17] dans les expressions des vitesses de réaction [14] et [15] et en utilisant l'expression de la densité de courant [13] on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$J_a = z F k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,\text{ch}}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\Phi\right) \quad [18]$$

$$J_c = z F k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{ch}}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \Delta\Phi\right) \quad [19]$$

La vitesse V de la réaction électrochimique est donnée par $V = V_a - V_c$ ou encore, en termes de densité de courant d'échange : $J = J_a - J_c$.

D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant (Cf. Figure I - 4). On a donc :

$$E = \Delta\Phi - E_{\text{ref}} \quad [20]$$

En utilisant les relations [18], [19] et [20] et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes k'_{Red} et k'_{Ox} on obtient :

$$J = J_a - J_c = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E\right) - z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} E\right) \quad [21]$$

$$\text{avec: } k'_i = k_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{i,\text{ch}}^* + \chi_i E_{\text{ref}}}{RT}\right) \quad \chi_{i \text{ Red}} = -\alpha z F \quad \text{et} \quad \chi_{i \text{ Ox}} = (1-\alpha) z F$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange J où la vitesse globale V est nulle. Cela ne signifie pas qu'aucun courant ne circule, mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit $|J_a| = |J_c| = |J_0|$.

J_0 est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst [6]. En utilisant les expressions de [21] :

$$j_0 = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E_{\text{rev}}\right) = z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad [22]$$

Si l'on introduit l'expression de J_0 dans [21] on obtient :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \eta\right) \right] \quad [23]$$

Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle $|J_a| = |J_c| = |J_0|$, et $J = 0$.

La relation [23] est *l'équation de Butler-Volmer* de l'électrode.

1.3.3. Les différentes formes de corrosion aqueuse [3] et [4]

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : On constate le phénomène par l'aspect extérieur de l'objet affecté, généralisé ou localisé.

Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la ***corrosion générale***, de la ***corrosion par piqûres***, ou encore de la ***corrosion intergranulaire***. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la ***corrosion sous contrainte***, de la ***corrosion par effet de crevasse*** ou de la ***corrosion-érosion***.

1.3.3.1. La corrosion généralisée

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts.

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont bien évidemment reliées par la masse volumique du matériau considéré et pour les aciers on a sensiblement $1 \text{ [g/dm}^2\text{.an]} = 12 \text{ [}\mu\text{m/an]}$.

Nous avons vu au chapitre précédent que la corrosion générale résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau:

- Une réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution). Elle se traduit par un passage de courant du métal vers le milieu environnant. Si, pour une cause quelconque, il existe une fuite de courant du matériau vers le milieu, le métal se corrodera beaucoup plus rapidement.
- Une réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H^+ , O_2 dissous...)

La corrosion générale des matériaux enterrés peut aussi être accélérée par la présence de bactéries, notamment lorsque le sol est riche en sulfures (par exemple des pyrites) ou en sulfates. Ce phénomène, connu sous le nom de "biocorrosion", résulte de la production d'espèces oxydantes par les bactéries présentes dans le milieu ou fixées à la surface du matériau sous la forme d'un "biofilm".

Le cas de corrosion générale le plus fréquemment rencontré reste toutefois le phénomène de *corrosion atmosphérique* que nous allons aborder de manière plus détaillée.

a) *La corrosion atmosphérique*

Comme son nom l'indique, la corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier l'humidité et les polluants forment un film électrolytique.

Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

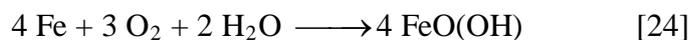
Les normes ISO 9223 et 9226 définissent des critères permettant respectivement de caractériser une atmosphère et de définir son degré de corrosivité déterminé à partir de la vitesse de corrosion de métaux étalons.

Trois paramètres sont retenus pour la classification de l'atmosphère :

- La *durée d'exposition à l'humidité* (time of wetness) τ : durée pendant laquelle l'humidité relative est supérieure à 80% et la température supérieure à 0°C.
- La *teneur en dioxyde de soufre* SO_2
- La *teneur en ions chlorures* Cl^- :

b) *Mécanisme de la corrosion atmosphérique de l'acier*

La corrosion atmosphérique de l'acier peut être schématiquement décrite par la réaction suivante :



Le composé FeO(OH) , qui peut être considéré comme de l'hématite Fe_2O_3 hydratée



Le produit de cette réaction donne la **rouille**, qui est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines d'oxydes et d'hydroxydes de fer et dont la stœchiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale $\text{FeO}(\text{OH})$. Les trois composants principaux de la rouille sont respectivement :

- La **lépidocrocite** $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ de structure rhomboédrique;
- La **goethite** $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ de structure rhomboédrique;
- La **magnétite** Fe_3O_4 de structure cubique.

c) Méthodes d'étude de la corrosion générale

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la vitesse de corrosion générale peut s'exprimer en termes d'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Plusieurs techniques expérimentales permettent d'accéder à ce paramètre : ***les mesures gravimétriques, les mesures de résistance à la polarisation, et la méthode d'impédance électrochimique.***

1.3.3.1 La corrosion localisée

Ce phénomène survient lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement provoquant une corrosion sélective.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage polyphasé, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

a) La corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (Figure I - 5) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface.

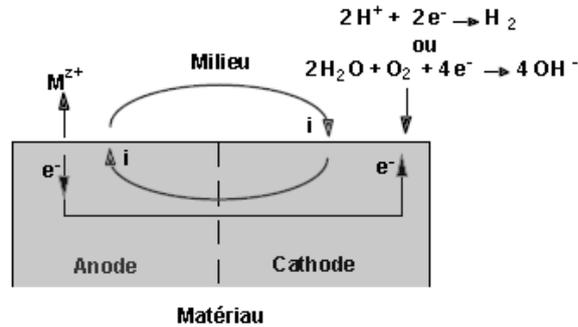


Figure I - 5 : Représentation schématique d'une pile de corrosion [4].

1) Matériau hétérogène

La corrosion due au couplage galvanique de deux matériaux va dépendre de nombreux paramètres que l'on peut regrouper dans les 4 catégories suivantes :

- Les paramètres liés aux matériaux :
 - Nature et composition des alliages;
 - Impuretés;
 - Présence de produits de corrosion ou de film superficiel.
- Les paramètres liés au milieu :
 - Composition, pH et impuretés;
 - Résistivité, température et volume;
 - Débit et agitation (phénomènes diffusionnels).
- Les paramètres liés à l'interface matériau-milieu :
 - Potentiels d'électrode;
 - Cinétiques de réaction.
- Les paramètres liés à la géométrie :
 - Du couple : rapport de surfaces anode / cathode et distribution spatiale;
 - De la jonction : écartement, résistance de contact.

Dans certaines conditions on peut assister à un phénomène de corrosion galvanique dû non pas au couplage de deux matériaux distincts mais aux hétérogénéités présentes au sein d'un seul alliage.

C'est le cas par exemple des alliages biphasés comme les aciers inoxydables austénitoferritiques où la ferrite pourra jouer le rôle d'anode, la phase métallique prendra le rôle de cathode.

2) Milieu hétérogène

Toute variation locale dans la composition du milieu pourra donner lieu à une situation de couplage galvanique. C'est le cas par exemple des attaques par piles de concentration différentielles.

Un autre cas bien connu de couplage galvanique dû à une variation de la composition du milieu est le phénomène d'aération différentielle mis en évidence par Evans. Lorsqu'une pièce en acier est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl), on observe un accroissement de la corrosion dans les zones mal aérées et au contraire une diminution de l'attaque dans les zones bien aérées.

3) Conditions physicochimiques hétérogènes

C'est le cas des canalisations ou des réservoirs non isothermes où la zone chaude joue le rôle d'anode. On observe aussi dans les métaux liquides une attaque par transfert de masse des zones chaudes vers les zones froides.

b) La corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais pitting corrosion, de pit : puits, trou), et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion. La quantité de métal corrodé est très faible



Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [4]

mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.

La croissance intervient dès qu'une piqûre a germé et la densité locale de courant peut atteindre plusieurs dizaines de milliampères par cm^2 . Ces densités de courant conduisent à une accumulation de produits de corrosion et d'halogénures qui produisent catalytiquement une augmentation de la dissolution de l'oxyde. La repassivation ne peut donc avoir lieu et on observe la précipitation d'un film salin.

On caractérise généralement le couple matériau-milieu par le **potentiel de piqûration** au delà duquel il y a amorçage et propagation de piqûres. Ce potentiel est d'autant plus élevé que le matériau est résistant. On définit aussi le **potentiel de protection** en dessous duquel il n'y a ni amorçage ni propagation. Ces deux potentiels sont déterminés expérimentalement par le tracé d'une courbe de polarisation cyclique dite **courbe aller-retour** (Figure I - 6). Lorsque ces deux potentiels sont pratiquement identiques, le matériau n'est en général pas sensible à la corrosion par piqûres dans le milieu considéré. Le potentiel de piqûration dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont la teneur en chlorures et le pH du milieu.

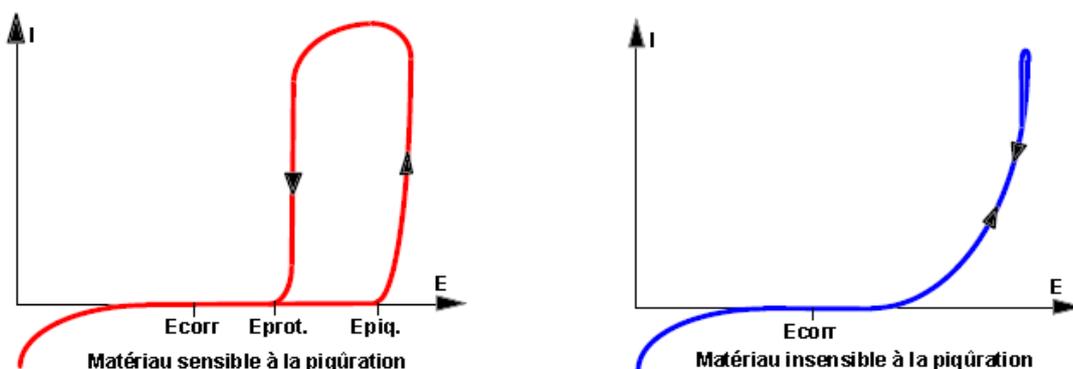


Figure I - 6 : Courbes de polarisation aller-retour. Matériau sensible et insensible à la piqûration

Dans le cas d'un matériau sensible à la piqûration, une polarisation en potentiel anodique correspondant à une dépassivation de l'alliage qui se traduit par une poursuite de l'attaque amorcée tant que le potentiel n'est pas ramené à la valeur de protection. Une rupture accidentelle du film protecteur créant une zone de métal actif pourra donc donner lieu à l'apparition d'une corrosion localisée et à la formation d'une piqûre.

Dans le cas d'un matériau insensible à la piqûration, l'attaque cesse dès que le maintien artificiel au potentiel actif est supprimé. Toute rupture accidentelle du film passif protecteur aura donc tendance à se traduire par sa reconstruction après consommation d'une quantité minimale de matériau.

La germination des piqûres, qui apparaissent en général sur des défauts de structures tels que les inclusions, a un caractère aléatoire qui peut être mis en évidence par la dispersion des valeurs de potentiel de piqûration.

En supposant la germination d'une piqûre indépendante des piqûres déjà existantes on a la relation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = k(t)[N - n(t)] \quad [26]$$

Avec :

N : nombre d'échantillons testés;

n(t) : nombre d'échantillons piqués à l'instant t;

k(t) : vitesse de germination.

La probabilité de piqûration étant égale à $P(t) = n(t) / N$, on obtient par combinaison et intégration :

$$\frac{dP}{dt} = k(t)[N - P(t)]$$

$$-\ln[1 - P(t)] = k(t)$$

$$P(t) = 1 - \exp[-k(t)]$$

La profondeur des piqûres obtenue est fonction du nombre de piqûres et de leur distribution statistique. D'autre part, la variation de la profondeur d'attaque peut être une fonction logarithmique de la durée d'exposition. Aussi, l'effet de couplage entre une petite zone anodique (la piqûre) et une très grande zone cathodique (la surface non piquée de l'échantillon) requiert une attention particulière.

c) La corrosion par effet de crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Ce type de corrosion par crevasse concerne avant tout les alliages passivables l'aciers inoxydables, les alliages de titane et d'aluminium utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant tel que un milieu contenant des halogénures. Ce type de corrosion existe également dans des zones confinées de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.

Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu :

- Dans une première étape, l'incubation, il y a disparition de l'oxydant par réduction, son renouvellement ne pouvant se faire que par la diffusion qui, du fait du milieu confiné, est très limitée. La réaction anodique qui se poursuit dans la crevasse équilibrée par la réaction cathodique extérieure conduit à une accumulation de produits de corrosion sous la forme de cations métalliques. Cette étape se produit sans dommage notable apparent.

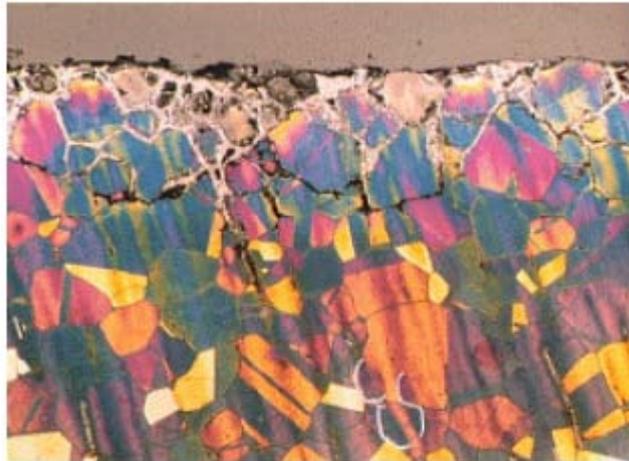


Corrosion par crevasse sous un joint [4]

- On observe alors dans une seconde étape une migration d'anions vers la crevasse pour des raisons de neutralité électrique. On assiste alors à un phénomène comparable à celui décrit dans le cas de la corrosion par piqûres avec rupture de la passivité par complexation et augmentation catalytique de la dissolution des oxydes.
- Ainsi que pour la piqûration, l'hydrolyse des cations métalliques tend alors à faire évoluer le milieu dans la crevasse vers une solution acide enrichie en anions et, la passivité ne pouvant plus être maintenue. Le matériau se dissout à l'état actif entraînant une propagation rapide de l'attaque dans la crevasse.

d) La corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.



Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [4]

Cette forme de corrosion qui peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte de matière relativement faible est souvent difficile à détecter par un examen non destructif. Elle peut survenir dans les alliages d'aluminium, associée à la formation d'intermétalliques comme Al_3Mg_2 ou CuAl_2 et s'explique alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre.

Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent toutefois les aciers inoxydables.

e) La corrosion-érosion et la corrosion-cavitation

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée.



Corrosion-érosion dans une zone turbulente [4]

La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion.

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide.

Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée.



Corrosion-cavitation d'une aube de pompe [4]

Ce phénomène affecte particulièrement les hélices de navires et les parties rotatives de pompes ou de turbines hydrauliques. Outre la dégradation prématurée du matériau, le phénomène de cavitation seul est à l'origine d'un signal sonore important qui peut s'avérer indésirable (localisation d'un sous-marin par exemple). On y remédie le plus souvent en portant une attention particulière au profil des pâles d'hélice afin de limiter au maximum les turbulences.

I.4. La Biocorrosion

La biocorrosion des matériaux correspond à l'ensemble des modifications des propriétés physicochimiques et mécaniques d'un matériau sous l'action des microorganismes (bactéries, champignons et algues) [7]. Cette détérioration atteint tout type de matériau (métaux et alliages, polymères, bétons, pierres, verres...etc) [8].

I.4.1. Les bactéries impliquées dans la biocorrosion

Les microorganismes les plus souvent impliqués dans la biocorrosion sont les bactéries[9]. Ces dernières agissent soit directement ou indirectement par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolismes jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement [10].

Les principales bactéries associées à la corrosion des métaux sont représentées dans la figure I - 7 :

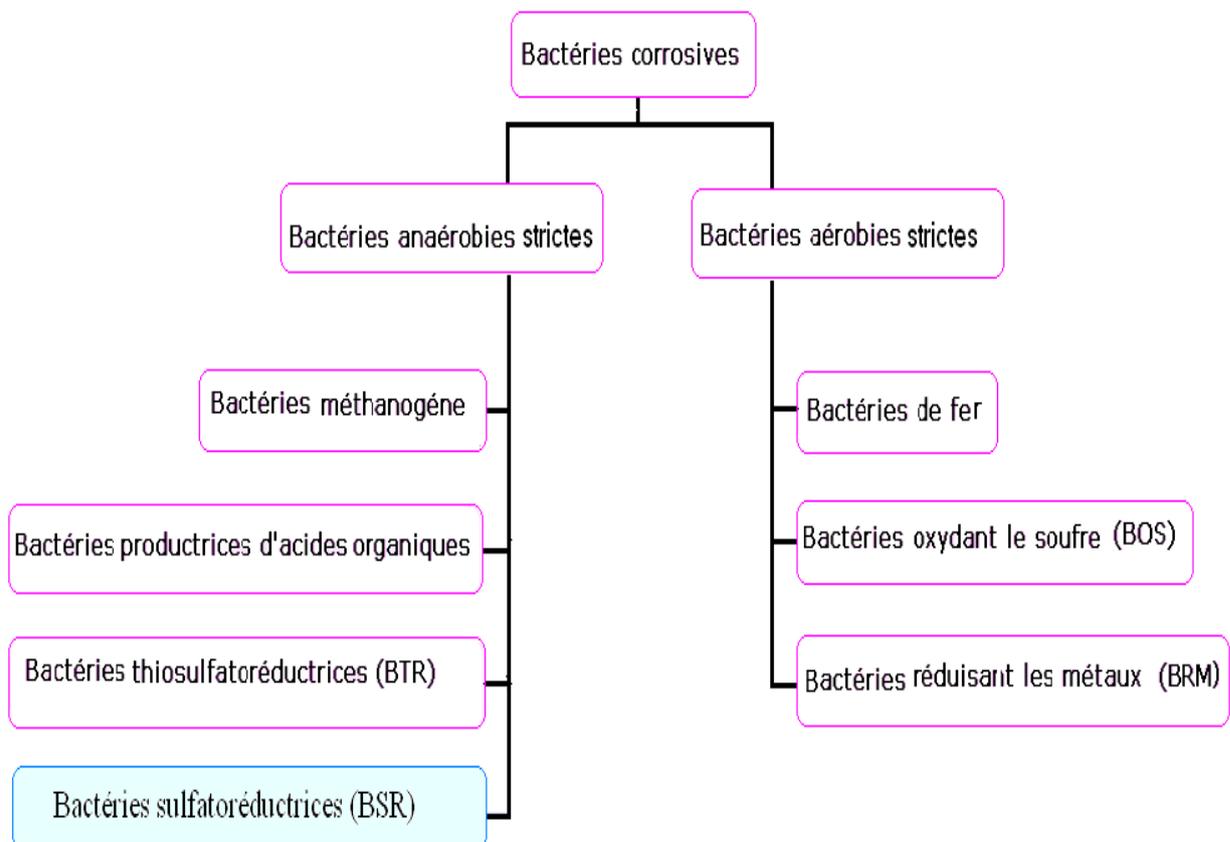


Figure I - 7 : Les différents groupes bactériens impliqués dans le phénomène de biocorrosion (Rainer et Schmidt, 1991) [11]

1.4.1.1. Les bactéries sulfatoréductrices (BSR)

Parmi les bactéries anaérobies strictes, on s'est intéressé aux BSR, Car elles sont avec les bactéries thiosulfatoréductrices (BTR) les bactéries les plus corrosives [12] [9]. Par contres, les BTR sont difficilement isolables. [13]

Les BSR utilisent différents accepteurs d'électrons (sulfate, sulfite, thiosulfate, soufre élémentaire...etc), certaines respirent les nitrates en absence des composés soufrés, exemple : *Desulfovibrio* [14]. Leurs cellules peuvent être mobiles ou non, sphériques, ovoïdes, viroïdes, seules, en paires ou filamenteuses [15]. La plus part des BSR sont des Gram négatif, mais les types sporulés peuvent être Gram positif c'est l'exemple de *Desulfotomaculum* [16].

Mésophiles ou thermophiles leur température optimale de croissance est de l'ordre de 37°C et un pH optimum voisin de la neutralité. En effet, au dessous de 5,5 et au dessus de 9,5 ces bactéries se caractérisent par une totale inactivité [17]. Une certaine tolérance vis-à-vis de l'oxygène est constatée chez quelques espèces de BSR, ce qui suggère des mécanismes de défense contre des radicaux oxygénés [18].

Les BSR prolifèrent dans les eaux douces (lacs, rivières,...etc), les fonds marins, les boues des estuaires [19]. On les retrouve également dans les sédiments de cours d'eau dans les lagunes et les digesteurs d'eau d'égout, ainsi que dans les sols imbibés d'eaux [20].

Les BSR existent sous forme planctonique et sessile en biofilm, à ce sujet Donlan et al [21], ont détecté la présence des bactéries sulfatoréductrices à l'intérieur du biofilm, et ont déduit que la formation de ce biofilm doit être préalable à sa colonisation par de telles bactéries qui nécessitent des conditions d'anaérobiose pour leur développement.

La corrosion par les BSR se caractérise souvent par la formation de piqûres ouvertes remplies de produit de corrosion noir riche en sulfure de fer (FeS) [22].

1.4.1.2. Mode de vie des bactéries corrosives

Les bactéries existent sous deux formes principales "sessile" et "planctonique". Il est admis que le mode de vie majoritaire des bactéries est sous forme sessile en biofilm [23], où elles coexistent en formant souvent des communautés synergiques [24].

Cette association organisée des bactéries au sein de leurs exo produits conduit à la création d'une micro niche conférant une protection en conditions environnementales

défavorables : un plus grand accès aux nutriments circulants entre les colonies et leur concentration dans les EPS, une organisation favorable aux échanges et aux communications inter espèce (transfert des éléments génétiques mobiles) et une résistance aux agents antibactériens (biocides et antibiotiques) en établissant une barrière de diffusion et en concentrant dans les EPS les enzymes sécrétées [23].

1.4.2. Les biofilms

Les biofilms sont définis comme des écosystèmes constitués de population de microorganismes variés (bactéries, levures...etc), inclus dans une matrice d'exopolymère et attachés à des supports solides [25].

1.4.2.1. Composition des biofilms

Les biofilms sont constitués principalement d'eau (80 à 95 %) et de bactéries [26], incluses dans une matrice organique. Cette matrice est composée de molécules organiques tel que les protéines et les polysaccharides, appelée EPS (Extracellular Polymeric Substances). Ces derniers peuvent occuper jusqu'à 75 à 95% du volume d'un biofilm mature [27]. Les EPS sont synthétisées et sécrétées par les bactéries lors de leur croissance en biofilm; leur production est donc sous contrôle génétique [23]. Elles ont notamment pour rôle de favoriser l'adhésion des bactéries au substrat et les protéger des agressions externes comme les biocides [28].

La matrice comprend aussi des précipités minéraux provenant soit de la phase aqueuse extérieure au biofilm, soit de la formation sur la surface métallique des dépôts de corrosion insolubles [29].

1.4.2.2. Mécanismes de la formation du biofilm

Le développement du biofilm est un phénomène universel, qui s'observe dans une vaste gamme de milieu, dont les températures peuvent aller de -12°C à $+115^{\circ}\text{C}$ et des valeurs de pH très acides aux valeurs très basiques, des eaux très pures aux solutions saturées...etc [28].

La formation d'un biofilm mature sur une surface solide immergée dans un milieu aqueux est un phénomène complexe qui nécessite plusieurs phases (*Figure I – 8*):

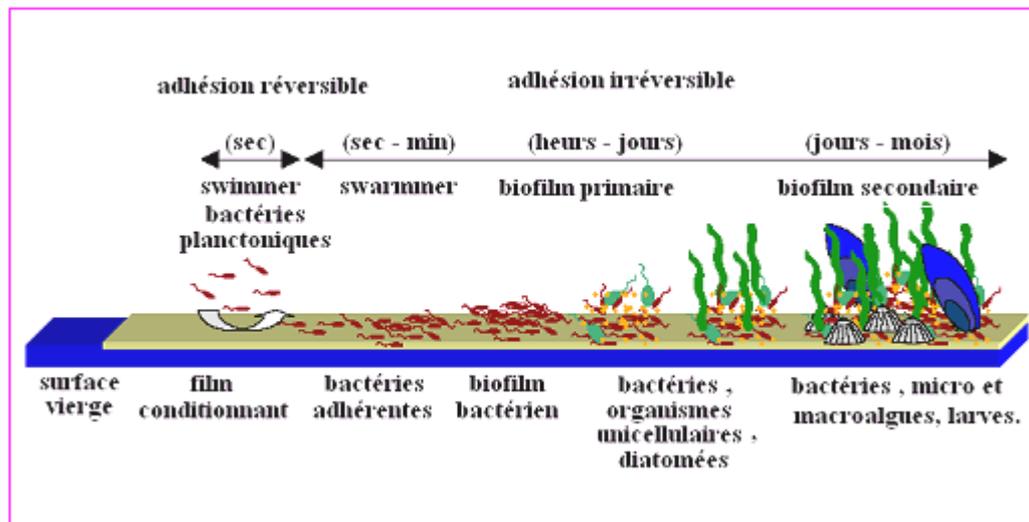


Figure I - 8: Schéma représentatif des étapes de formation d'un biofilm d'après Haras, [23].

1. La phase d'adsorption (conditionnement de la surface par le milieu) :

C'est un phénomène quasi-instantané, au cours duquel, des macromolécules organiques ou inorganiques présentes dans l'environnement ou produites par les microorganismes viennent s'adsorber aux surfaces des matériaux. Et Cela, sous l'effet des phénomènes électrostatiques et électrochimiques [8], conduisant à la formation d'un film primaire (film conditionnant). Ce film est capable de modifier certaines propriétés de la surface du matériau (l'énergie libre, la polarité, la mouillabilité...etc) et conditionne l'attachement ultérieur des bactéries qui trouvent ainsi des nutriments disponibles [23].

2. la phase d'adhésion :

L'adhésion des bactéries, dépend de plusieurs facteurs dont la physico-chimie du milieu (la température, la salinité, l'oxygène dissous, la teneur en matière organique...etc), la nature du substrat et les conditions hydrodynamiques au niveau des surfaces [30]. Elle s'effectue en trois étapes successives :

- a) **Le transport** : Le transport des bactéries vers la surface peut s'effectuer soit grâce à la mobilité propre des bactéries (bactéries ciliées ou flagellées), soit grâce au mouvement du fluide ou les deux en même temps [8].
- b) **L'adhésion réversible (l'adhérence)** Une fraction des bactéries planctoniques transportées par le fluide, se dépose au niveau de la surface des canalisations. Cette étape ne fait intervenir que des processus physiques (interactions électrostatiques, électrodynamiques), et dépend de la nature du support et de son conditionnement préalable [8]. Le contact entre la surface du support et la bactérie s'effectue à un seul pôle cellulaire [23]. Les bactéries ne sont fixées que de manière

réversible au support, elles se détachent facilement sous l'action de contraintes hydrodynamiques imposées par le milieu. Cette phase est en général aspécifique et de courte durée (5 à 10 heures).

- c) **L'adhésion irréversible** : Elle est caractérisée par une réorientation de la bactérie sur la surface. Le contact s'établit selon l'axe longitudinal de la cellule, elle implique le déplacement de la bactérie à la surface (swarming) vers les lieux, où elle pourra engager des interactions fortes avec la surface [31]. Cette phase est rendue irréversible par la sécrétion des polymères extracellulaires formant des ponts de fixation entre la cellule et la surface. Ces exopolymères ont un rôle multiple ; ils assurent l'attachement irréversible des micro-organismes aux surfaces mais également le piégeage des éléments nutritifs, (matières organiques et inorganiques) nécessaires à la croissance bactérienne et protègent ces mêmes bactéries des agressions de nature biochimiques, chimiques ou biologiques [32].

3. La phase de croissance :

Si les conditions physicochimiques d'interface sont favorables, les bactéries fixées se multiplient activement formant ainsi des microcolonies [33]. La fusion de ces colonies et de leurs sécrétions de polymères constitue un voile bactérien [32], qui va recouvrir toute ou une partie de la surface [58], c'est l'étape du "microfouling". Cette dernière est suivie généralement d'une seconde étape appelée "macrofouling" qui consiste en une fixation d'organismes macroscopiques tels que les mollusques, les bernacles...etc [34].

1.4.2.3. Caractéristiques du biofilm

Un biofilm est caractérisé par une très haute hétérogénéité, qui est tout d'abord morphologique et structurale, avec une distribution non uniforme de la biomasse sur la surface métallique [35]. Les microorganismes étant séparés par des vides interstitiels et des canaux internes qui assurent la circulation du milieu environnant avec ces nutriments [23]. Cette hétérogénéité est également microbiologique et chimique [35]. Différentes espèces de bactéries coexistent dans le biofilm et créent des zones où les concentrations des éléments chimiques sont modifiées. Par exemple la consommation de l'oxygène par les bactéries aérobies conduit à des zones anaérobies où vont proliférer les bactéries anaérobies [28].

La morphologie du biofilm change avec son âge. Agostini et Young [36], étudiant la biocorrosion d'aciers dans un système d'injection d'eau, notent qu'au bout de 2 à 4 semaines, il se forme un biofilm uniforme composé d'une population mixte présentant plusieurs

morphologies. Au bout de huit semaines, une forme filamenteuse prédomine dont l'évolution est mise en évidence sur la figure I – 8 présentée plus haut.

L'épaisseur du biofilm n'est pas directement liée à la nature du substrat (Acier, bois...etc) [22], sa composition évolue dans le temps en fonction de l'évolution des bactéries qui le composent et selon la compositions du métal [37].

Les biofilms formés sur les surfaces des échangeurs thermiques des centrales électriques jouent le rôle d'écrans isolants. En effet, la conductivité thermique d'un biofilm est proche de celle de l'eau mais nettement plus faible que celle des alliages métalliques [32]. Ainsi, un film dont l'épaisseur est de l'ordre de 55 [μm] diminue de 20 % le rendement d'une centrale électrique [38].

1.4.2.4. Biofilm et biocorrosion

Le biofilm tient un rôle spécifique dans les phénomènes de biocorrosion. En effet la première étape de la biocorrosion est la formation de biofilm sur la surface métallique. Celui-ci crée une interface particulièrement hétérogène entre le métal et le milieu [28]. Cependant il est important de noter que l'existence d'un biofilm ne cause pas toujours une biocorrosion, il peut même exercer un effet de passivation.

Il existe deux conditions essentielles pour qu'un biofilm soit corrosif [16] :

- Les conditions physicochimiques de l'environnement proche du biofilm doivent être propices à la prolifération bactérienne et à l'activité métabolique.
- Les produits de son métabolisme doivent être agressifs pour la phase métallique. Ils le seront d'autant plus que l'environnement du biofilm est confiné.

1.4.3. Mécanismes de la biocorrosion

Ferron et Thierry [39], définissent les biomécanismes d'attaque des métaux par les moyens avec les quelles les bactéries peuvent accélérer la vitesse de corrosion ou déclencher des corrosions localisées. Le processus de corrosion des métaux en milieu aqueux, est de type électrochimique, mais les microorganismes ne viennent pas modifier cette nature électrochimique de la corrosion.

1.4.3.1. Dépolarisation cathodique et anodique

Le processus de corrosion des métaux en milieu aqueux, est de nature électrochimique, ce processus fait intervenir les hétérogénéités du métal [3].

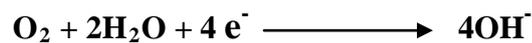
De même, les matériaux métalliques ne sont pas en équilibre thermodynamique avec l'eau, il apparaît donc lors du contact avec cet électrolyte, des zones à potentiels différents formants des piles de corrosion. C'est-à-dire des zones cathodiques et des zones anodiques [17], qui conduisent à la formation de deux réactions simultanées conduisant à un effet pile électrochimique.

a) ***La réaction anodique*** : C'est une réaction d'oxydation au cours de laquelle il existe une dissolution du métal en espèces solubles sous forme d'ions [40]. Dans le cas du fer nous obtenons :

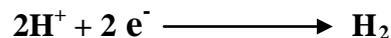


b) ***La réaction cathodique*** : Pour que la réaction anodique se poursuive, elle doit s'accompagner d'un processus cathodique correspondant à une réaction de réduction [41], dont le terme pourrait être :

– En aérobiose, l'oxygène dissout, suivant la réaction :



– En anaérobiose, les ions H^+ provenant de la dissociation électrolytique de l'eau :



Dans ce cas l'hydrogène produit s'adsorbe sur les surfaces cathodiques pour former un film moléculaire, la vitesse de la réaction cathodique diminue et le système tend vers un état d'équilibre pour neutraliser la pile, c'est la polarisation cathodique [42].

La reprise de l'électrolyse nécessite la dépolarisation du système par la suite de la consommation du film d'hydrogène [10]:

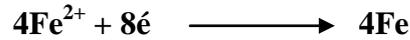
1. La dépolarisation cathodique par les BSR:

Certaines BSR possèdent une enzyme appelée « hydrogénase » oxydant l'hydrogène cathodique pour la réduction des ions sulfates contenus dans l'eau selon la réaction [43]:



2. La dépolarisation anodique :

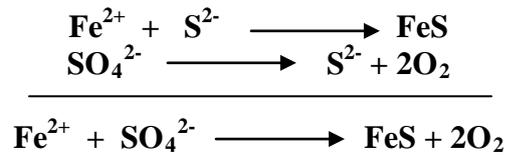
Elle est aussi d'origine microbienne et a pour responsable les bactéries du fer. Ces dernières réduisent le fer et accumulent l'hydroxyde ferrique résultant de la réaction [43] :



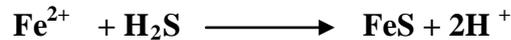
– D'après Chantéreau [10], une partie des ions ferreux va se combiner aux ions hydroxydes selon la réaction :



– Une autre partie des ions ferreux va réagir au niveau de l'anode avec les ions sulfure provenant des sulfates. Et les sulfures de fer obtenus suite aux réactions:



Et :



3. Bilan réactionnel :

Les réactions globales se ramènent aux équations suivantes [23]:



I.4.3.2. Production de métabolites corrosifs

C'est l'explication la plus simple du phénomène de biocorrosion. Qui est dû au fait que certaines bactéries libèrent au cours de leur métabolisme des substances dont l'action agressive vis à vis des métaux est bien connue [9] [44].

C'est l'exemple de l'acide sulfurique produits par *Thiobacillus*, ou l'hydrogène sulfuré produits par des bactéries sulfatoréductrices [45].

De plus, de nombreuses bactéries et champignons peuvent produire d'importantes quantités d'acides organiques et d'acides minéraux, intervenant dans la modification du pH en provoquant la corrosion du fer et de ses alliages [46].

I.4.3.3. L'aération différentielle

Le biofilm se caractérise par une très haute hétérogénéité, que soit au niveau chimique ou microbiologique. Ce sont donc des conditions favorables à l'établissement des cellules de concentration, d'aération différentielle (Figure I - 9). Il se crée en effet une différence de potentiel entre la zone périphérique considérée comme cathode et le centre du biofilm considéré comme anode [35].

La pauvreté en oxygène dans les zones profondes situées au contact du support facilite la croissance des BSR, qui sont capables de produire une acidification locale qui conduirait à une corrosion localisée [47].

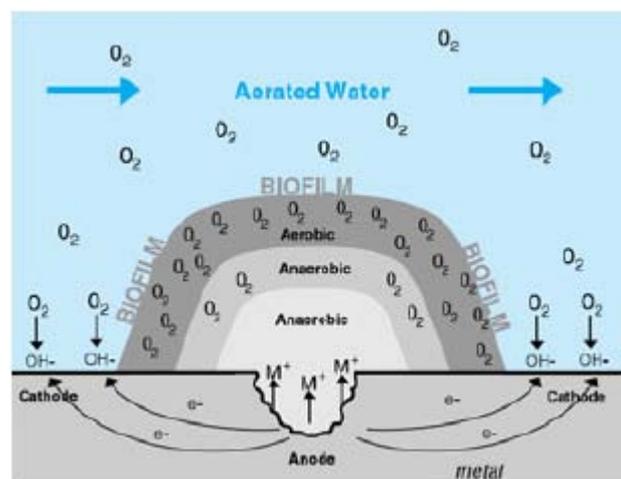


Figure I - 9 : Schéma représentatif d'une zone d'aération différentielle (Haras, [23]).

Dans ce sens de nombreux auteurs tels que: *Degrement* [48], *Coulter* [49] et *Costerton* [50] ont démontrés que la diffusion non uniforme de l'oxygène vers la surface du conduit à une dépolarisation partielle des zones cathodiques, en accélérant le processus de corrosion.

I.4.3.4. INFLUENCE DU CYCLE DE SOUFRE

Selon *Riviere* [51] et *Degrement* [48], l'identification des microorganismes faisant partie du cycle de soufre a révélé la présence des BSR. Certains microorganismes non spécialisés dans la réduction du soufre sont capables de l'utiliser en anaérobiose pour leur croissance. D'autres spécialisés sont responsables de l'oxydation du soufre et de la sulfatoréduction, qui est la cause de la biocorrosion.

1.4.4. Les paramètres influençant la biocorrosion

- **La composition chimique de l'eau** : La présence des ions minéraux : azote, phosphore, soufre, fer et manganèse sous formes de : nitrates, phosphates, sulfates ou sulfure apportera les oligoéléments nécessaires à la croissance des bactéries, celle-ci les utilisera pour leurs propres synthèses ou tirera de leurs transformations l'énergie nécessaire à leurs métabolismes [10].
- **Le pH** optimum du phénomène de biocorrosion se situe autour de la neutralité, car c'est le pH optimal qui favorise la prolifération de la plupart des bactéries [10].
- **La température** joue un rôle important, on peut admettre que le taux de corrosion est multiplié par deux ou par trois quand la température est de 37°C [52].
- **La lumière** conditionne le développement des bactéries photoorganotrophes et photolithotrophes [10].

1.5. La lutte contre la corrosion

Pour limiter les phénomènes de biocorrosion, il est nécessaire d'intervenir sur l'un des trois facteurs qui contribuent à son établissement, à savoir, le matériau, le milieu ou les microorganismes [11].

1.5.1. Les différents types de traitement anticorrosion

1.5.1.1. Traitement physique

Le traitement physique représente un moyen de lutte efficace contre la prolifération bactérienne. Les facteurs physiques les plus utilisés sont le choc thermique, l'élimination mécanique du biofilm (La filtration) et souvent l'irradiation par les rayonnements UV, qui nécessite souvent des durées relativement longues de l'ordre de 150 secondes pour stériliser le milieu. Les paramètres d'irradiation en UV sont estimés à une puissance de 6 Watt et une longueur d'onde proche de 250 nm pour une épaisseur de biofilm de 5 mm environ [26].

1.5.1.2. Traitement biologique

Il s'agit de l'emploi des bactéries antagonistes contre les bactéries corrosives. Ces bactéries peuvent entrer en compétition pour une nourriture peu abondante, pour l'oxygène ou pour une surface insuffisante [53]. L'antagonisme est le principal mode d'inhibition biologique ou la principale forme d'association négative rencontrée dans le monde bactérien [54].

1.5.1.3. Traitement chimique

A l'échelle industrielle le moyen de lutte le plus efficace contre la corrosion est l'utilisation des substances chimiques telles que les inhibiteurs et les biocides.

a) Les inhibiteurs de la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages, car ce traitement ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire de l'électrolyte [55].

i. définition des inhibiteurs de corrosion:

La norme **ISO 8044** définit l'inhibiteur de corrosion comme étant : « une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [28].

ii. Les classes des inhibiteurs de corrosion:

1) Selon le mécanisme d'action électrochimique:

- ***Inhibiteurs anioniques*** : Ils ralentissent la vitesse de la réaction anodique par précipitation de produit anodique des inhibiteurs et les cations métalliques en formant un film passif ou peu soluble à la surface anodique du métal [28].
- ***Inhibiteurs cationiques*** : Il ralentissent la vitesse de la réaction cathodique par adsorption des cations des inhibiteurs sur la surface cathodique du métal en formant une couche monomoléculaire insoluble qui isole la surface du métal du milieu corrosif [28].
- ***Inhibiteurs mixtes*** : Il ralentit à la fois la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique par formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques du métal [28].

2) Selon la formulation chimique :

- **Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :** Les inhibiteurs inorganiques utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins (circuits des eaux de refroidissement), contiennent de l'oxygène dans leur formule. On peut les classer en inhibiteurs non passivants (phosphates, poly phosphates ...) et inhibiteurs passivants (chromates et bichromates, nitrites,...etc). Ce type d'inhibiteurs de composés minéraux en est de moins en moins utilisé, car la plus part d'entre eux sont néfastes pour l'environnement en plus de leur caractère anodique [56].
- **Inhibiteurs organiques :** Ils ont à l'heure actuelle les faveurs des utilisateurs en raison d'une plus faible écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux. Se sont généralement des sous produits de l'industrie pétrolière. Ils renferment au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que: l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre [28].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant la fixation de l'inhibiteur sur le métal, sont :

- La fonction amine (-NH₂).
- La fonction mercapto (-SH).
- La fonction hydroxyle (-OH).

Ces inhibiteurs sont les plus utilisés dans les milieux acides, ils agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels, pour diminuer la vitesse de corrosion. Cette adsorption des inhibiteurs organiques peut se faire essentiellement par deux types de liaison : électrostatiques ou chimiques.

iii. Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques azotés [57]:

En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux, ils peuvent avoir des effets spécifiques :

- **Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif :** La plupart des amines et de leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive.
- **Action filmante à la surface des métaux (aciers) :** Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne (C16 ou C18), l'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire des atomes d'azote de la molécule.

– **Hydrophobisation de la surface du métal** : L'adsorption de l'inhibiteur se fait par l'extrémité hydrophile de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Cette dernière peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant ainsi un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe.

b) Les biocides

A l'échelle industrielle le moyen de lutte le plus efficace contre la prolifération bactérienne est l'utilisation d'agents chimiques, ces agents peuvent être bactéricides, bactériostatiques ou fongicides, qui sont des substances communément désignées sous le terme de biocides [58].

1) Définition :

Hulak [59], a défini le terme de biocide comme étant l'ensemble des produits chimiques dont l'action est de détruire ou d'empêcher le développement des microorganismes. Cependant, ce terme est réservé à des produits chimiques destinés à la protection de matières non vivantes .

2) Caractères généraux :

Un biocide est dit bactériostatique lorsqu'il inhibe le développement des bactéries avec lesquelles il est en contact, sans nécessairement les éliminer. Cette activité est quantifiée par la mesure de la concentration minimale inhibitrice « CMI » [60].

Le biocide est dit bactéricide lorsqu'il tue les bactéries avec les quelles il est en contact. Cette activité est quantifiée par la mesure de la concentration minimale bactéricide « CMB » [14].

Généralement, les biocides à large spectre (actif sur une large variété de microorganismes : bactéries aérobies, bactéries anaérobies, levures et champignons) seront préférés aux biocides à spectre restreint, surtout lorsqu'il s'agit de lutter contre des biofilms qui sont le plus souvent poly microbiens [28]. Ainsi, pour leur efficacité et notamment pour leur bonne pénétration du biofilm, les biocides peuvent être mis en œuvre en association avec les tensioactifs [8].

Dans les formulations commerciales, plusieurs biocides différents sont en général associés afin d'augmenter les chances de réussite de traitement, ou pour élargir le spectre d'activité [14].

3) *Les classes des biocides :*

- *Les agents oxydants* détruisent les microorganismes par oxydation chimique en pénétrant la paroi cellulaire et en perturbant leur métabolisme. Leur action n'est pas sélective et pour certains dépendent du pH [8]. Certains biocides sont très oxydants (chlore, hypochlorite, ozone, eau oxygénée...etc), et peuvent donc conduire à des augmentations significatives des vitesses de corrosion pour les matériaux métalliques [28].
- *Les agents non oxydants* sont employés pour la désinfection des circuits d'eau industriels. Ils sont en général moins corrosifs que les biocides oxydants. Ils attaquent les microorganismes en réagissant avec des constituants cellulaires précis ou en inhibant certains processus métaboliques. Leur activité est sélective et indépendante du pH. Parmi les plus utilisés : Les aldéhydes, les sels d'ammonium quaternaires [8].

4) Mode d'action des biocides :

Les mécanismes d'action d'un biocide ne sont pas encore bien identifiés, ils diffèrent d'un composé à un autre [58], [61]. . D'une manière générale, il existe trois cibles principales pour les biocides (Figure I - 10) :

- La paroi cellulaire
- Le cytoplasme
- La membrane cytoplasmique.

Quel que soit la cible, les étapes d'interaction entre un biocide et une bactérie peuvent se résumer comme suivant : [62].

- Adsorption du biocide par la cellule bactérienne.
- Partition et passage du biocide à la cible.
- Concentration de biocide à la cible.
- Dégât au niveau de la région cible.
- Un effet antibactérien survient finalement de l'interaction prospère du biocide avec sa ou ces cibles.

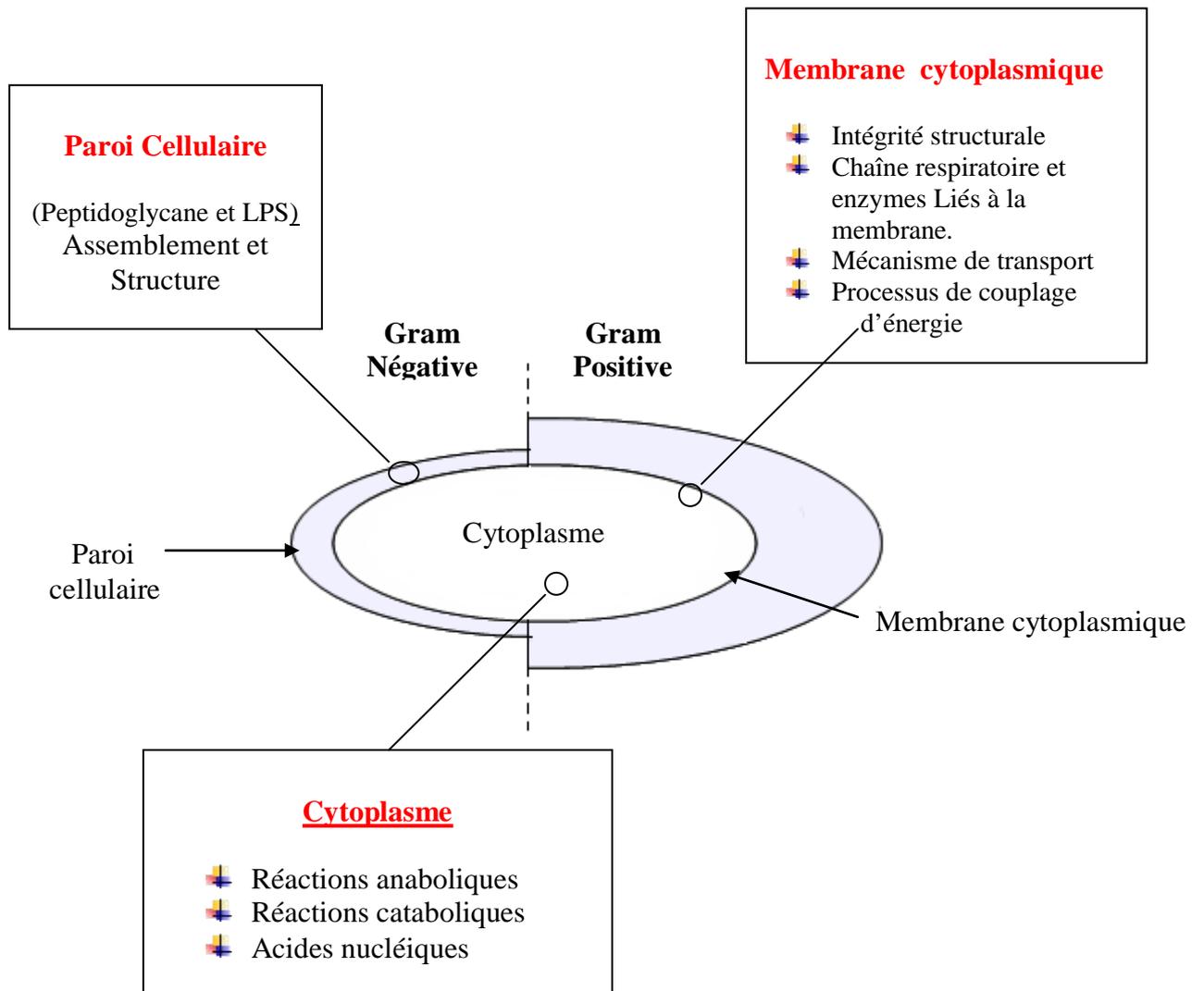


Figure I - 10 : Les cibles potentielles pour les biocides [8].

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Analyse et reconstitution de l'eau d'injection

II.1.1. Analyse chimique de l'eau

L'analyse de l'eau est une discipline délicate qui a ses spécialistes, auxquels il convient de s'adresser pour obtenir une analyse chimique, pour cela l'analyse chimique de l'eau d'injection ainsi que la mesure du pH ont été réalisés au service de Traitement des Eaux au Centre de Recherche et Développement (CRD) SONATRACH BOUMERDES.

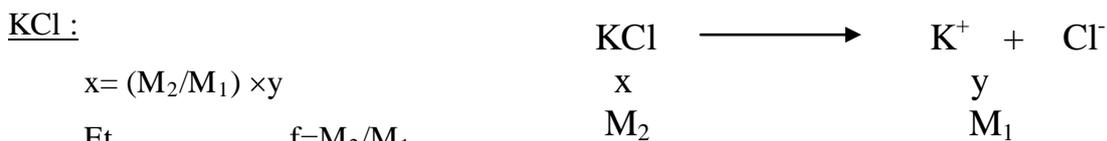
Pour notre étude nous avons travaillé sur l'eau d'injection provenant d'un puits d'HBNS (Hassi Berkine Sud) d'une nappe phréatique contenant uniquement l'eau qui sera transportée par canalisation et réinjectée pour la revalorisation (maintien de pression) du champ pétrolier de cette région.

L'eau d'injection est un habitat pour plusieurs microorganismes. Afin de déterminer les concentrations des différents éléments minéraux présents dans notre échantillon d'eau, une analyse physicochimique a été faite. Cette analyse a porté sur le dosage du : calcium, magnésium, fer, carbonate, bicarbonates, potassium, sodium, chlorure et du sulfate. Pour cela des méthodes classiques (gravimétrie, volumétrie, complexométrie et acidométrie) et des méthodes spectrales (spectrophotométrie et adsorption atomique) ont été utilisées. Les détails de ces méthodes sont disponibles à l'annexe3.

II.1.2. Reconstitution des eaux

Nous soupçonnons la contamination de l'eau prélevée par des inhibiteurs, ce qui nous a conduits à réaliser une reconstitution d'une eau artificielle pour notre étude électrochimique, tout en conservant la même composition en éléments chimiques ainsi que la salinité et le pH.

En se basant sur l'analyse chimique, on reconstitue une eau artificielle à base des sels disponibles au laboratoire. Il s'agit de multiplier chaque quantité d'ions par un facteur spécifique calculé par la méthode suivante :



Avec :

x : quantité de sel ajoutée

y : quantité des ions déterminée par l'analyse.

M_1 : masse molaire des ions.

M_2 : masse molaire des sels.

Donc pour K Cl : $f = 74.551/39.0983 = 1.9067$

$$x = 1.9067 \times y.$$

Ca Cl₂ : $f = 110.9834/40.078 = 2.7691$

$$x = 2.7691 \times y.$$

CaCl₂, 6H₂O : $f = 219.07508/40.078 = 5.4663$

$$x = 5.4663 \times y.$$

CaCl₂, 2H₂O : $f = 147.01396/40.078 = 3$

$$x = 3.6681 \times y.$$

Mg Cl₂ : $f = 95.2104/24.305 = 3.9173$

$$x = 3.9173 \times y.$$

MgCl₂, 6H₂O : $f = 203.30208/24.305 = 8.3646$

$$x = 8.3646 \times y.$$

NaHCO₃ : $f = 84.00654/61.01684 = 1.3768$

$$x = 1.3768 \times y.$$

Na₂SO₄ : $f = 142.04314/96.0636 = 1.4787$

$$x = 1.4787 \times y.$$

Na₂CO₃ : $f = 105.98844/60.0089 = 1.7662$

$$x = 1.7662 \times y.$$

BaCl₂ : $f = 208.2324/137.327 = 1.5163$

$$x = 1.5163 \times y.$$

BaCl₂, 2H₂O : $f = 244.26296/137.327 = 1.7787$

$$x = 1.7787 \times y.$$

$$\underline{\text{SrCl}_2}: \quad f=158.5254/87.62=1.8094$$

$$x=1.8094 \times y.$$

$$\underline{\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}: \quad f=266.61708/87.62=3.040$$

$$x=3.04 \times y.$$

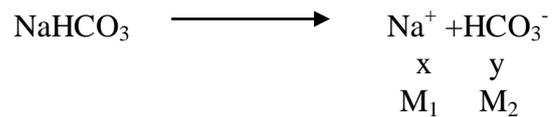
$$\underline{\text{FeCl}_2}: \quad f=126.7504/55.845=2.2696$$

$$x=2.2696 \times y.$$

$$\underline{\text{NaCl}}: \quad m_{\text{NaCl}} = f [m_{\text{Na}^+} - (f_1 \times m_{\text{HCO}_3^-} + f_2 \times m_{\text{SO}_4^{2-}} + f_3 \times m_{\text{CO}_3^{2-}})]$$

$$f = M_{\text{NaCl}} / M_{\text{Na}^+}$$

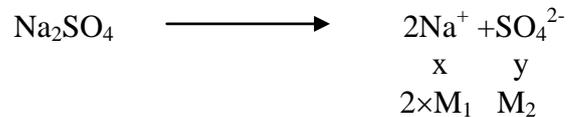
–calcul du facteur f_1 :



$$x = f_1 \times y = (M_1/M_2) \times y \quad ; \quad y = m_{\text{HCO}_3^-}$$

$$\text{Donc: } x = (22.989/61.01684) \times y = 0.3768 \times y.$$

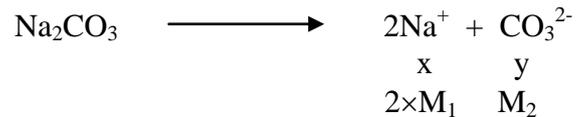
–calcul du facteur f_2 :



$$x = f_2 \times y = (2 \times M_1/M_2) \times y \quad ; \quad y = m_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\text{Donc: } x = (2 \times 22.989/96.0636) \times y = 0.4787 \times y.$$

–calcul du facteur f_3 :



$$x = f_3 \times y = (2 \times M_1/M_2) \times y \quad ; \quad y = m_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$\text{Donc: } x = (2 \times 22.989/96.0636) \times y = 0.4787 \times y$$

Avec :

x : quantité des ions de Na^+ ; y : quantité des ions combinés avec Na^+

$M_1 = M_{\text{Na}^+}$ (masse molaire de Na^+) ; M_2 : masse molaire des ions combinés avec Na^+ .

II.2. Etude microbiologique

L'échantillon d'eau d'injection ayant servi pour notre étude provient du puits injecteur d'eau, du champ pétrolier d'**HBNS**, bassin de **BERKINE**.

II.2.1. Analyse microbiologique de l'eau d'injection

La mise en évidence de la flore microbienne hétérogène caractéristique de l'échantillon nécessite la réalisation des techniques microbiologiques classiques.

II.2.1.1 Isolement et dénombrement de la flore microbienne

La culture et le dénombrement des microorganismes présents dans l'eau sont réalisés sur des milieux de culture spécifiques pour chaque type de microorganismes [63]. Dans nos travaux, les milieux de culture spécifiques sont préparés préalablement au niveau du laboratoire de corrosion bactérienne (CRD /SONATRACH).

i. Préparation des dilutions décimales :

A partir de la solution mère (l'échantillon d'eau à analyser) on prélève stérilement, à l'aide d'une pipette graduée, un volume de 1ml que l'on introduit dans le premier tube à essai contenant 9 ml d'eau physiologique. Après homogénéisation, la dilution 10^{-1} est obtenue. Avec une nouvelle pipette stérile on prélève 1ml du 1^{er} tube et l'on introduit dans le 2^{ème} tube pour la dilution 10^{-2} , ainsi de suite jusqu'à l'obtention de la dilution 10^{-10} [64].

ii. Techniques d'ensemencement :

– *L'ensemencement en surface* s'effectue après avoir coulé le milieu de culture dans les boîtes de Pétri à raison de 15ml, on prélève 0.1ml de chaque dilution avec une pipette Pasteur stérile, puis on l'étale avec une pipette en râtaux à la surface du solide. [65]. Ce type d'ensemencement permet l'isolement des germes aérobies stricts et les germes totaux [66].

L'ensemencement en profondeur s'effectue par l'introduction de 1ml de l'échantillon d'eau de chaque dilution dans une boîte de Pétri. En suite, le milieu de culture liquéfié et refroidi à 45°C est coulé dans les boîtes à raison de 15ml par boîte. Ce type d'ensemencement permet l'isolement des germes anaérobies stricts [66].

– *L'ensemencement en masse* s'effectue par l'introduction de 1ml de l'échantillon d'eau et de chaque dilution est incorporé dans le milieu de culture en surfusion à 45°C, bien homogénéiser puis laissé solidifier. Cela permet l'isolement des germes aéro-anaérobies facultatifs. Les colonies se développent à la fois dans la masse et en surface [66].

Le tableau II - 1 regroupe les milieux de culture spécifiques à chaque groupe de microorganismes et leurs conditions de culture.

Groupes microbiens	Types d'ensemencement	Composition chimique des milieux de culture spécifiques (pour 1000 ml d'eau distillée)	Température et temps d'incubation
Levures et moisissures	En surface (boîtes de Pétri)	<p style="text-align: center;">Sabouraud</p> <p>D'après : <i>Nelly, [67]</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 10g de péptone. • 20g de glucose. • 20g d'agar-agar • pH= 5.5 à 6. 	37°C pendant 48 heures.
Bactéries aérobies-anaérobies facultatives	En profondeur (tubes à essais)	<p style="text-align: center;">Gélose viande foie</p> <p>D'après <i>Nelly, [67]</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 30g base viande foie • 2g glucose. • 6g d'agar-agar • pH=7.4 à 7.6 	37 °C pendant 48 heures
Bactéries aérobies strictes (totale)	En surface (boîtes de Pétri)	<p style="text-align: center;">Gélose nutritive</p> <p>D'après <i>Nelly, [67]</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 15g péptone trypsine. • 3g d'extrait de levure. • 5g de Na Cl. • 15g d'agar-agar • pH=7. 6 à 7.8 	37 °C pendant 48 heures Dans un incubateur à CO ₂
Bactéries anaérobies strictes (totale)	En profondeur (boîtes de Pétri)		

Tableau II - 1 : Les conditions de culture et d'isolement des différents groupes microbiens présents dans l'eau d'injection

iii. Techniques de dénombrement :

Le dénombrement des colonies bactériennes obtenues s'effectue à l'aide d'une loupe d'agrandissement facilitant le comptage à l'œil nu. Les résultats sont exprimés en **UFC / ml** (unité formant colonie par millilitre). Le nombre caractéristique N est calculé par la formule de **Kass** :

$$N = n \frac{1}{D} \frac{1}{V} \quad [27]$$

N : nombre de germe / ml

n : nombre de colonies comptées (il doit être compris entre 30 et 300 colonies).

D : la dilution

V : volume d'échantillon étalé

II.2.1.2. Culture et isolement des BSR

La culture et le dénombrement des bactéries sulfatoréductrices présents dans l'eau d'injection sont réalisés sur un milieu de culture spécifique : « **API – RP 38** » (Américan Pétroléum Institut), dont la formule chimique est donnée par la norme: **NACE INTERNATIONAL, (2003)**. Ce milieu spécifique est préparé au sein du laboratoire de corrosion bactérienne (**CRD /SONATRACH**).

i. Préparation des milieux de culture

Le milieu de culture contient une base de sels minéraux, une source de carbone, une source d'azote et une source d'énergie.

Les différents constituants du milieu sont pesés et dissous avec de l'eau distillée dans une fiole de 1000 ml. L'ensemble est mis sous agitation et le milieu est ensuite réparti dans des flacons de type pénicilline à raison de 9 ml. Ces flacons sont capsulés, barbotés à l'azote pendant 10 s et autoclavés à 120°C durant 20mn à 1bar. [68]

ii. Dénombrement des BSR sur milieu de culture liquide (test kit)

Ce procédé classique consiste à la mise en culture de dilutions successives : [8]

– Des flacons de type pénicilline contenant le milieu de culture liquide stérile sont regroupés en série de 10. Par la suite à l'aide d'une seringue stérile, on prélève 1ml de l'échantillon d'eau d'injection qu'on introduit dans le 1^{er} flacon, donnant la dilution 10⁻¹. Après agitation, on prélève 1ml du 1^{er} flacon qui sera injecté dans le 2^{ème} flacon. Cette

action est répétée jusqu'au 6^{ème} flacon qui correspond à la dilution 10^{-10} [69]. Ces séries de flacons sont ensuite incubées pendant 15 jours, minimum à 37°C.

Après incubation, la présence des BSR est révélée par un noircissement du milieu dû à la libération d'hydrogène sulfuré (H_2S) précipité sous forme de sulfure de fer (FeS), [70]. La concentration des BSR est donnée par la plus forte dilution ayant viré après une durée de 15 jours (Figure II - 2) [68].

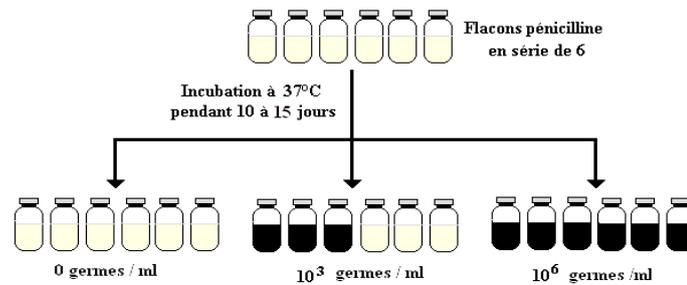


Figure II - 2 : Principe de dénombrement des BSR dans un milieu de culture liquide par la méthode du test kit [68].

II.2.2. Etude de la cinétique de croissance des BSR mixtes

Pour arriver à établir la courbe de croissance des BSR, on procède à la préparation d'une culture mixtes des BSR dont l'évolution est suivie pendant 15 jours et cela afin d'évaluer le comportement de ces bactéries dans le milieu de culture choisi. Pour une telle étude on procède à la préparation d'une préculture pour obtenir des BSR jeunes, qui serviront aussi d'inoculum pour la culture.

Pour les essais de croissance en milieu liquide, une culture mixte des BSR est utilisée. Cette culture est récupérée de la technique du test kit [68].

II.2.2.1 Préparation des précultures de BSR mixtes

La préculture de BSR est effectuée selon la méthode de [71]. (Figure II - 3). Afin de lancer notre étude, des précultures des BSR mixtes ont été préparées dans des erlens Meyer de 100ml contenant le milieu naturel « eau d'injection » enrichie en éléments chimiques du milieu API - RP 38 (NACE, 2003).

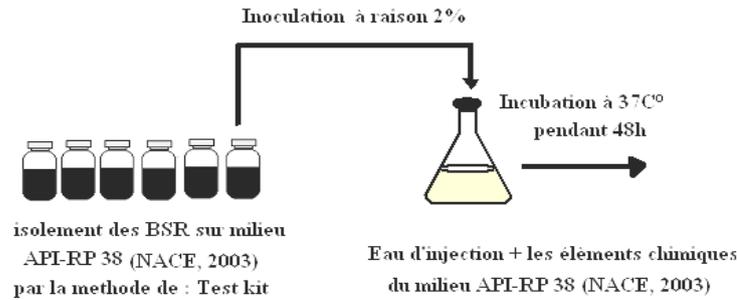


Figure II - 3 : Préparation de la préculture de BSR mixtes selon la méthode de Miller et Wolin (in Canivez, 1990 [71]).

Les erlens meyer ainsi préparés sont fermés par des bouchons en caoutchouc, barbotés à l'azote et autoclavés à 120°C durant 20[mn] à 1[bar]. Après autoclavage et au voisinage d'un bec Benzène, on inocule le milieu avec les souches des BSR mixtes isolée in situ, pour cela, 2ml sont nécessaires Les erlens meyer sont agités, puis incubés à 37°C pendant 48h.

II.2.2.2. Préparation des cultures des BSR mixtes

Les cultures sont conduites dans des erlens meyer de 500 ml remplis avec le milieu API-RP38 exempt de fer, les erlens meyer sont barbotés à l'azote et stérilisés à l'autoclave à 120°C pendant 20 minutes à 1 bar. Ensuite ils sont inoculés à raison de 10% à partir des précultures âgées de 48 heures ayant subis une centrifugation à une vitesse de 4000 tours par minute pendant 10 minutes dont le but est de décanter le FeS. Cette préparation est illustrée sur la Figure II - 4 :

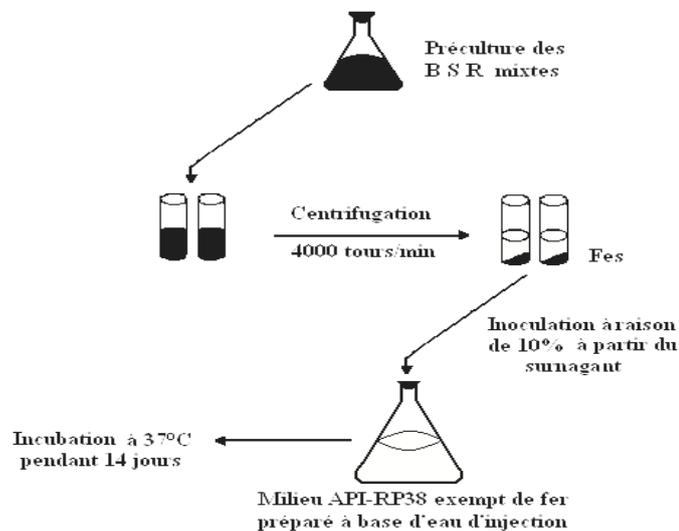


Figure II - 4 : Préparation de la culture des BSR mixtes.

Les cultures sont ensuite incubées à 37°C pendant 14 jours. Durant cette période, les mesures de : dénombrement des BSR, densité optique et variation du pH sont effectuées quotidiennement.

II.2.2.3 Dénombrement des BSR (test kit)

Un volume de 1ml de la culture est prélevé quotidiennement à l'aide d'une seringue stérile, puis introduit par la méthode des dilutions successives (test Kit) dans une série de flacons de type de pénicilline, contenant le même milieu que celui de la préculture ayant servi à leur inoculation (milieu API-RP38). Les séries ainsiensemencées sont incubées à 37°C pendant 14 jours. Le résultat obtenu permet de suivre l'évolution de la culture considérée. La plus forte dilution ayant virée correspond aux nombres de germes présents, ces mesures nous permettent d'établir la courbe d'énumération des BSR :

$$N \text{ (germes/ ml)} = f(t).$$

II.2.2.4. Mesure de la densité optique (DO)

L'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique ou biochimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité d'un rayonnement électromagnétique incident à une certaine fréquence.

La suspension bactérienne se comporte comme une suspension absorbante de la lumière. L'intensité de la lumière transmise est inversement proportionnelle à la concentration microbienne. Au fur et à mesure que la concentration des bactéries augmente, la quantité de la lumière transmise diminue [65].

Il est de pratique d'utiliser cette méthode comme indice de la croissance bactérienne, en effet la mesure de la densité optique permet d'estimer la concentration des cellules bactériennes présentes dans le milieu. Cette DO est définie par la loi de Lambert- Berr :

$$A = \varepsilon \times L \times C \quad [28]$$

A : l'absorbance ;

L : l'épaisseur de la cuve [cm] ;

C : la concentration de la substance absorbante [mol/l] ;

ε : le coefficient d'absorption moléculaire [l/mol.cm].

La DO est mesurée par un spectrophotomètre UV-V. La longueur d'onde de travail correspond au maximum d'absorption pour la culture bactérienne, elle est de 630 nm. Pour la

mesure, une cellule en verre de 1cm d'épaisseur est remplie avec le milieu de culture stérile (milieu API-RP38 exempt de fer) qu'est le blanc. La même cuve est ensuite remplie avec la culture mixte des BSR.

II.2.2.5 Mesure de la variation du PH

La différence de potentiel existant entre une électrode en verre et une électrode de référence (calomel KCl saturé) plongeant dans une même solution, est une fonction linéaire du pH de cette solution. La détermination consiste en la mesure d'une différence de potentiel, qui s'effectue à l'aide d'un dispositif pH-mètre.

On prélève à l'aide d'une pipette 10 ml de l'échantillon et on le met dans un bécher propre. L'électrode du pH-mètre est rincée avec l'eau distillée puis introduite dans le bécher sous agitation magnétique. La valeur de pH sera affichée par l'appareil, après stabilisation.

II.3. Etude électrochimique

Les méthodes réservées à l'étude au laboratoire, consistent à obtenir une courbe de polarisation du métal étudié. L'exploitation de cette courbe permet de déterminer des paramètres importants tels que : le temps de stabilisation du potentiel à l'abandon, le potentiel de corrosion du matériau, la densité du courant de corrosion, la vitesse de corrosion, ... etc.

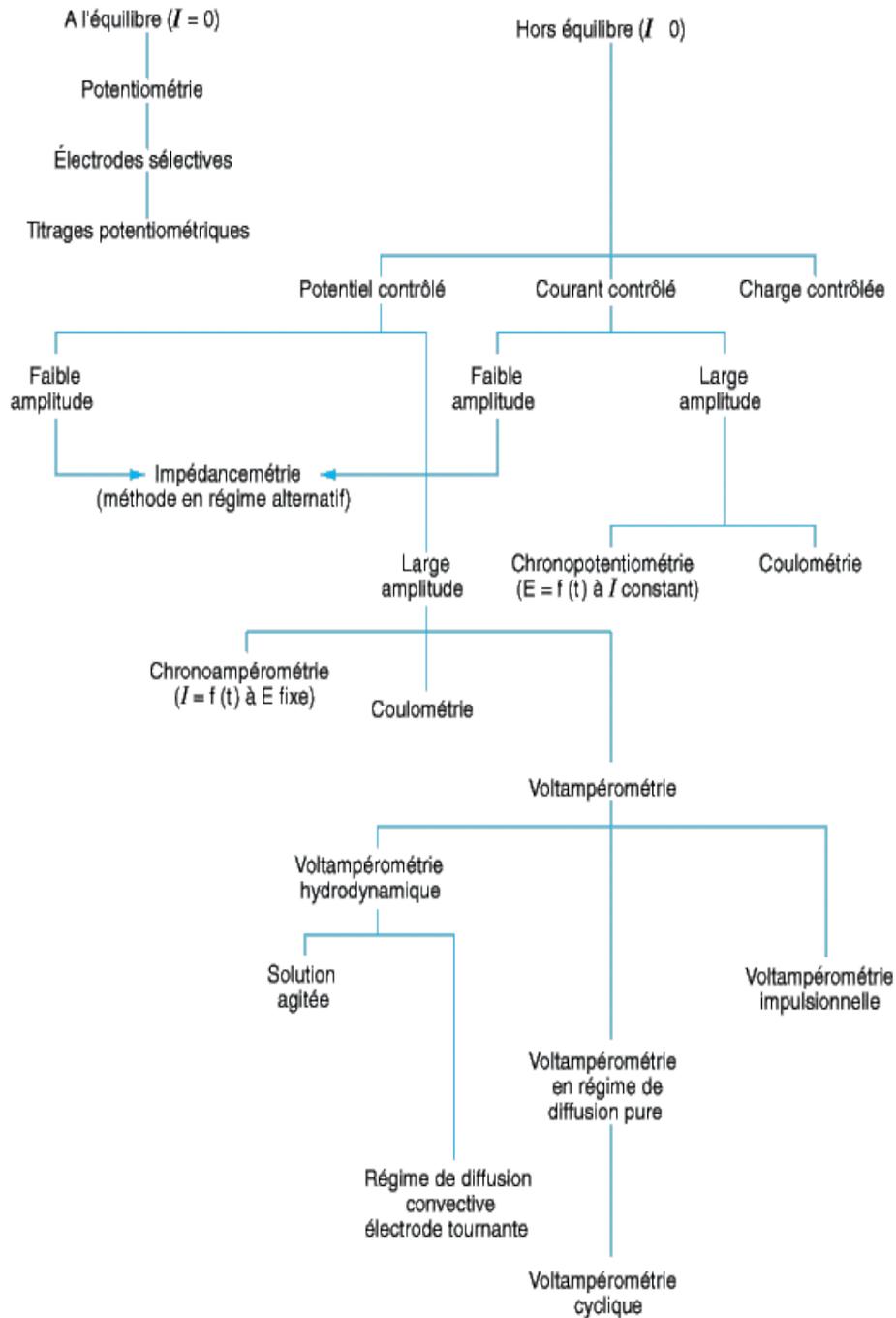


Figure II – 5 : Organigramme récapitulatif des différentes méthodes électrochimiques.

Durant notre travail on s'est limité à quelques méthodes conventionnelles, utilisées dans la plupart des recherches, études et publications, s'intéressant à la biocorrosion telles que la voltampérométrie, la résistance à la polarisation linéaire et l'impédancemétrie. Ainsi que d'autres méthodes spécifiques au type de corrosion enregistrée, qui est la piqûration. Nécessitant des méthodes appropriées telles que la Chronoampérométrie et la Voltampérométrie cyclique.

II.3.1. Montage électrochimique

La chaîne électrochimique utilisée est composée de (figure II - 6) :

- a. Potentiostat / galvanostat :** Type **EGG** model **273A**, il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- b. Electromètre :** Type **EGG**, model **273A**. C'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le potentiostat / galvanostat.
- c. Analyseur :** C'est un analyseur de fonction de transfert **SOLARTON**, modèle **SI 1255**, (pour la mesure d'impédance électrochimique). Il permet d'imposer une excitation à l'aide d'un courant alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquence.
- d. Bouteille d'azote :** Elle est munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 bars, utilisée pour le traitement du milieu électrolytique.
- e. Bain Marie :** C'est un bain thermostaté fixé à une température de l'ordre de 38°C dont le quel est plongée la cellule électrochimique.
- f. Equipement informatique :** Comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettant de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques :
 - i. Le logiciel **352Soft corr III**, pour les méthodes voltampérométriques ;
 - ii. Le logiciel **Z plot, Zview**, pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.

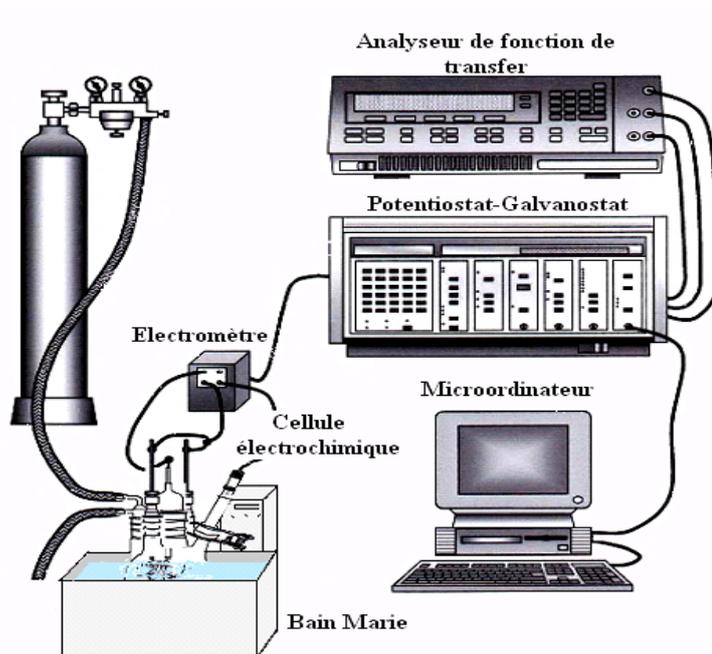


Figure II - 6 : Schéma du montage électrochimique utilisé

g. Cellule électrochimique : Elle est en Pyrex de type E.G.G PARC, model K47. Son volume est de 1000 ml (Figure II - 7), elle est munie de 5 orifices rodés pour supporter les accessoires suivants :

- Une électrode de travail.
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS).
- Un barboteur de gaz en verre.
- Deux contre électrodes en graphites de 6mm de diamètre et 30cm de longueur.

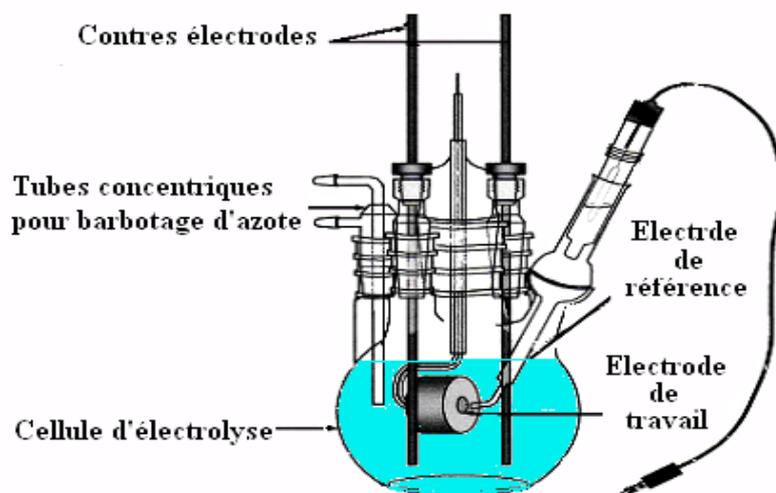


Figure II - 7 : Illustration schématique de la cellule électrochimique

1) Les électrodes auxiliaires :

Les électrodes auxiliaires ou les contres électrodes sont formées par deux tiges en graphite immergée dans la solution. Elles sont en court-circuit et placées symétriquement de part et d'autre de l'axe de l'électrode de travail et l'électrode de référence pour assurer une meilleur répartition des lignes de courant [72].

2) L'électrode de référence :

C'est une électrode au calomel saturé, elle est très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de 0,2412 [V] à 25°C par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH) [72].

L'électrode de référence est reliée au milieu de culture par l'intermédiaire d'un pont rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). L'extrémité de cette électrode se termine par un tube capillaire fin en verre fritté appelé " capillaire Luggin-Haber " conçu de façon à être placé à proximité de l'électrode de travail à une distance d'environ 2mm (Figure II - 8).

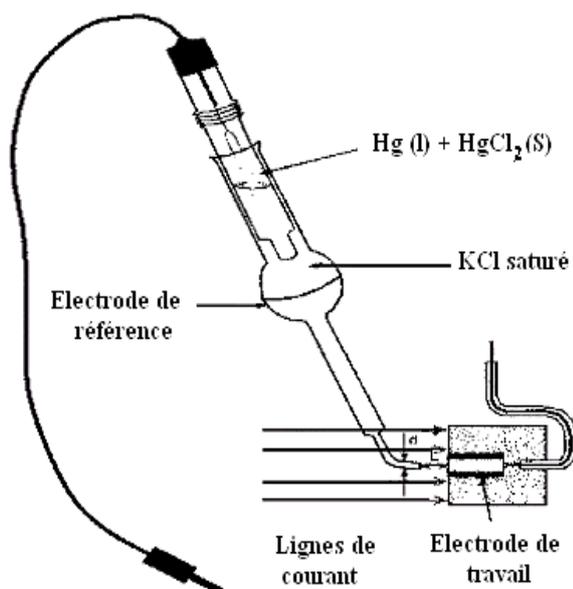


Figure II - 8 : Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'électrode travail.

3) L'électrode de travail

a) Caractéristiques de l'acier utilisé

L'échantillon d'acier utilisé pour la préparation des électrodes de travail est un acier au carbone normalisé API 5L grade X52. Utilisé pour la fabrication des canalisations servant à transporter l'eau d'injection. Le choix de ce matériau est dû à sa résistance à la corrosion par la formation d'un film stable (passivation) [8].

C'est un acier au carbone en présence d'autres éléments en proportions plus ou moins importantes tel que le Mn, Si, N,...etc. L'analyse chimique donnée en pourcentage massique de cet acier se résume dans le tableau II - 2 suivant :

Elément	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Al	B
%	0.21	0.90	0.26	0.015 max	0.015 max	-	-	-	0.09	-	0.03	-

Tableau II - 2 : Composition chimique de l'acier au carbone (API 5L grade X52)

Sa composition chimique est spécifique et son processus de fabrication rigoureusement contrôlé.

Cet acier est produit dans le plus grand respect des normes de qualité afin de satisfaire aux cahiers des charges les plus sévères. La norme de référence est le standard API 5L (American-Pétroléum-Institute).

Il permet de satisfaire à des exigences particulières, comme la résistance à la fissuration par l'hydrogène (HIC) ou une haute ductilité à basse température.

Les principales caractéristiques des aciers pour tubes sont leur très haute résistance à la rupture et leur excellente ténacité à très basse température pour les aciers de forte épaisseur. De plus, ces qualités présentent une bonne aptitude au soudage, obtenues grâce à une composition chimique adaptée (valeur particulièrement basse de leur carbone équivalent).

La régularité des caractéristiques mécaniques des aciers destinés à la fabrication de gros tubes soudés facilite les opérations de formage et de soudage.

Compte tenu des analyses chimiques utilisées, les aciers pour tubes ne présentent aucun risque de fissuration à froid du cordon de soudure et la simple application des règles usuelles de soudage suffit à l'obtention d'une bonne qualité de soudure.

Equivalence des marques et normes :

	API 5L:2000	EN 10208-2:1996
X52 AFCS	X52	L360MB

Caractéristiques mécaniques :

	Epaisseur (mm)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A ₅₀ (%)	KV 0°C (J)
API 5L Grade :X52	5 - 20	359 - 531	455 - 758	≥ 26,4	≥ 40

b) Technique de préparation de l'électrode de travail

Avant d'entreprendre les mesures électrochimiques, des électrodes de travail en acier sont préparées. Les échantillons d'acier destinés à la préparation des électrodes de travail, ont été découpés sous forme de cube de 1cm³ de surface. Sur l'une des extrémités de chaque cube est soudé un fil électrique en cuivre gainé. Le cube en acier et le fil conducteur en cuivre sont enrobés avec une résine d'Araldite, ne laissant apparaître qu'une seule face libre (active). Après un temps de refroidissement d'environ 15 minutes, l'échantillon est démoulé (Figure II - 9).

La surface métallique libre de l'électrode de travail est polie mécaniquement, avec du papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie décroissante soit de 180 à 1200 mesh, sur une polisseuse. Elles sont ensuite dégraissées à l'acétone pour l'élimination des impuretés, puis lavées à l'eau distillée. Leur utilisation doit être immédiate, pour éviter tout risque d'altération de la surface métallique par corrosion atmosphérique.

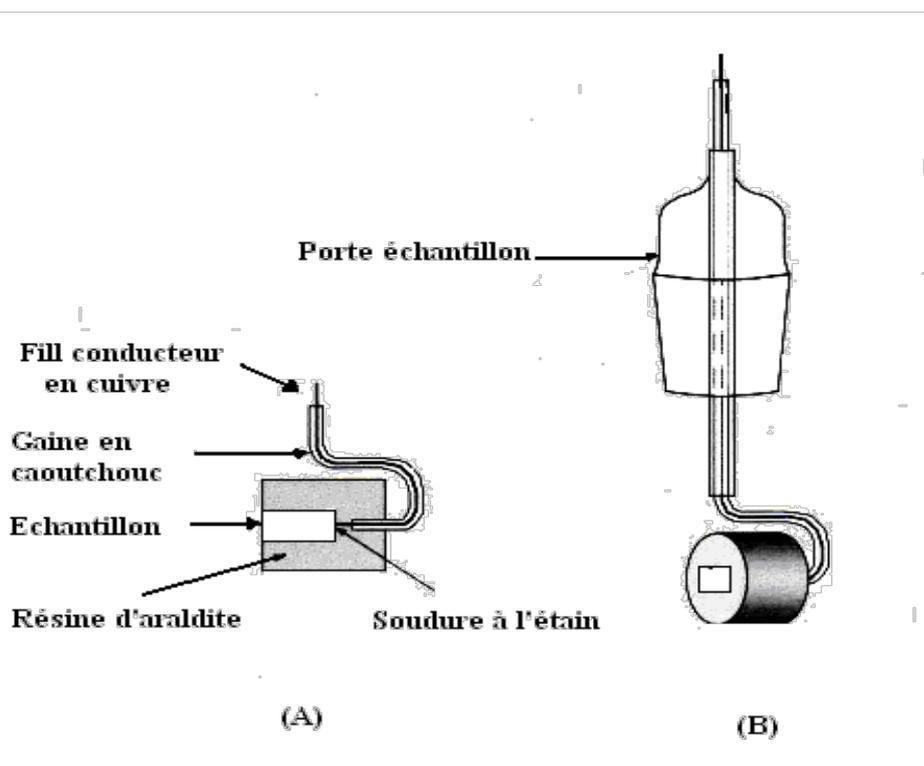


Figure II - 9 : Schéma de l'électrode de travail : (A) Coupe transversale de l'échantillon et (B) l'électrode dans le porte échantillon.

II.3.2. Préparation de l'électrolyte

Des précultures ont été réalisées dans des erlens Meyer de 100 ml remplis avec le milieu de culture spécifique aux BSR, API-RP 38 (NACE, 2003). Une fois fermés, les erlens Meyer sont barbotés à l'azote, puis autoclavés à 120°C pendant 20 minutes. Après refroidissement, et au près du bec Bunsen, chaque erlen Meyer est inoculé à raison de 2% à partir des flacons de type pénicilline contenant une culture mixte des BSR suivie d'une incubation à 37 °C pendant 48 heures [71].

L'électrolyte utilisé dans les différents essais électrochimiques s'agit de l'eau d'injection enrichie avec les éléments chimiques du milieu API- RP 38 (NACE, 2003). Dans un erlen Meyer de 1000 ml, les différents éléments chimiques sont pesés et dissous avec de l'eau d'injection, l'ensemble est mis sous agitation pendant quelques minutes, l'erlen Meyer est ensuite bouché et autoclavé à 120°C, à une pression d'un bar pendant 20 minutes.

II.3.3. Conduite des essais électrochimiques

Avant le lancement de chaque essai électrochimique, les opérations suivantes sont réalisées :

- Remplissage de la cellule électrochimique avec 600ml de la solution électrolytique.
- Placer l'électrode de référence, les contres électrodes et le dispositif de barbotage dans la cellule et connecter les électrodes à l'électromètre.
- Barbotage de l'électrolyte pendant 30 minutes à l'azote pour chasser l'oxygène dissout.
- Introduction de l'électrode de travail dans la cellule électrochimique après la désaération de l'électrolyte.
- Un barbotage modéré à l'azote est également maintenu durant les mesures électrochimiques.

L'objectif de cette étude est de simuler in vitro un cas de corrosion bactérienne entretenue exclusivement par une population mixte de BSR. Ceci permet de vérifier la particularité corrosive de ce groupe bactérien en observant les conséquences de son attaque sur une surface métallique. Pour cela, deux systèmes ont été étudié :

1) Système inoculé (Eau d'injection + milieu de culture + BSR): En vue d'étudier la corrosivité des BSR vis-à-vis de l'acier, il a été nécessaire de simuler un cas représentatif de ce phénomène, pour cela, la cellule électrochimique est remplis avec la solution d'essai, après l'avoir stérilisée à l'autoclave à 120°C pendant 20 minutes et barbotés à l'azote . L'électrode de travail est plongée dans la cellule, puis elle est contaminées par les précultures des BSR mixtes âgées de deux jours à raison de 10% . Par la suite la cellule électrochimique est incubée à 37°C et agitée en permanence, pendant un nombre de jours donné. Les mesures électrochimiques sont réalisées quotidiennement. Pour ce système, Il a fallu utiliser pour chaque mesure, une cellule différente, donc une cellule destinée à chaque jour étudié. Et cela à cause de la technique de la voltamétrie cyclique, nécessitant une grande polarisation qui détériore la surface étudiée.

2) Système Blanc (Eau d'injection + milieu de culture): La préparation de la cellule électrochimique se fait de la même manière que la culture précédente. Toutefois dans le cadre de l'étude de ce témoin, nous n'avons utilisé qu'une seule cellule pour toutes les mesures quotidienne et aussi l'inoculation par les BSR n'a pas eu lieu. Les tests électrochimiques sont suivis pendant 21 jours.

II.3.4. Techniques électrochimiques utilisées

II.3.4.1 Voltampérométrie

La méthode voltampérométrique consiste à balayer une gamme de potentiel, cette méthode est utilisée pour suivre l'évolution du comportement électrochimique du matériau, par conséquent, localiser les domaines actif, passif et transpassif d'un système Réd/Ox (matériau - solution), et déterminer les principaux paramètres : E_{corr} , I_{corr} et V_{corr} . Le tracé des courbes de polarisation [$I=f(E)$] donne la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une contre électrode de graphite, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, ceci par rapport à une électrode de référence (électrode au calomel saturé).

La vitesse de balayage du potentiel varie de 0,1 mV/sec à 5 mV/sec. Les mesures de courant et de potentiel permettent de comprendre le ou les mécanismes qui se déroulent à l'interface « électrode à étudier - solution » et de prévoir comment un matériau métallique réagira à l'exposition à un environnement particulier.

Ces mesures sont caractérisées par leur rapidité à identifier les combinaisons solution - matériau et à indiquer la capacité de ce dernier à se protéger de lui-même contre les attaques agressives du milieu corrosif.

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques sont divisées en réaction d'oxydation et réaction de réduction qui constituent les réactions de base. Pour le système de corrosion étudié dans notre cas, elles sont illustrées, en absence d'oxygène par les deux réactions suivantes :



Lorsque le métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé potentiel de corrosion ou potentiel à l'abandon (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution.

1) Mesure du potentiel à l'abandon

A fin de mesurer le potentiel à l'abandon de l'électrode (ou potentiel de corrosion), on fait appel à la méthode dite potentiométrique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps [$E = f(t)$]. Ce potentiel est aussi appelé « potentiel au repos » ou « potentiel en circuit ouvert » ou encore « potentiel stationnaire ». En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsqu'aucun courant n'est imposé à cette électrode de travail.

– La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Elle permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité. Néanmoins, ce potentiel n'est pas seulement caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif. Notons aussi que la réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal - solution varie avec le temps cependant, ce potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

– C'est une grandeur complexe qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des micro piles locales qui interviennent dans les phénomènes de corrosion.

– En fin, sachons que ce potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps, car c'est une variable transitoire. En effet, la nature de la surface de l'électrode peut se modifier au cours du temps ainsi que les conditions aux interfaces (T° , pH et concentration).

2) Techniques potentiodynamiques

2.1) Méthode de Tafel

Si on impose un potentiel E_{imp} différents de E_{corr} , à l'électrode de travail on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (I) qui circule à travers le système électrode – solution est relié à la surtension de transfert de charge par l'équation de Butler - Volmer et la trace de la courbe [$I = f(E)$] d'un tel système correspond à cette équation.

$$i = i_{corr} \left[\text{EXP} \left(2,3 \frac{E_{imp} - E_{corr}}{b_a} \right) - \text{EXP} \left(-2,3 \frac{E_{imp} - E_{corr}}{b_c} \right) \right] \quad [29]$$

i : densité de courant [mA/cm^2].

i_{corr} : densité de courant d'échange.

E_{imp} : potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV).

b_a, b_c : respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique, comptées positivement (V/décade).

L'équation précédente ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transfert de matière, c'est-à-dire si elle est sous contrôle de transfert de charge pur.

La courbe globale [$I = f(E)$] ne permet pas de déterminer directement la valeur de i_{corr} puis qu'on ne doit pas tracer les courbes élémentaires anodique et cathodique. La détermination de la valeur de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (4) telle que la loi de Tafel.

Cette loi utilise les portions de la courbe [$I = f(E)$] éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour $E_{IMP} \gg \gg E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E_{imp} \ll \ll E_{corr}$ (domaine cathodique).

$$i = i_{corr} \left[\text{EXP} \left(2,3 \frac{E_{imp} - E_{corr}}{b_a} \right) \right] \quad [30]$$

Cette équation indique que la courbe $[\log(I) = f(E)]$ doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel » elle met en évidence la relation entre $\log(I)$ et la surtension η . On prenant le logarithme, on obtient :

$$E_{imp} - E_{corr} = \frac{b_a}{2,3} (\log i - \log i_{corr}) \quad [31]$$

Ou : $\eta = a + b \log i$ avec : $\eta = E_{imp} - E_{corr}$

Cette dernière équation représente la loi de Tafel sous sa forme généralisée.

La détermination expérimentale des paramètres E_{imp} , E_{corr} , V_{corr} et des constantes de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c) se fait à partir d'une représentation potentiodynamique (voir figure : II – 10). Le coefficient directeur de la droite de Tafel est « la pente de Tafel ». Sa valeur est donnée par:

$$b_a = 2,3 \frac{RT}{\alpha_a \cdot n_a \cdot F} \quad (\text{pente de Tafel anodique})$$

Le même raisonnement reste valable pour les simplifications concernant la pente cathodique :

$$b_c = 2,3 \frac{RT}{(1 - \alpha_c) \cdot n_c \cdot F} \quad (\text{pente de Tafel cathodique})$$

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique d'un matériau.

Jusqu'au potentiel égal au potentiel de corrosion $E = E_{corr}$ autrement dit pour $\eta=0$, la valeur du courant déterminée ainsi correspond alors au courant de corrosion i_{corr} .

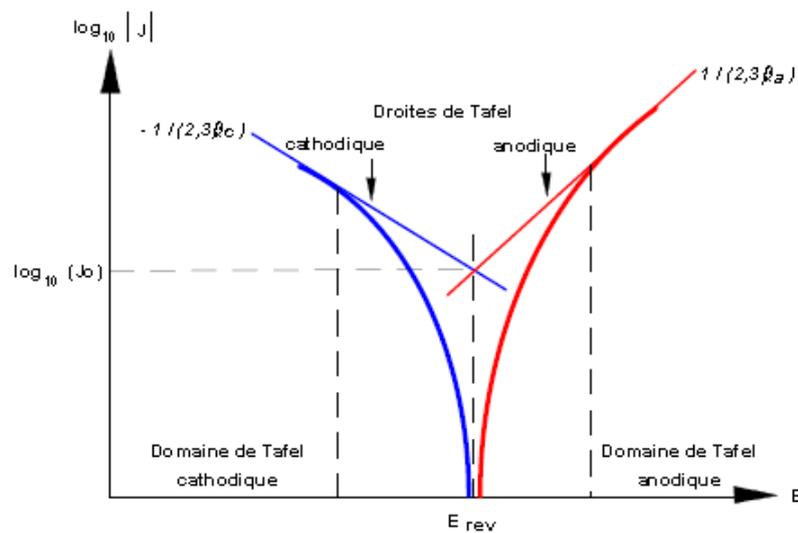
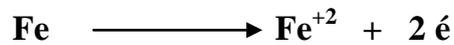


Figure II - 10 : détermination du potentiel de corrosion à partir des droites de Tafel.

Limites de validité de la loi de Tafel :

La loi de Tafel n'est valable que dans le cas d'un transfert de charge pur appelée « polarisation d'activation ». C'est-à-dire qu'elle correspond aux variations d'énergie libre de l'interface matériau - solution liées au passage des atomes du matériau à l'état d'ions ou inversement



- C'est elle qui intervient dans le phénomène de corrosion (pas de diffusion, pas d'adsorption des espèces en tant que processus limitant).
- Cette loi n'est valable qu'en milieu acide.
- On utilise surtout la partie cathodique pour le tracé de la droite de Tafel car au niveau anodique, la surface de l'échantillon est perturbée d'où le risque de non obtention résultats fiables et répétables.
- La loi de Tafel reste seulement valable pour les surtensions assez élevées
- Les micros anodes sont le siège d'une seule réaction d'oxydation et les micros cathodes d'une seule réaction de réduction, la loi de Tafel donne de bons résultats expérimentaux sur les électrodes polarisées entre ± 300 mV par rapport au potentiel de corrosion.

2.2) Technique de polarisation linéaire

La méthode de la résistance de polarisation linéaire consiste à mesurer la pente de la courbe intensité- potentiel ou potentiel de corrosion. Cette pente a les dimensions d'une résistance et pour cette raison, elle est désignée sous le nom de résistance à la polarisation R_p .

Pratiquement on impose à l'électrode de travail par balayage de potentiel une surtension alternativement anodique et cathodique de très faible amplitude (quelques millivolts) autour du potentiel de corrosion et on mesure le courant (I) résultant, la résistance à la polarisation : peut être déterminée sur plusieurs cycles. Elle permet au moyen de la relation de Stern-Geary d'atteindre la vitesse de corrosion en connaissant les constantes de Tafel b_a et b_c :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p}$$

Dans le cas de la réaction cathodique est contrôlée par la vitesse de diffusion (oxygène), la valeur de b_c peut être considérée comme infinie, l'équation précédente se réduit

alors à :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (B : \text{constante de Stern et Geary}) \quad [32]$$

Le point faible de cette méthode est qu'il faut connaître les valeurs des pentes de Tafel pour calculer le courant de corrosion : généralement ces valeurs sont déterminées par la première méthode de Stern (avec toutes les réserves qui peuvent être faites sur sa précision).

Dans le cas d'une mesure rapide ou comparative, on prend souvent $b_c = 0,06$ V/déc et b_a est généralement compris entre 0,06 et 0,12 V/déc ($B \approx 21,71$). Dans ce cas l'incertitude sur le courant de corrosion est d'environ 20%.

2.3) La Voltamétrie Cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique transitoire qui a peu à peu remplacé la polarographie car elle ne considère pas les processus de transfert d'électrons comme un phénomène purement thermodynamique. L'aspect cinétique du transfert de charge (le transfert d'électrons entre l'électrode et la molécule en solution s'effectue à vitesse finie) est pris en compte. L'autre aspect fondamental pour la compréhension de cette technique est le transport de matière au voisinage de l'électrode.

Le principe de la mesure consiste à perturber un système électrochimique, qui se trouve initialement à l'équilibre, par un signal électrique. La voltamétrie cyclique permet d'imposer un balayage linéaire de potentiel en fonction du temps. Le potentiel décrit un aller-retour de part et d'autre du potentiel normal du système redox du couple étudié.

Ce type de corrosion est beaucoup plus dangereux que la corrosion uniforme ou généralisée pour au moins deux raisons principales [73]:

- Le courant I traversant la zone qui se corrode, va circuler sur une surface réduite (lieu de la piqûre), ce qui se traduit par une densité de courant très élevée, donc une vitesse de corrosion appréciable qui dans le cas extrême provoque la perforation du matériau.
- Difficulté d'apprécier la surépaisseur de corrosion lors de l'étape de conception de l'ouvrage du fait que cette corrosion n'est pas uniforme.

Les paramètres mesurables permettant d'apprécier l'intensité de ce type de corrosion. Cette appréciation est basée sur le pitting test, qui nécessite déjà l'établissement de la courbe de polarisation du matériau dans sa zone anodique à travers un balayage de potentiel par rapport au potentiel du circuit ouvert (OCP) dans la direction anodique. Au delà du pic maximal en courant (piqûration), on procède au balayage de tension dans la direction cathodique.

De cette courbe, il est important d'extraire deux paramètres extrêmement importants [73]:

- Le potentiel de piqûration : C'est le potentiel à partir duquel, le courant commence à augmenter nettement durant le balayage en tension dans la direction anodique.
- Le potentiel de repassivation : Il correspond au potentiel pour lequel le courant redevient négligeable durant le balayage en tension dans la direction cathodique.

Que faut-il conclure :

- Plus le potentiel de pitting est anodique (élevé), moins sera l'aptitude du matériau à subir une piqûration.
- Plus le potentiel de repassivation se rapproche du potentiel de pitting, plus le matériau est capable de reproduire lui-même son état initial de surface après piqûration.

Tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'ECS, mais déclarés ou recalculés par rapport au circuit ouvert (OCP). Les courbes de polarisation sont tracées selon une vitesse de balayage de 5 [mV/seconde] par rapport à l'OCP dans la direction anodique. Dès que le courant atteint une valeur maximale (qui doit être inférieure à la résistance limite du potentiostat), nous entamons le balayage retour dans le sens cathodique.

3) La Chronoampérométrie

Appelée également polarisation potentiostatique, elle consiste à appliquer, à l'électrode de travail, un échelon de potentiel et enregistrer les variations de courant en fonction du temps. La différence de potentiel est maintenue constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par un potentiostat qui contrôle, par un système de régulation, la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le graphe obtenu est appelé courbe de polarisation potentiostatique ou chronoampérogramme [72]. L'allure de ce dernier peut prendre différentes formes, selon que

le potentiel imposé se trouve dans le domaine cathodique, anodique ou s'il correspond à un processus électrochimique contrôlé par le transfert de charge ou par transfert de masse. Les phénomènes de surface tels que l'adsorption, la germination et la croissance d'un film à la surface de l'électrode de travail agissent aussi sur la forme des courbes de polarisation.

II.3.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique est l'une des méthodes que l'on utilise pour la caractérisation des propriétés des matériaux et de leurs interfaces électrochimiques. Les mesures d'impédance électrochimique consistent à analyser la réponse de l'interface à une perturbation du potentiel ou de courant imposé autour d'un point stationnaire (I_0 , E_0) de la courbe de polarisation et d'étudier le comportement dynamique de l'interface en faisant varier la fréquence (f) du signal perturbateur.

Cette méthode consiste à utiliser de très faibles amplitudes de modulation afin de conserver une réponse linéaire de l'électrode et réduire les erreurs causées par les différentes techniques de mesure. Dans la plupart du temps, l'intervalle détermine pour l'amplitudes, est de 5 à 10 mV. Les fréquences balayées lors des mesures d'impédance vont généralement de quelques milli hertz (mHz) à une centaine de Kilohertz (kHz). A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface.

Cette technique, qui connaît une vulgarisation générale, repose donc sur l'application d'un signal électrique alternatif de faible amplitude en courant ou en tension sur l'électrode et l'enregistrement de la réponse à ce signal. La tension alternative d'excitation produit un courant déphasé, ce qui permet de calculer l'impédance du système.

Lorsqu'on impose à une électrode en équilibre une tension de fréquence sinusoïdale, la réponse enregistrée est un courant sinusoïdal déphasé d'un angle par rapport à la tension.

L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdal pour une impédance complexe Z qui est en partie chimique et en partie capacitive. L'impédance Z de l'interface électrode/solution dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacité de la couche diffuse de la phase liquide et de la fréquence (f) de la tension électrique sinusoïdale.

La polarisation réduit la conductivité électrique du système et les propriétés à l'interface métal - solution changent aussi. Le comportement électrochimique du système électrode - solution est évalué par des mesures électrochimiques et électriques.

L'impédance Z est définie, selon la loi d'ohm, par le rapport entre le courant et le potentiel:

$$Z = \frac{E}{I} \quad [33]$$

Une perturbation, sinusoïdal de faible amplitude, du potentiel en fonction de la fréquence, induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle par rapport au potentiel selon les équations suivantes :

$$E = E_0 \cdot \sin(\omega t)$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \theta)$$

Tels que : E_0 : amplitude maximale du signal & I_0 : amplitude maximale du signal résultant.

ω : pulsation (rad/sec) & θ : angle de déphasage entre la tension et le courant.
 t : temps (sec) & f : fréquence (hertz).

L'analyse vectorielle fournit une bonne méthode de description de l'onde en termes d'amplitude et donc l'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire. Dans le plan cartésien, l'expression du vecteur pour l'impédance est donnée par :

$$Z = Z' + j \cdot Z''$$

Tel que: j : nombre imaginaire ($j^2 = -1$) & $\begin{cases} Z' = |Z| \cos \theta \\ Z'' = |Z| \sin \theta \end{cases}$

Dans le plan polaire, le module de l'impédance (Z) et l'angle de déphasage sont exprimés par les relations suivantes :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \& \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'}$$

Le vecteur d'impédance Z est donc composé d'une partie réelle « Z' » et d'une partie imaginaire « Z'' ». L'impédance « Z » d'un circuit électrique composé d'éléments passifs Z_K en série est équivalente à la somme des impédances de ces éléments :

$$Z = \sum Z_K$$

De même, pour un circuit comprenant des éléments en parallèle, on obtient :

$$\frac{1}{Z} = \sum \frac{1}{Z_k}$$

- Cas d'une résistance pure, on obtient la relation suivante  :

$$Z = R \quad [34]$$

Sur le diagramme de Nyquist, l'impédance d'un circuit constitué d'une résistance pure est représenté par un point sur l'axe des réels et elle est invariable avec l'évolution de la fréquence.

La représentation de Bode montre que le logarithme du module de l'impédance (log |Z|) reste parallèle à l'axe du logarithme de la fréquence (log f) et l'angle de déphasage demeure égal à zéro ($\theta = 0$). Comme c'est illustre sur la figure ci-dessous.

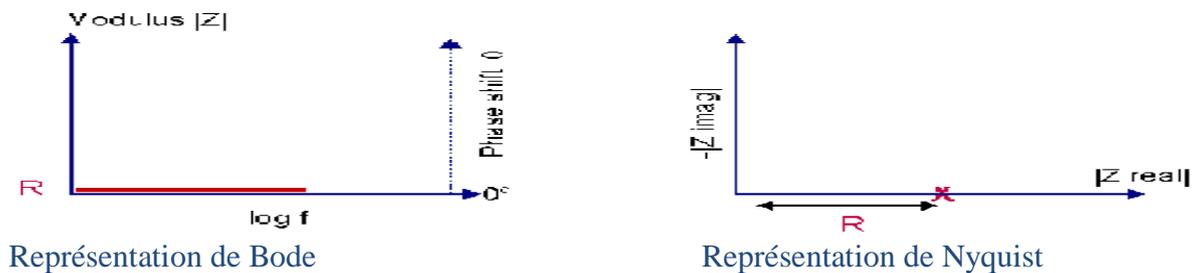


Figure 16 : Représentation Graphique De L'impédance D'une Resistance

- Dans le cas d'une cellule substitue à une capacité pur C: 

l'angle de déphasage est égal à 90° et l'impédance Z est exprimée par la relation suivante :

$$Z = \frac{1}{j.\omega.C} \quad [35]$$

Elle devient dépendante de la fréquence (f) et le point représentatif de la capacité parallèle a l'axe de la partie imaginaire de l'impédance, varie avec la fréquence, comme le montre la figure suivante :

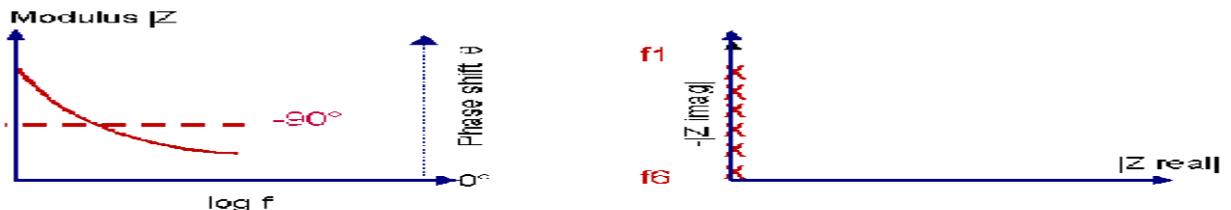
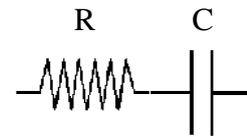


Figure 17 : Représentation Graphique De L'impédance D'une Capacité

Les deux figures précédentes montrent les diagrammes d'impédance les plus simples. Cependant, dans la majorité des cas, les cellules électrochimiques sont représentées par des circuits plus complexes, composés de plusieurs résistances et capacités.

- Ainsi, en présence d'une résistance et d'une capacité en série :



Dans ce cas, l'impédance est exprimée par la relation :

$$Z = R_s + \frac{1}{j.\omega.c} \quad [36]$$

Le digramme d'impédance est représenté comme suit:

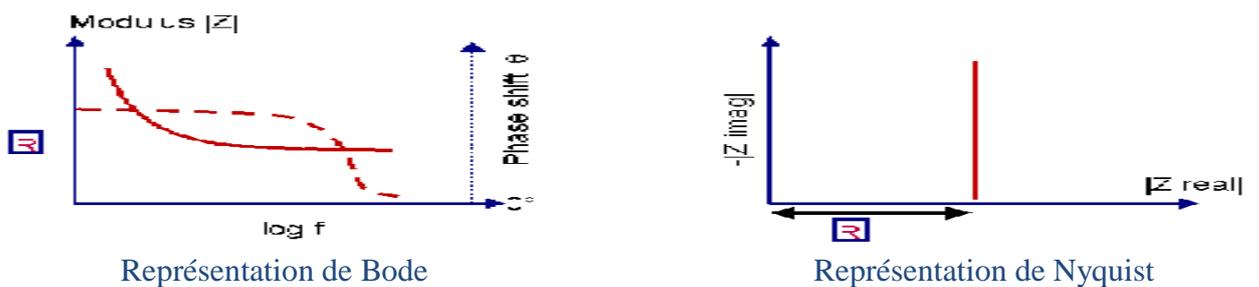
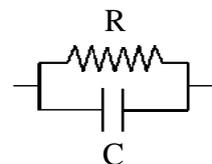


Figure 18 : Représentation Graphique De L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et D'une Capacité placées en série.

En fonction de la fréquence, l'angle de déphasage θ peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 90 degrés.

- Dans le cas d'une résistance et d'une capacité en série en parallèle :



le diagramme d'impédance est différent comme on peut la notée dans la figure qui suit. L'impédance sera donnée pat la relation suivante :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad \& \quad Z = \frac{R}{1 + R.j.\omega.C} \quad [37]$$

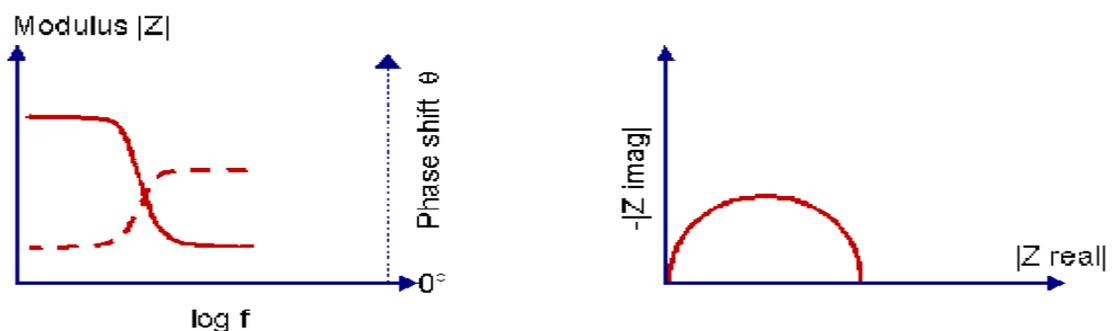


Figure 19 : Représentation Graphique De L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et D'une Capacité placées en parallèle.

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement très utilisé, nécessitant des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique.

Les analyses de cette technique sont basées sur le ou les circuits électriques équivalents prévisionnels et appropriés. L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, par ce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique qui correspond le mieux à l'interface électrode - solution étudiée.

Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système. Des problèmes supplémentaires peuvent donc apparaître dans l'analyse des circuits électriques équivalents lors de la comparaison directe avec le modèle théorique.

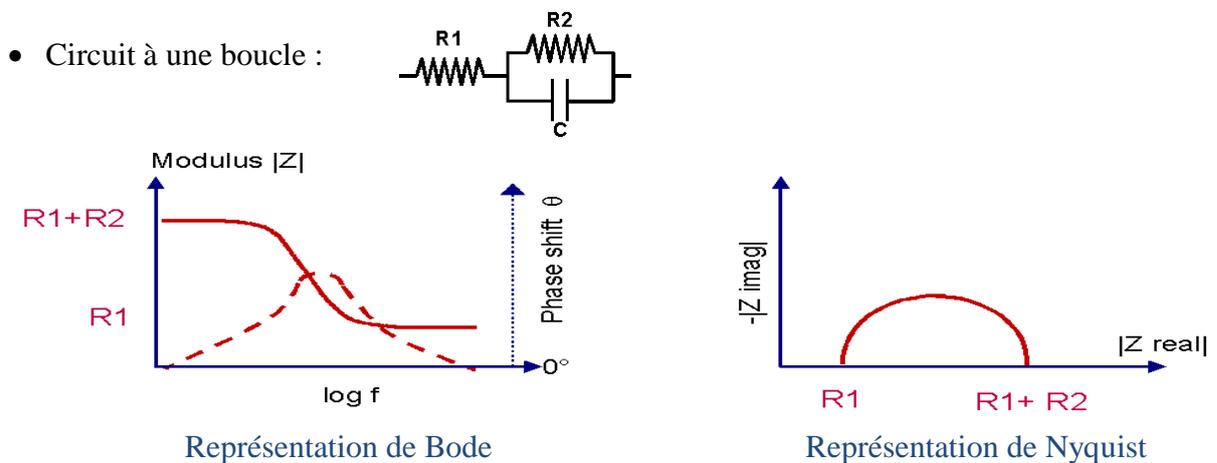


Figure 20 : Représentation Graphique De L'impédance d'un circuit à une boucle.

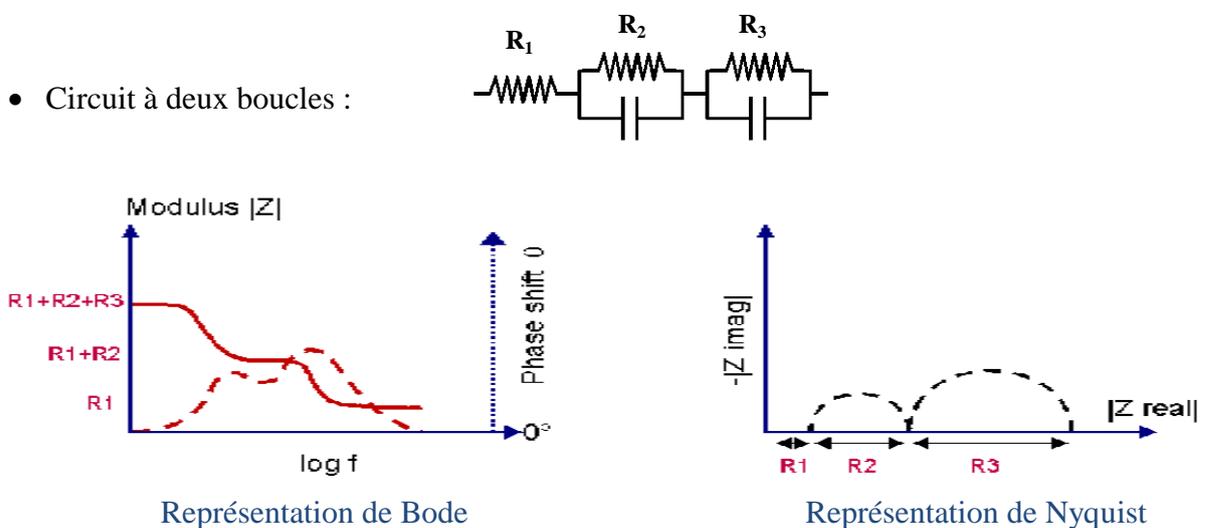


Figure 21 : Représentation Graphique De L'impédance d'un circuit à deux boucles.

II.3.4.3 Détermination des vitesses de corrosion

Les techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de notre travail, trouvent une large application dans l'évaluation de la vitesse de corrosion, ces techniques estiment le courant de corrosion qui sera converti en vitesse de corrosion par application de la loi de Faraday. Les courbes de polarisation linéaire obtenues nous ont permis d'évaluer la R_p , qui représente la pente de ces courbes à l'aide de la loi d'Ohm (équation [38]).

$$R_p = \frac{dE}{dI} \quad [38]$$

Les valeurs de R_p mesurées servent à calculer les courants de corrosion en appliquant

la loi de Stern- Geary (équation [32]) :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

B : constante de Stern – Geary.

Téls que :

$$B = \frac{(b_a \times b_c)}{2,303 \times (b_a + b_c)}$$

b_a : coefficient de transfert anodique.

b_c : coefficient de transfert cathodique.

B : est estimée $B = 21,71$ à partir de l'hypothèse de *Pourbaix* relative aux coefficients de transfert anodique et cathodique ($b_a = 100$ mV/décade, $b_c = 100$ mV/décade,).

Les courants de corrosion sont convertis en vitesses de corrosion par l'utilisation de loi de *Faraday* (équation [39]) :

$$V_{corr} = \frac{K.i_{corr}.ME}{d_{acier}} \quad [39]$$

Avec :

K : constante de *Faraday*.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

ME : masse équivalente de l'acier ($M = 28$).

d_{acier} : densité de l'acier. ($d = 7,8$).

II.4 Caractérisation microscopique

L'observation microscopique des coupons métalliques, permet la vérification de la corrosivité des BSR et leur effet sur les coupons métalliques soumis à l'action corrosive.

L'observation micrographique nous a permis d'analyser l'état de surface de notre acier avant et après les essais électrochimiques, et par conséquent l'estimation de la corrosivité des BSR vis-à-vis de l'acier. Pour cela, les aciers observés sont les suivant :

- Le coupon d'acier juste après polissage.
- Le coupon d'acier témoin (système blanc) après 21 jours d'immersion dans l'eau d'injection stérilisée.
- Le coupon d'acier ayant subi une corrosion par les BSR :
 - 1) La surface corrodée est décapée avec une solution décapante (100ml de HCl à 15% + 5ml d'un inhibiteur de corrosion).
 - 2) 1^{er} Polissage léger avec un papier abrasif très fin (4000).
 - 3) 2^{eme} polissage léger avec un papier abrasif très fin (4000).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Analyse chimique de l'eau d'injection

Les résultats de l'analyse physicochimique de l'échantillon d'eau d'injection sont représentés par le tableau suivant :

pH		7.4	
	mg/l	meq/l	
Na⁺	4400	191.3	
K⁺	135	3.46	
Ca²⁺	680	34	
Mg²⁺	410.7	33.8	
Ba²⁺	0	0	
Sr²⁺	10.16	0.23	
Fe²⁺	0	0	
Total	5635,86	262.79	
HCO₃⁻	145.4	2.38	
CO₃⁻	0	0	
SO₄⁻	1720.6	35.85	
Cl⁻	7144.6	201.5	
Total	9010,60	239.73	

Tableau III - 1 : Analyse chimique de l'eau Barrémien d'HBNS (HASSI BERKINE SUD).

III.1.1 Influence de la composition chimique de l'eau d'injection sur la croissance bactérienne

Plusieurs auteurs ont remarqué l'influence des paramètres physicochimiques sur le développement bactérien. Pour sa part, Leclerc H [74], affirme que la croissance des bactéries, dépend de la composition chimique du milieu, des conditions physicochimiques et des éléments nutritifs spécifiques présents.

L'eau d'injection qu'a fait l'objet de notre travail est une eau riche de part sa composition, en effet elle contient des éléments nutritifs (source d'énergie, de carbone, de soufre, et d'oligoéléments), indispensables et limitant en même temps la croissance des bactéries présentes dans les gisements [74].

En effet, cette eau est un milieu naturel pour les bactéries dénitrifiantes qui exercent la respiration anaérobie des nitrates (NO_3^{-2}) en libérant des composés azotés gazeux. Elles utilisent comme donneurs d'électrons, les acides organiques telque l'acétate [74].

Elle est également riche en ions carbonates (HCO_3^-) ce qui favorise la croissance de la flore autotrophe [43]. En ce qui concerne les ions Cl^- et Mg^{+2} , nous remarquons bien qu'ils sont présents en concentrations non négligeables. Ces ions, en particulier les Mg^{2+} , sont des éléments qui favorisent la prolifération de la flore halophile extrême [76].

Les ions Fe^{++} de leur part sont en faveur du développement des bactéries du fer qui puisent leur énergie de l'oxydation de ces ions en ions Fe^{+++} par l'assimilation du gaz carbonique dissous. Par ailleurs, le fer peut jouer rentrer dans la constitution de cellule bactérienne [74]. En effet cet ion est considéré comme un facteur enzymatique [68].

III.1.2 Influence de la composition chimique de l'eau d'injection sur la croissance des BSR

- ✓ **pH** : Le pH in situ de l'eau d'injection est neutre (pH =7,11), à ce pH, les BSR ont tendance à tolérer et/ou à métaboliser les acides organiques ou minéraux présents dans le milieu [77], ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par certains auteurs. Ils ont constaté la présence des BSR dans une eau riche en sulfates et en produits carbonatés et dont le pH est compris entre 6,50 et 8,50 [78].
- ✓ **Salinité** : Le dosage des sels minéraux montre que l'eau d'injection analysée est salée, ce qui favorise le développement de la majorité des genres de BSR.
- ✓ **SO_4^{-2}** : Nous avons constaté que cette eau possède une forte concentration on ions sulfates, qui sont indispensable à la croissance des BSR, ils jouent le rôle d'accepteur d'électron [79] et [80]. En effet, les sulfates présentent également une source de soufre aux BSR et

entrent dans la composition de deux acides aminés, la cystéine et la méthionine, ces deux acides aminés participent à la structure des protéines [64].

- ✓ **Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺** : La présence d'une concentration considérable des ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ est observée, en effet les ions Ca⁺⁺ favorisent l'absorption bactérienne. Par contre, les ions Mg⁺⁺ sont quant à eux en faveur de la réduction des sulfates en sulfures [81].
- ✓ **Fe⁺⁺** : Nous remarquons que cette eau possède une très faible concentration en fer, en réalité cette concentration présente est issue de la dissolution du métal. A ce sujet *Singleton* [53], prouve que cet élément est considéré comme un facteur enzymatique. Dont le fer fait partie de la structure, il entre également dans la structure de base de l'hydrogénase qui est enzyme clé, de la réduction des sulfates par les BSR [74]. Il est à noter que la réduction de sulfate aboutit à la formation d'hydrogène sulfuré (H₂S) qui réagit avec les ions ferreux (Fe⁺⁺) du milieu de culture pour l'obtention d'un précipité noir de sulfure de fer (FeS).
- ✓ **Na⁺ et Cl⁻** : D'après les résultats d'analyse, l'eau d'injection contient une quantité très importante d'ions Na⁺ et Cl⁻ qui sont essentiels pour réguler la pression osmotique [53].

III.1.3 Reconstitution de l'eau d'injection

L'eau d'injection a été reconstituée à partir des sels disponibles au laboratoire de traitement des eaux au CRD Boumerdes. Dont Le tableau III – 2 regroupe tous les sels utilisés pour cette reconstitution.

SELS	QUANTITE [g/ l]
K Cl	0. 2574
CaCl ₂ ,2H ₂ O	2.49431
MgCl ₂ , 6H ₂ O	3.43534
NaHCO ₃	0.19964
Na ₂ SO ₄	2.54396
SrCl ₂ , 6H ₂ O	0.03089
Na Cl	8.95994

Tableau III - 2 : Reconstitution de l'eau d'injection d'HBNS du bassin de BERKINE.

III.2. Analyses microbiologiques de l'eau d'injection

L'eau d'injection échantillonnée est un milieu naturel constitué par plusieurs éléments chimiques et nutritifs permettant la croissance d'une flore microbienne importante et hétérogène. La figure III - 1 ci-dessous, illustre les résultats des isolements et des dénombrements des différents groupes bactériens présents dans cette eau.

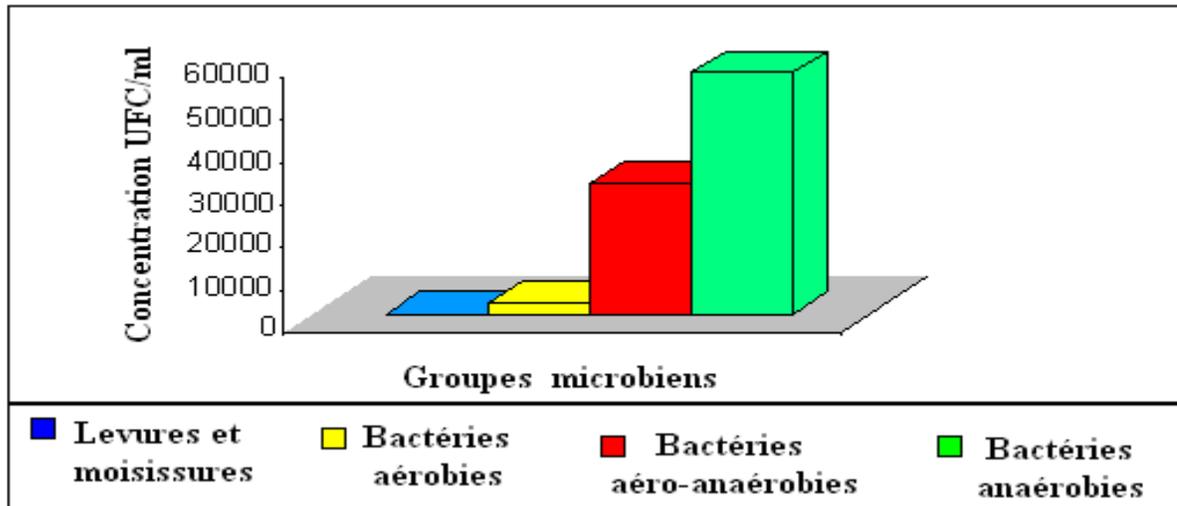


Figure III - 1 : Evaluation des résultats d'analyse microbiologique de l'eau d'injection

L'analyse microbiologique a révélé une multitude de germes contaminant notre échantillon d'eau. Les proportions obtenues sont relatives car leur chance de sélection sur le même milieu n'est pas la même [82].

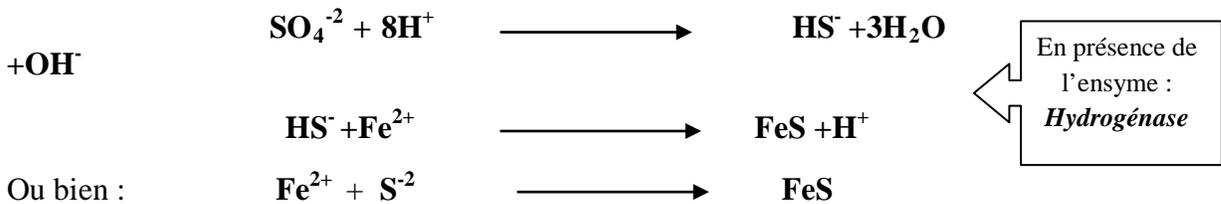
On remarque que les levures et les moisissures sont présentes à des proportions faibles voir négligeables dans l'eau d'injection, a ce sujet *Beech* [9], confirme que les microorganismes les plus souvent impliqués en biocorrosion de l'acier sont les bactéries. Trois groupes bactériens selon leurs types respiratoires ont été isolés, des bactéries aérobies strictes, des bactéries aéro-anaérobies facultatives et des bactéries anaérobies, qui sont les plus dominantes, Ces résultats sont en accord avec les différents travaux de *Hadley* [83].

D'après *Hamilton* [84]. Les bactéries aéro-anaérobies facultatives consomment l'oxygène existant dans le milieu, créant ainsi des conditions anaérobiques qui favorisent la prolifération des BSR. Dans ce même contexte *Jones* [85], souligne que la présence de

bactéries aérobies strictes à une concentration comprise entre 10 et 10^4 germes/ml favorise également le développement des BSR. Mais il faut noter que les BSR se trouvent dans la nature en grand nombre à proximité de l'interface aérobie – anaérobie, ce qui confère aux BSR une survie en présence de l'oxygène sans perdre la viabilité cellulaire [86].

III.2.1. Etude de la croissance des BSR sur milieu de culture liquide (test kit)

La réduction des ions sulfates (SO_4^{-2}) par les BSR aboutit à la formation de l'hydrogène sulfuré (H_2S). Celui-ci pourra réagir avec les ions ferreux (Fe^{2+}) du milieu de culture pour former un précipité noir de sulfure de fer (FeS) selon les réactions suivantes [42] :



La concentration bactérienne de l'échantillon de départ correspond à l'inverse de la plus forte dilution ayant viré [68]. La présence d'une concentration située entre 10^3 et 10^4 germes/ml de BSR induit l'augmentation de la corrosion avec le temps de contamination du milieu [85].

III.2.2. Croissance des BSR sur milieu de culture solide

III.2.2.1. Caractérisation macroscopique

Après incubation, les cultures des BSR réalisées sur le milieu solide spécifique a permis d'observer une hétérogénéité de colonies distinguées par les éléments d'identification macroscopiques décrites par *Thomas et al*, [87]. Une étude comparative des trois modes d'ensemencement a révélé le développement de trois types de colonies différentes dont les caractères macroscopiques sont résumés dans le tableau III - 3. Les trois souches isolées présentent un aspect non punctiforme, une surface lisse et une consistance généralement visqueuse qui exprime leur pouvoir physiologique à sécréter des polymères extracellulaires qui lui confèrent la faculté d'adhérer à une surface solide [88].

	BSR₁	BSR₂	BSR₃
Forme	Ronde à bords réguliers	Ronde à bords réguliers	Ronde à bords réguliers
Aspect	Non punctiforme	Non punctiforme	Non punctiforme
Couleur	Blanche	Blanche à centre noir	beige
Opacité	Opaque	Translucide	Opaque
Élévation	Legerment convexe	Legerment convexe	convexe
Surface	Lisse brillante	Lisse	Lisse brillante
Consistance	Visqueuse	Visqueuse	Visqueuse

Tableau III - 3 : Résultats de l'identification macroscopique des colonies des BSR isolées à partir du puits injecteur d'HBNS

III.2.2.2. Caractérisation microscopique

Après l'isolement des trois souches isolées, ces bactéries ont fait l'objet d'une caractérisation microscopique, dont les résultats sont reportés dans le tableau III – 4 ci-dessous :

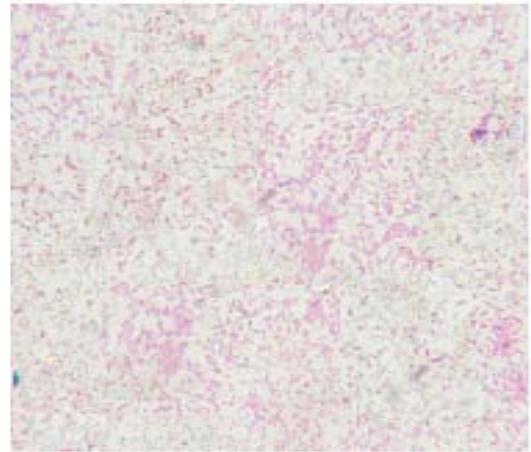
souches	BSR₁	BSR₂	BSR₃
Mobilité	+	+	+
Morphologie	Petits bacilles légèrement incurvés	Petits bacilles	bacilles légèrement incurvés
Gram	-	-	-
Arrangement	Isolées, en amas	Isolées, en paire, en chaînettes ou en amas	Isolées, en paire ou en amas

Tableau III - 4: Caractérisation microscopique des colonies des BSR isolées à partir du puits injecteur d'HBNS

Les formes microscopiques cellulaires observées varient d'une souche bactérienne à une autre. Les techniques de la coloration différentielle de Gram (Figure III - 2), et au bleu de méthylène ont révélé la présence de bacilles droits, Gram négatif pour la souche bactérienne **BSR₂**, les souches bactériennes **BSR₁** et **BSR₃** présentent une forme bacillaire, légèrement incurvée.



La souche bactérienne « BSR₁ »



La souche bactérienne « BSR₂ »



La souche bactérienne « BSR₃ »

Figure III - 2 : Résultats des colorations de Gram observés au microscope optique au grossissement x 100

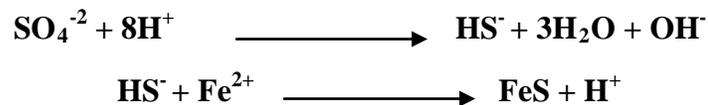
III.2.2.3. Résultats des tests biochimiques

Les résultats des tests biochimiques effectués sur les trois bactéries sulfatoréductrices isolées à partir de l'eau d'injection sont résumés dans le tableau III – 5 ci dessous :

Souches Tests	BSR1	BSR2	BSR3
Production du H ₂ S	+	+	+
Type respiratoire	Anaérobies	Anaérobies	Anaérobies
Dégradation de lactate	+	+	+

Tableau III - 5 : Identification biochimique des colonies des BSR isolées à partir du puit injecteur d'HBNS

D'après les tests effectués, les trois souches isolées sont productrices d'hydrogène sulfuré. La sulfatoréduction bactérienne est facilement mise en évidence car les sulfures produits vont se combiner aux ions ferreux (Fe²⁺) du milieu formant un précipité noir de sulfure de fer (FeS), entraînant le noircissement du milieu de culture selon les réactions suivantes :



Les résultats obtenus révèlent également que les souches isolées ont la capacité de dégrader le lactate. En effet selon *Pelment et Widdel*, [86], les bactéries sulfatoréductrices peuvent utiliser l'acétate ou le lactate comme source de carbone afin de régénérer l'énergie cellulaire nécessaire à leur croissance.

Afin de rapprocher chaque souche bactérienne à un genre précis, il était nécessaire de comparer les résultats des tests microbiologiques et biochimiques effectuées sur ces dernières à l'aide d'une référence bibliographique des résultats obtenus par *BERGEY* [89] (Tableaux III - 6, 7 et 8).

Souches Tests effectués	Souches BSR₁ isolée de l'eau d'injection	Souches référence, Genre : <i>Desulfobacter</i> (Bergey's manuel, 1984)
Tests de mobilité	+	+
Morphologie cellulaire	Petits bacilles légèrement incurvés	Petits bacilles minces légèrement incurvés
Chromogènes	Blanche	Blanchâtre
Type respiratoire	Anaérobies	Anaérobies stricts
Opacité	Opaque	Opaque
Synthèse d'H₂S	+	+
Dégradation de lactate	+	+
Gram	-	-

Tableau III - 6 : Identification systématique de la souche BSR₁ selon BERGEY [89].

Souches Tests effectués	Souches BSR₂ isolée de l'eau d'injection	Souches référence, Genre : <i>Desulfovibrio</i> (Bergey's manuel, 1984)
Tests de mobilité	+	+
Morphologie cellulaire	Petits bacilles	bacilles droits
Chromogènes	Blanche à centre noire	Présence d'inclusion noire
Type respiratoire	Anaérobies	Anaérobies stricts
Opacité	Translucide	Translucide
Synthèse d'H₂S	+	+
Dégradation de lactate	+	+
Gram	-	-

Tableau III - 7 : Identification systématique de la souche BSR₂ selon BERGEY [89].

Souches	Souches BSR₁ isolée de l'eau d'injection	Souches référence, Genre : <i>Desulfuromonas</i> (Bergey's manuel, 1984)
Tests effectués		
Tests de mobilité	+	+
Morphologie cellulaire	Bacilles légèrement incurvés	Bacilles minces légèrement incurvés
Chromogènes	Beige	Pêche ou jaune
Type respiratoire	Anaérobies	Anaérobies stricts
Opacité	Opaque	Opaque
Synthèse d'H₂S	+	+
Dégradation de lactate	+	+
Gram	-	-

Tableau III - 8 : Identification systématique de la souche BSR₃ selon BERGEY [89].

Ces comparaisons suggèreraient l'existence des genres Gram négatif qui sont: *Desulfobacter*, *Desulfovibrio* et *Desulfuromonas* au niveau de l'échantillon d'eau d'injection. Cependant, pour une identification plus exacte des tests élémentaires doivent être effectués sur l'ADN et l'ARN 16S en anaérobiose.

III.2.3. Evaluation de la cinétique de croissance des BSR mixtes

En traçant la courbe de croissance des BSR mixtes (Figure III - 3), dans la culture avec le milieu API-RP38 à base d'eau d'injection, on a constaté qu'elle a une allure d'une courbe de croissance classique avec ses différentes phases caractéristiques à l'exception de la phase de latence. Cette dernière a été réalisée au cours de la préculture, de plus le transfert de BSR provenant de l'eau d'injection est inoculé directement dans un milieu de composition identique à cette eau pour éviter la phase d'adaptation. Au bout du 4^{ème} jour d'incubation, la croissance cellulaire atteint son maximum (10^{10} germes/ml). Cette concentration reste stable jusqu'au 21^{ème} jour, qui est la phase stationnaire bien marquée par une ligne droite sur la courbe.

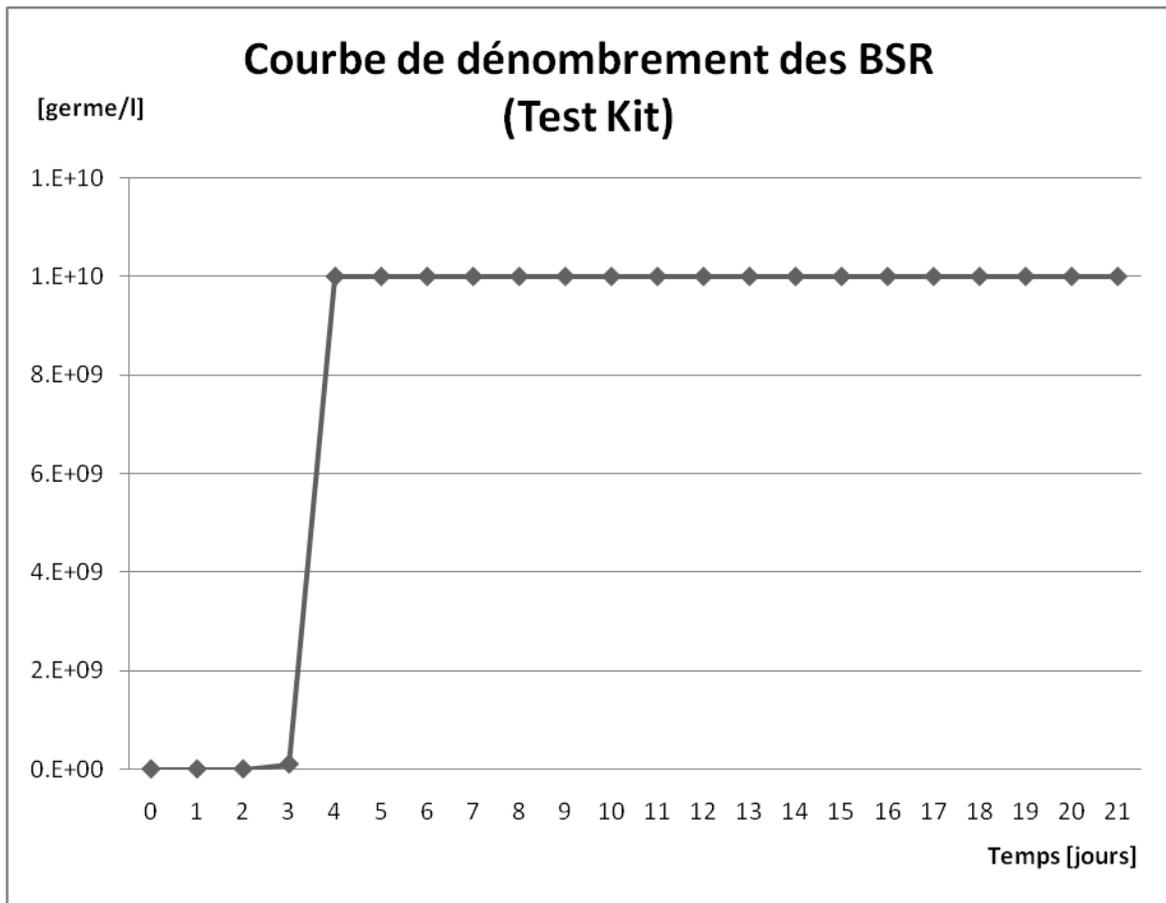


Figure III - 3 : Evolution de la concentration des BSR mixtes cultivées dans le milieu API-RP 38 à base d'eau d'injection en fonction du temps.

III.2.4. Evaluation de la densité optique des BSR mixtes

D'après la *Figure III - 4*, on constate durant la période d'incubation, que la densité optique augmente de façon progressive et qu'elle atteint son maximum au bout du 4^{ème} jour d'incubation (DO = 0,924), cette densité reste stable après le 4^{ème} jour.

En effet, l'évolution de la densité optique des BSR est en accord avec les résultats obtenus pour le dénombrement de ces bactéries.

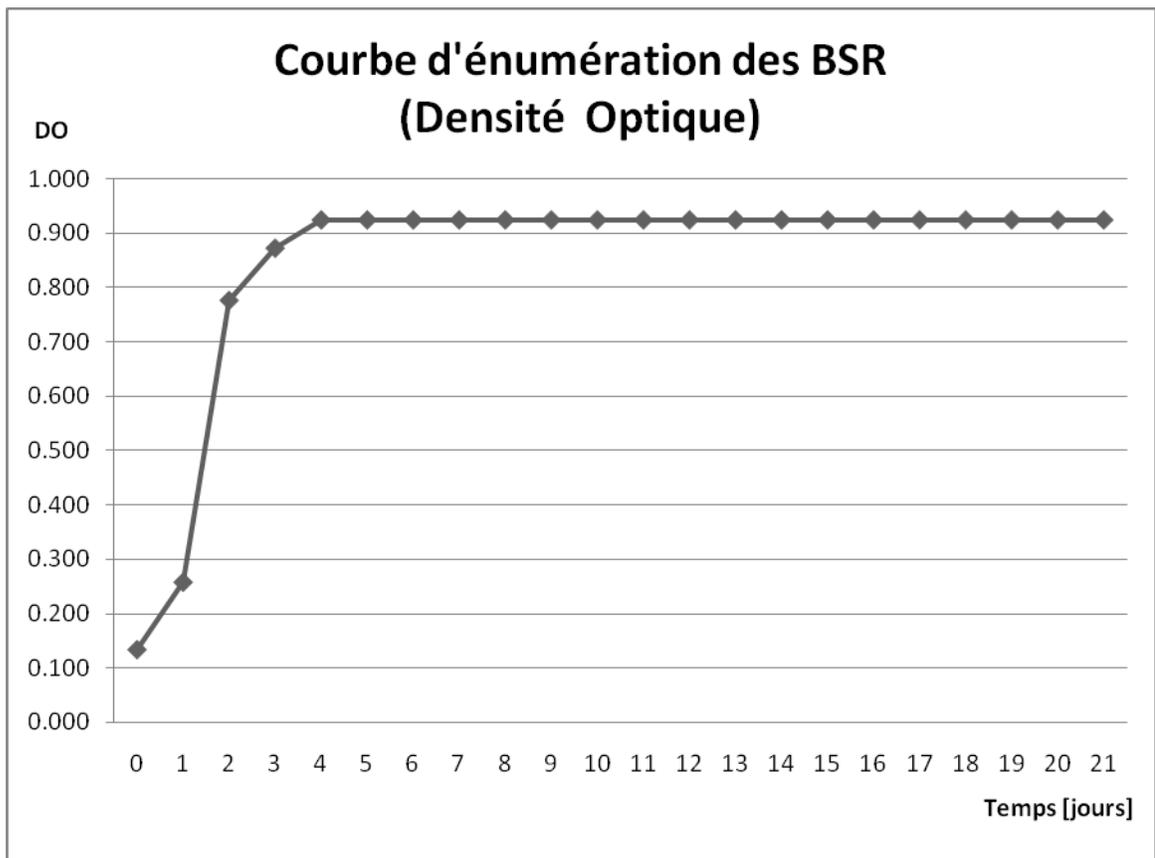


Figure III - 4 : Evolution de la densité optique des BSR mixtes cultivées dans le milieu API-RP 38 à base d'eau d'injection en fonction du temps.

III.2.5. Variation du pH

La mesure du pH est un paramètre chimique important, pour le suivi de la croissance des BSR dans leur milieu de culture. En effet, comme tout micro-organisme, les BSR modifient par leur croissance les propriétés acido-basiques du milieu. L'excrétion des produits du métabolisme tel que l'acide acétique, CO_2 et l' H_2S tendent à acidifier ce milieu. Tandis qu'à l'inverse, la consommation des ions hydrogènes et les ions sulfates durant leur métabolisme, fait augmenter le pH du milieu suite à la réduction de la concentration en ions hydrogènes et ions sulfates [16].

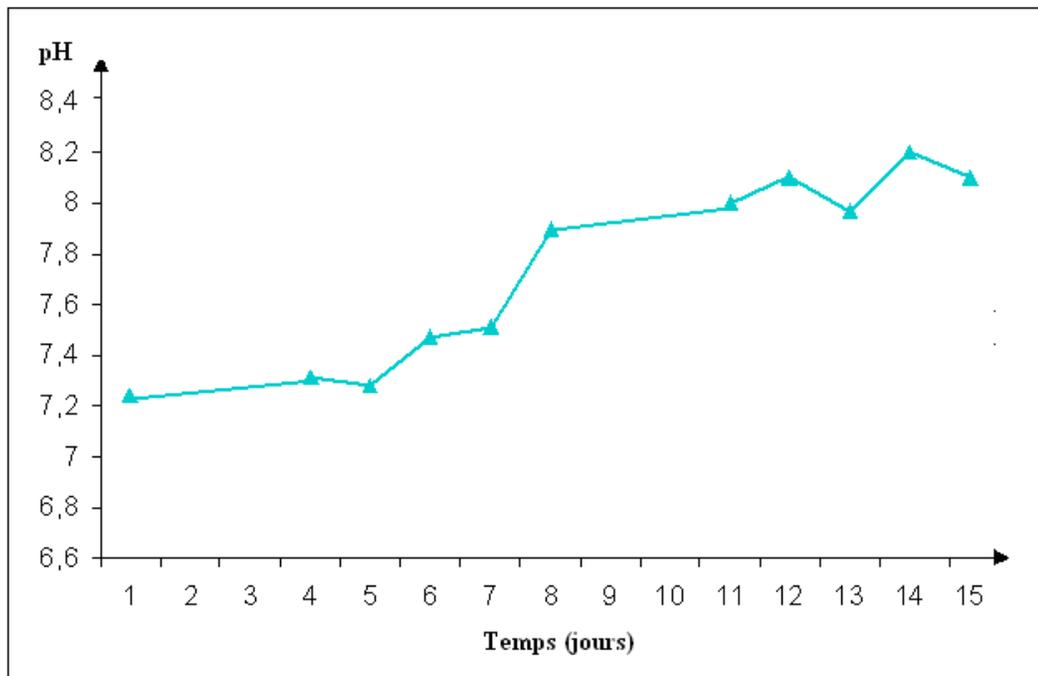


Figure III - 5 : Variation du pH du milieu de culture des BSR mixtes En fonction du temps d'incubation.

De la figure III – 5, on constate que durant la période d'incubation, le pH du milieu de culture était compris entre 7,23 et 8,2, cet intervalle de pH est favorable à l'activité métabolique des différents genres des BSR et ne présente pas de conditions défavorables pour leur croissance car elles ne sont inactivées qu'au dessous de 5,5 et au dessus de 9,5 [45].

III.3 Analyse électrochimique

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats des tests électrochimiques réalisés sur un acier au carbone de nuance API 5L X52 immergé dans un milieu contaminé par les BSR, dans différentes conditions opératoires, ainsi que leur interprétation :

III.3.1 Tracé du potentiel à l'abandon en fonction du temps

L'évolution du potentiel à l'abandon au cours du temps revêt une importance primordiale. En effet, le profil de la courbe $E_{\text{corr}} = f(t)$, renseigne sur l'évolution de l'état de surface de l'électrode de travail au contact avec le milieu corrosif. Sa mesure doit être poursuivie jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Un potentiel libre qui reste constant au cours du temps est le signe que l'interface métal/solution a atteint un état stationnaire. Les autres méthodes électrochimiques ne doivent être appliquées à l'interface métal/solution que si l'interface est dans un état stationnaire. Ainsi, le suivi du potentiel à l'abandon est obligatoire avant n'importe quelle mesure électrochimique.

Les mesures quotidiennes du potentiel à l'abandon sont présentées au tableau III – 9.

jours	Système Blanc E _{corr} [mV]	Système Inoculé E _{corr} [mV]
0	-773	-640
1	-703	-674
2	-743	-635
3		-625
4		-680
5	-745	-680
6		-620
7	-720	-620
8	-721	-660
9	-683	
11		-665
12	-704	-620
13	-707	-651
14	-720	
15	-701	-653
16	-716	
18		-642
20	-712	

Tableau III - 9 : Suivi journalier du potentiel à l'abandon E_{corr} [mV]

Les allures générales des courbes des potentiels obtenus en fonction du temps pour les électrodes immergées dans un milieu stérile (blanc) et un milieu contaminé par les BSR mixtes (inoculé) sont reportées dans la figure III – 6 ci dessous :

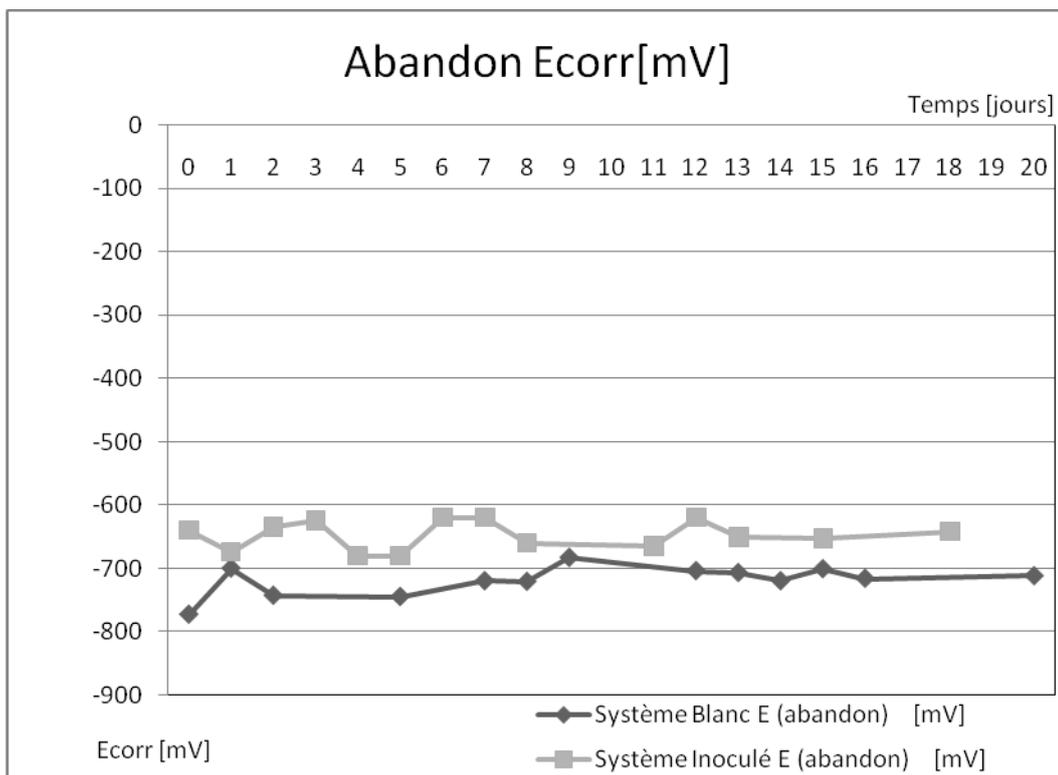


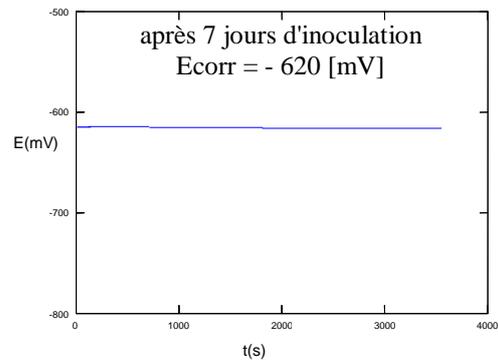
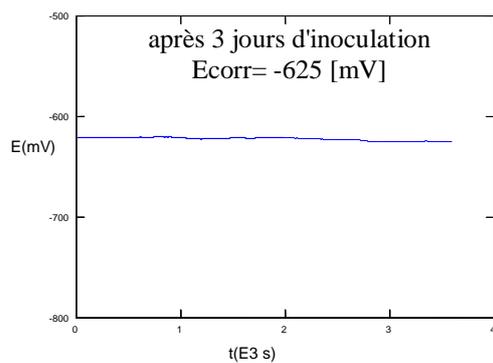
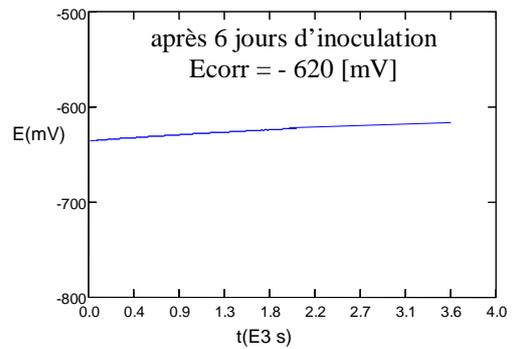
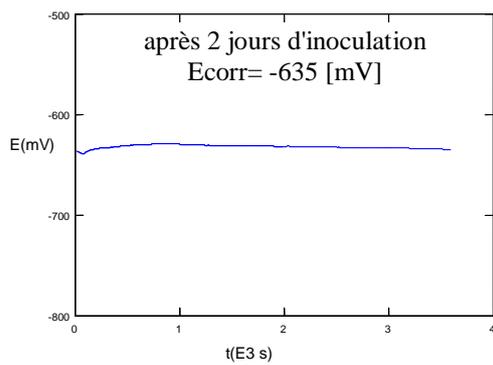
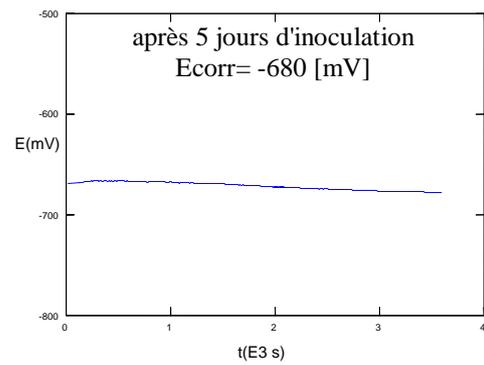
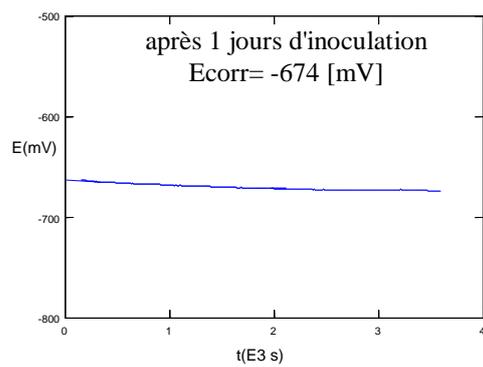
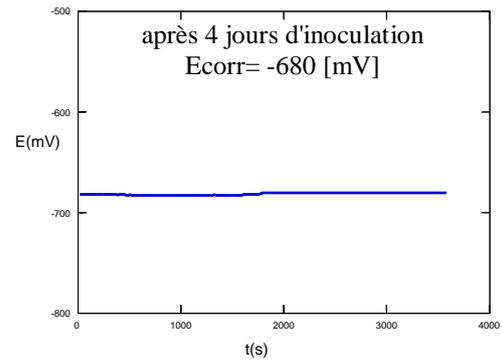
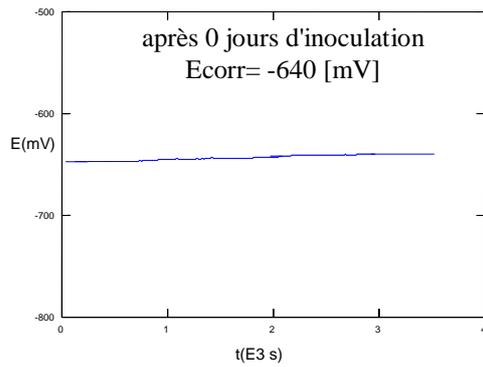
Figure III - 6 : Evolution du potentiel à l'abandon de l'acier API 5L X52 dans un milieu stérilisé(Blanc) et dans un milieu contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).

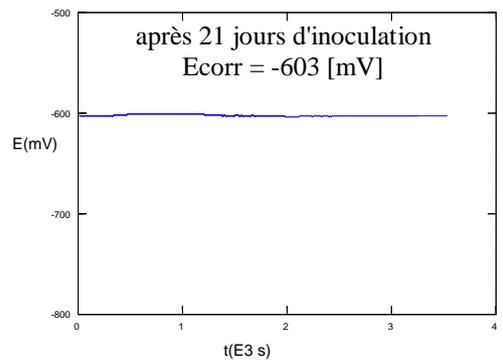
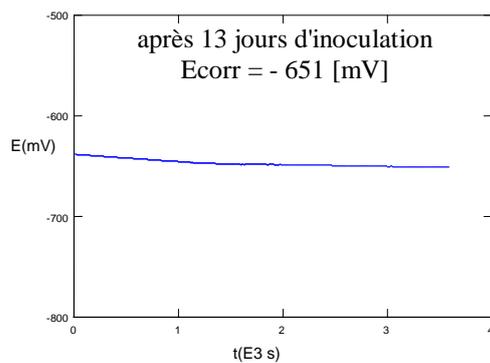
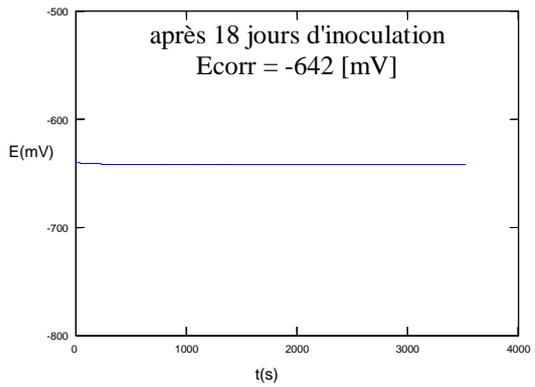
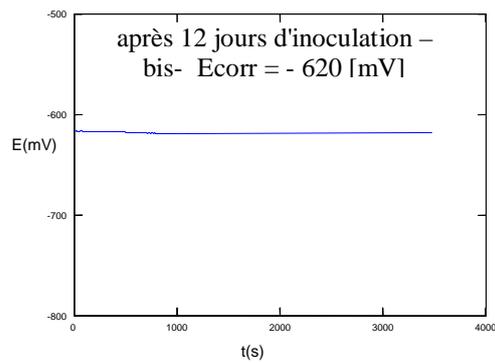
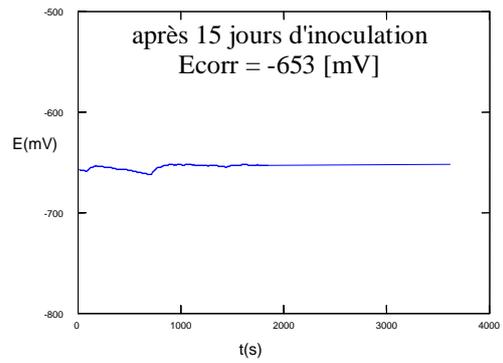
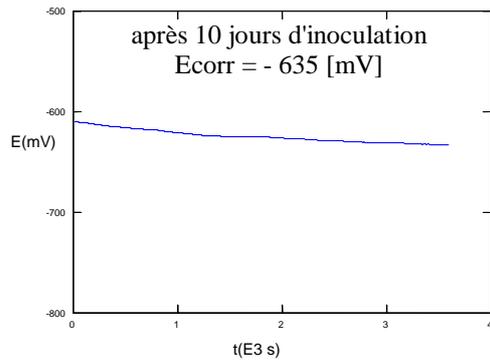
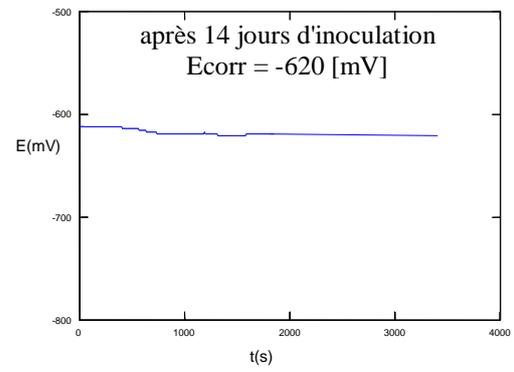
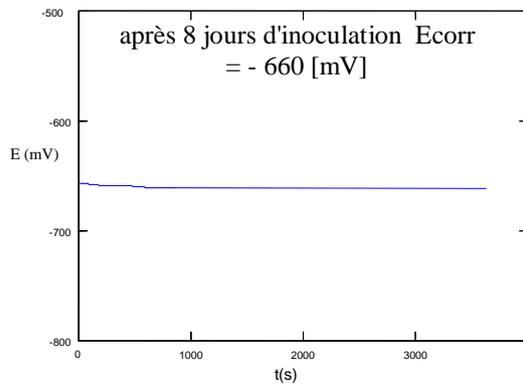
L'étude électrochimique réalisée sur le milieu non contaminé, montre que le potentiel de l'acier devient de plus en plus noble, dans ce cas, le métal a subi une attaque suivie d'une passivation. Ce phénomène est de nature électrochimique pure, il est fortement lié à la formation d'un film passif sur la surface métallique. Ce dernier résulte de la précipitation des produits de corrosion insolubles.

L'allure de la courbe de l'évolution temporelle du potentiel à l'abandon obtenue avec un milieu contaminé par les BSR mixtes révèle une fluctuation du potentiel de corrosion, qui tend vers des valeurs plus nobles que celles obtenues avec un milieu non contaminé. Ceci montre que le métal a subi une passivation qui s'explique par la formation à la surface d'un film de produits de corrosion insolubles ou d'un biofilm [5].

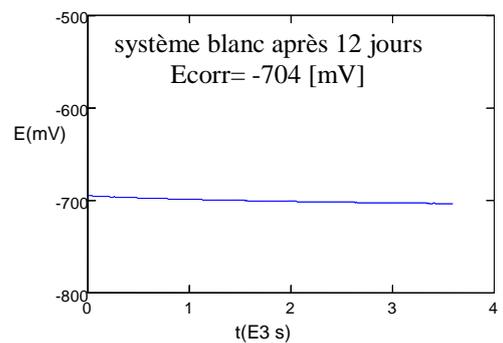
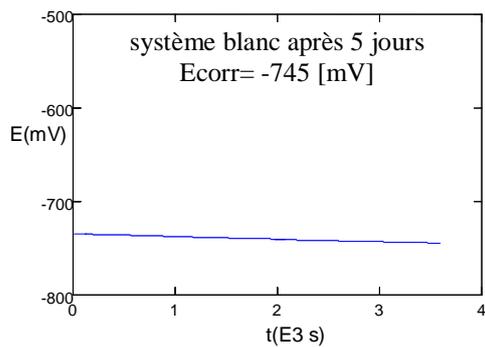
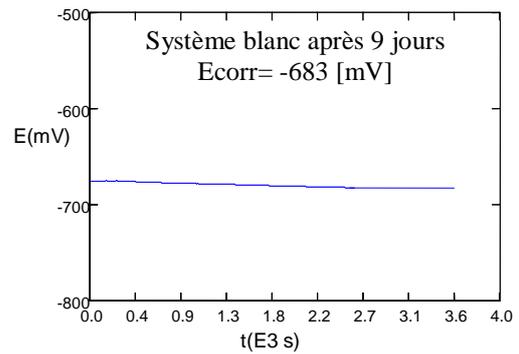
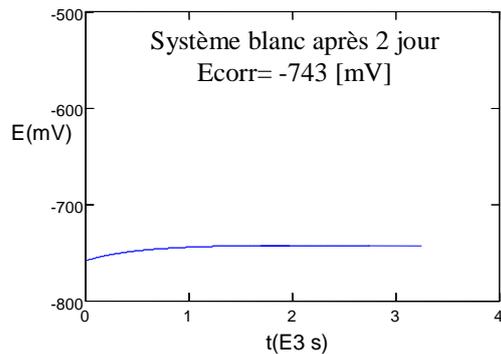
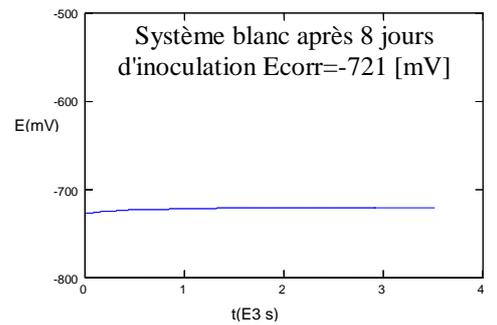
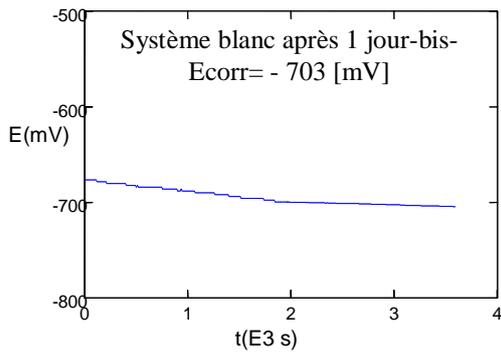
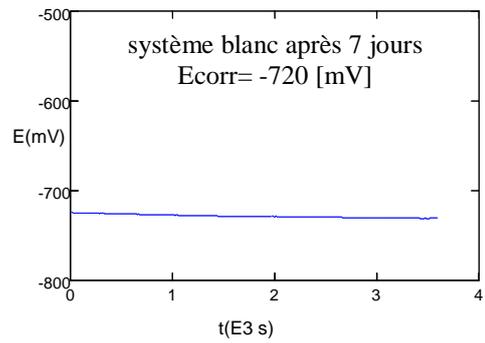
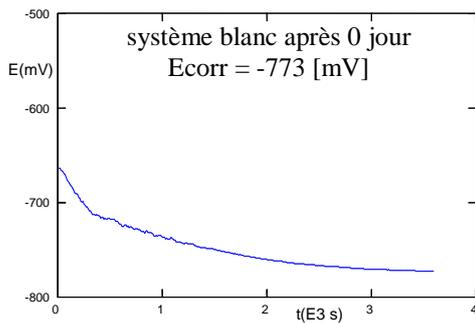
Les mesures du potentiel à l'abandon effectuées chaque jour sont regroupées dans les courbes suivantes:

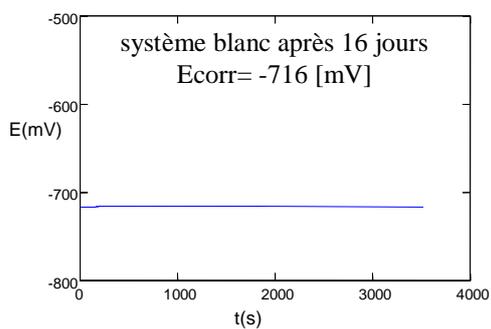
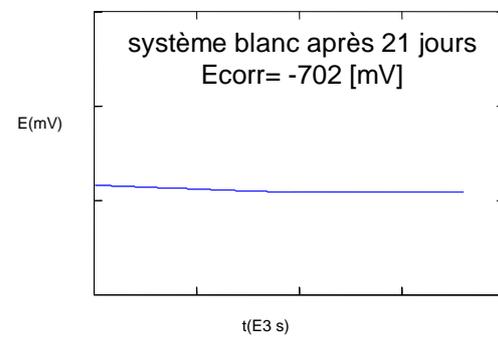
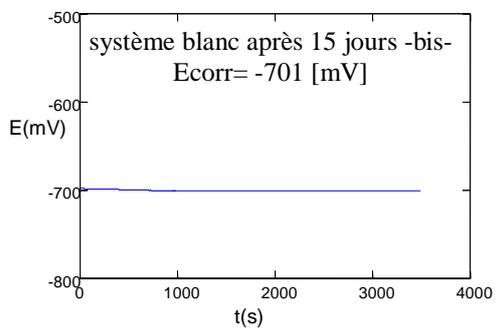
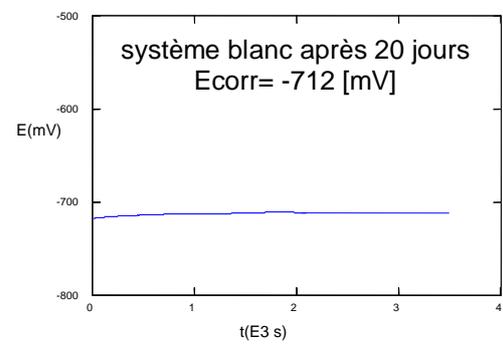
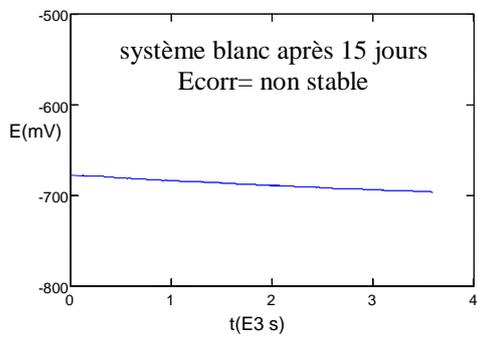
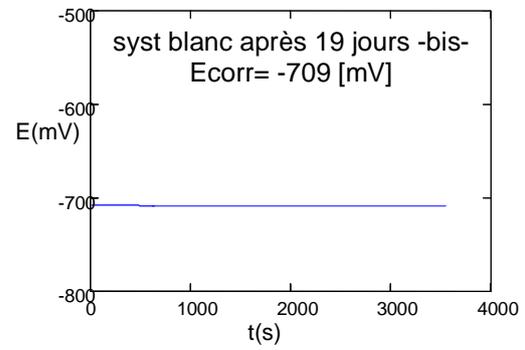
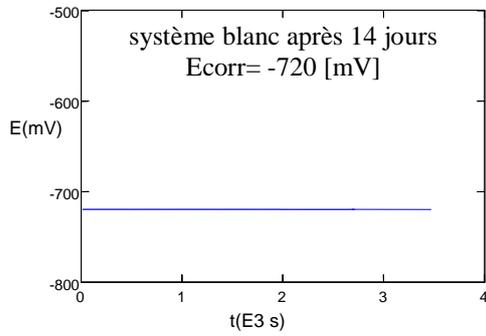
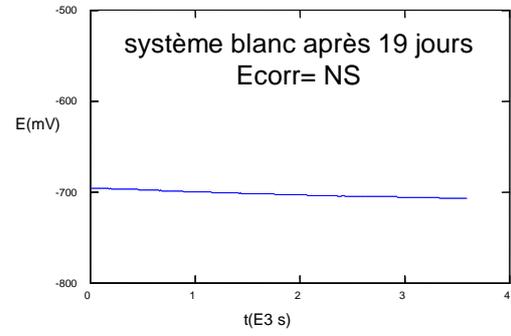
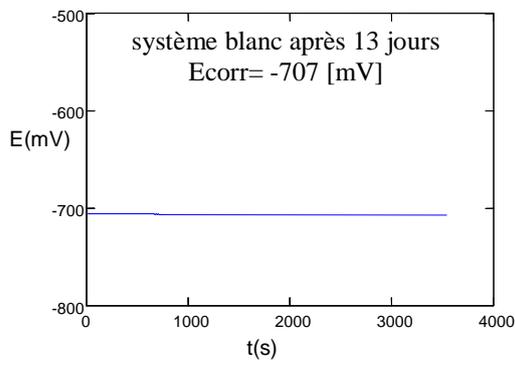
Courbes quotidiennes du potentiel à l'abandon de l'acier API 5L X52 dans un milieu contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).





Courbes quotidiennes du potentiel à l'abandon de l'acier API 5L X52 dans un milieu stérilisé(Blanc)





III.3.2 Méthode de polarisation linéaire

Les mesures du potentiel de corrosion sont insuffisantes pour évaluer l'effet corrosif des BSR. Il est nécessaire de déterminer, en parallèle, le courant de corrosion (I_{corr}) et la vitesse de corrosion (V_{corr}). Pour cela, on utilise souvent la méthode de la résistance à la polarisation linéaire [90].

Cette dernière consiste à mesurer la pente de la courbe intensité du courant en fonction du potentiel de corrosion autour du potentiel libre de corrosion (polarisation de ± 10 mV). Cette pente a les dimensions d'une résistance " R_p ", dont les résultats obtenus pour les deux systèmes blanc et inoculé sont présentés dans le tableau III - 10.

jours	Système Blanc			Système Inoculé		
	R_p	i_{corr} (calculée)	V_{corr} (calculée)	R_p	i_{corr} (calculée)	V_{corr} (calculée)
	[Ω/cm^2]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[mm/an]	[Ω/cm^2]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[mm/an]
0	1458	14.89	0.17	3589	6.05	0.07
1	1027	21.14	0.25	9211	2.36	0.03
2	1512	14.36	0.17	7295	2.98	0.03
3				8520	2.55	0.03
4				1875	11.58	0.14
5	1700	12.77	0.15	1998	10.87	0.13
6				2000	10.85	0.13
7	1659	13.08	0.15	421.8	51.47	0.60
8	2326	9.33	0.11	129.3	167.90	1.97
9	1808	12.00	0.14			
11				438.8	49.48	0.58
12	2081	10.43	0.12	294.6	73.70	0.86
13	2235	9.71	0.11	271.1	80.08	0.94
14	2349	9.24	0.10			
15	1566	13.86	0.16	469.6	46.23	0.54
16	2075	10.46	0.12			
18				220	98.68	1.16
20	2290	9.48	0.11			

Tableau III - 10 : Mesures quotidiennes de la Résistance à la polarisation linéaire (R_p) des systèmes : Blanc (stérilisé) & Inoculé (contaminé par des BSR mixtes).

Les variations de la résistance à la polarisation linéaire R_p en fonction du temps ainsi que celles de la vitesse de corrosion de l'acier plongé dans les milieux stérilisé et inoculé par les BSR mixtes sont illustrées respectivement sur la figure III – 7 et la figure III - 8 :

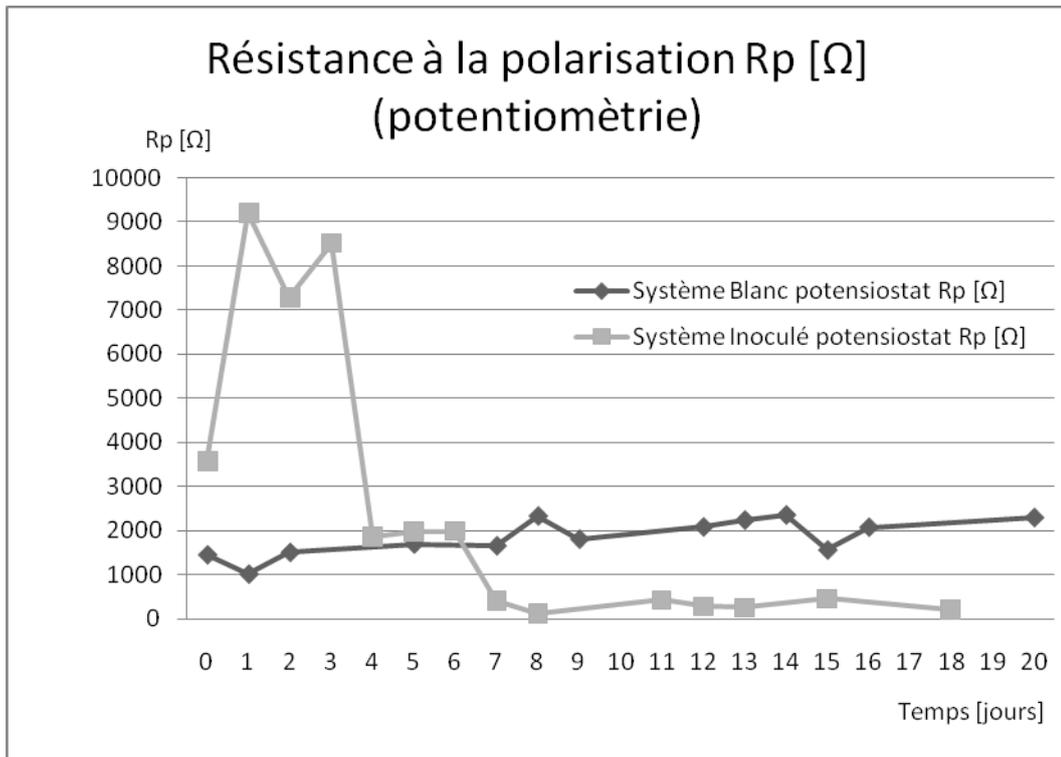


Figure III - 7 : Evolution de la Résistance à la polarisation linéaire (Rp) en fonction du temps des systèmes : Blanc (stérilisé) et Inoculé (contaminé par des BSR mixtes).

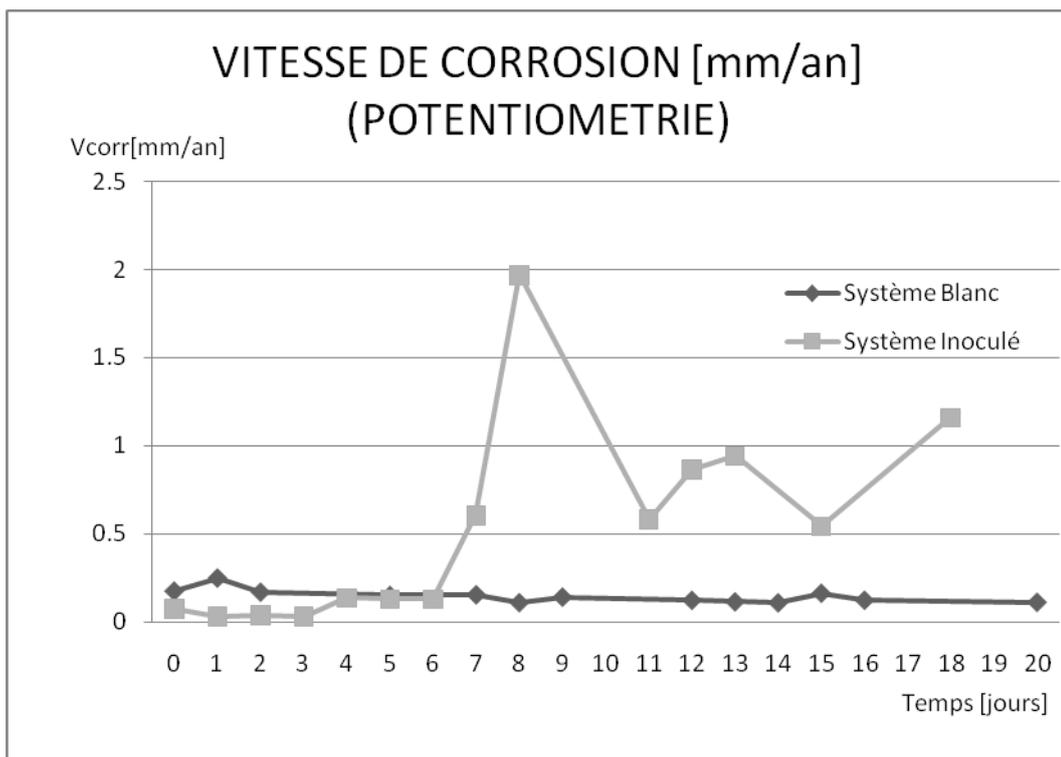


Figure III - 8 : Evolution de la corrosion calculée par la méthode de la Résistance à la polarisation linéaire (Rp) en fonction du temps des systèmes : Stérilisé (Blanc) et Contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).

Le suivi de la Rp en fonction du temps sur un milieu dépourvu de BSR (stérile) met en évidence une chute de la résistance le 1^{er} jour, par conséquent une augmentation de la vitesse de corrosion, traduisant une dissolution rapide du métal par un processus de corrosion purement électrochimique. On constate ensuite une lente et stable évolution de la Rp qui met en évidence une diminution de la vitesse de corrosion. Ceci s'explique par le phénomène de passivation. A ce sujet, de nombreux auteurs ont déduit que la passivation d'un métal correspond à la formation spontanée d'un film d'oxyde protecteur sur la surface du métal qui agit comme une barrière entre le métal et le milieu environnant.

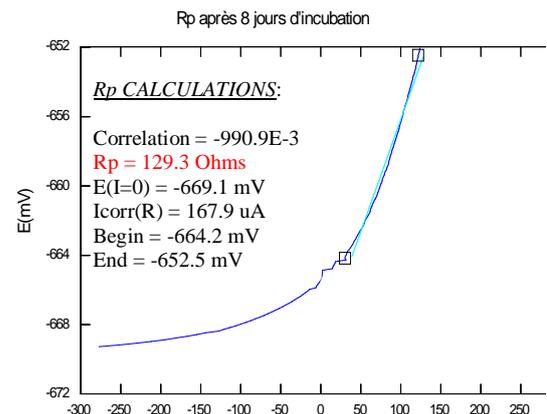
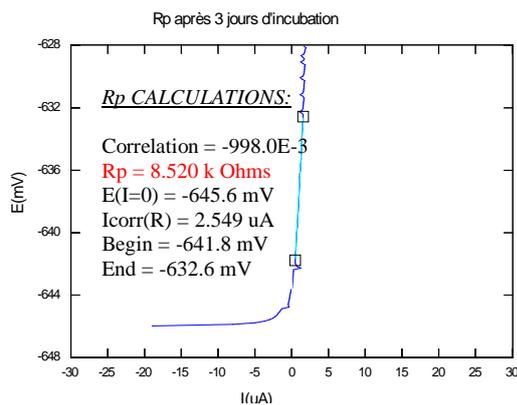
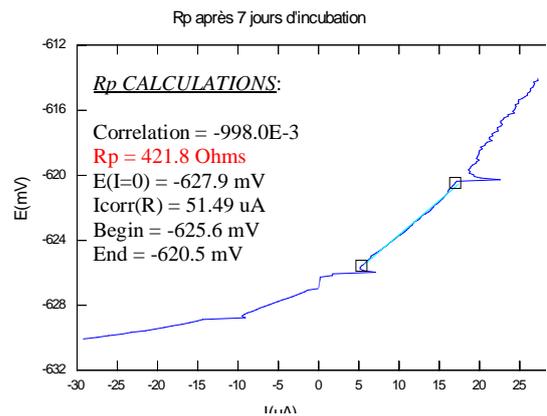
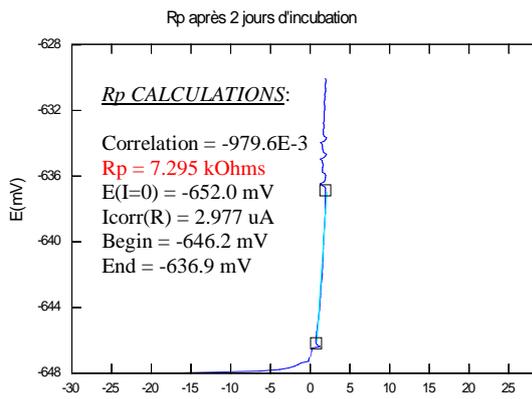
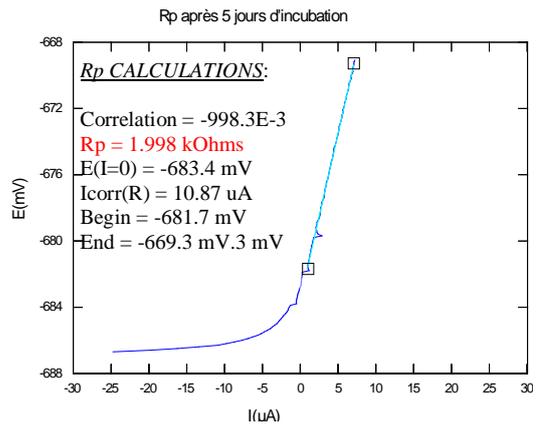
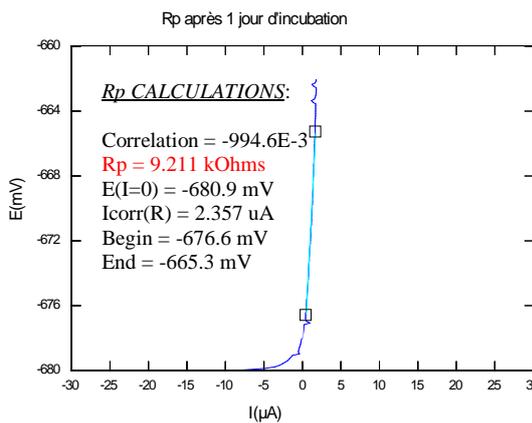
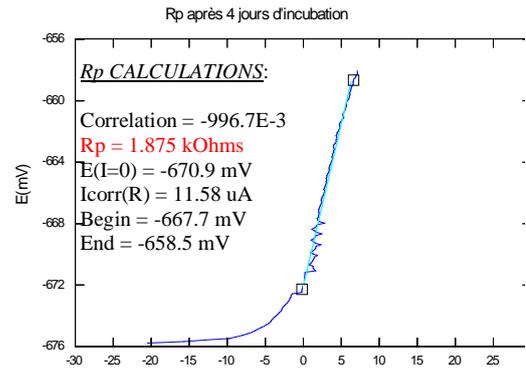
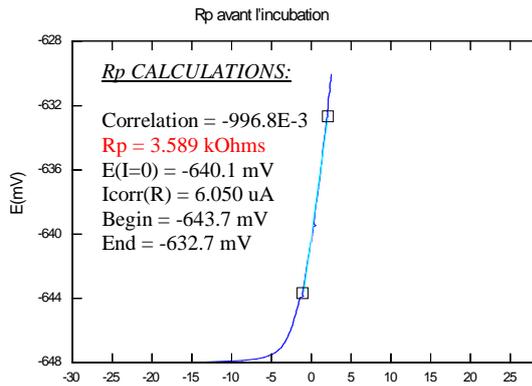
En effet, lorsque le milieu de culture est inoculé par les BSR mixtes l'évolution de la Rp en fonction du temps marque une rapide augmentation le 1^{er} jour suivie d'une stabilité pendant 3 jours correspondant à une chute de la vitesse de corrosion. Ainsi, le métal devient plus résistant qu'avant l'immersion. Ceci est probablement dû soit à une passivation du métal résultant de la précipitation des produits de corrosion insolubles tel que le FeS provoqué par le biofilm. Dans ce contexte *Peng et Al*, [90] ont montré que, la précipitation des dépôts chimiques tels que le CaCO₃ à la surface de l'acier plongé dans un milieu inoculé par les BSR empêche la dissolution du métal. Après le 6^{ème} jours d'inoculation la Rp tend vers des valeurs très en dessous de celles observées dans le cas du milieu stérilisé (système blanc) jusqu'au dernier jour des tests qui se traduit par un accroissement de la vitesse de corrosion qui met en évidence l'extrême agressivité du Biofilm (soit des BSR).

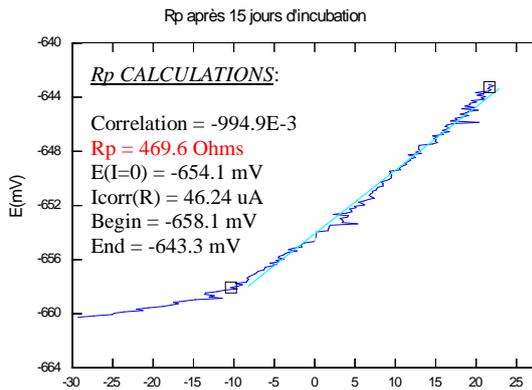
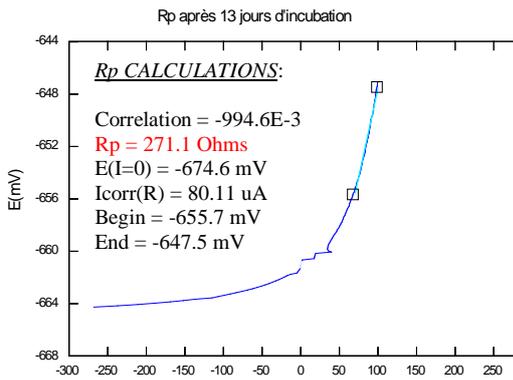
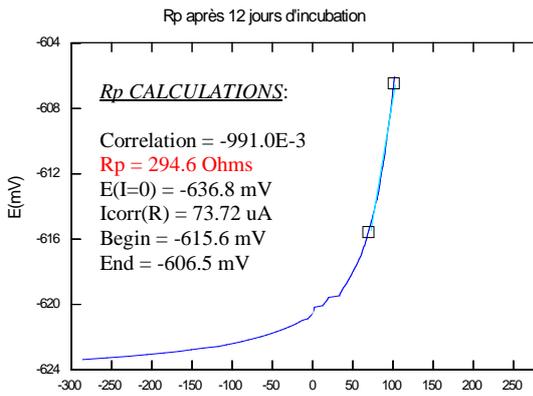
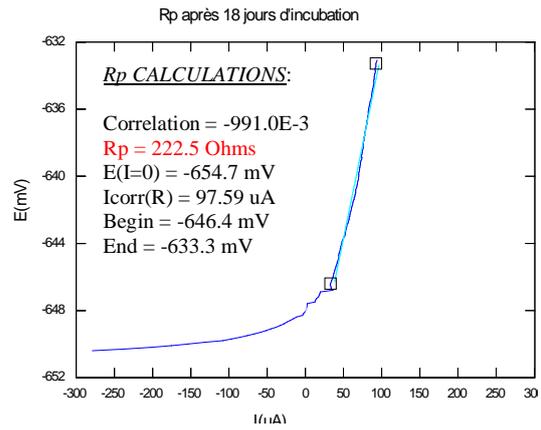
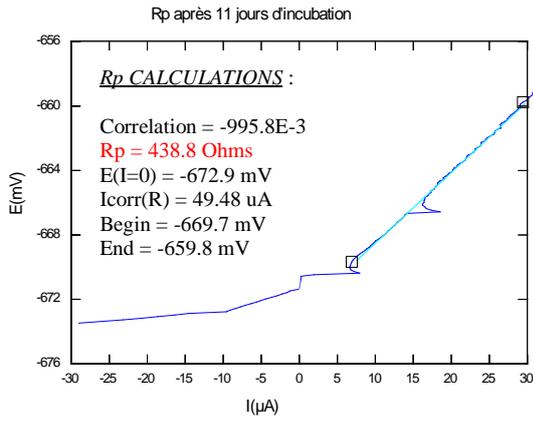
Parallèlement à ces résultats, nous avons observé un noircissement du milieu de culture révélant la réaction établie entre le métal et les bactéries par la formation du FeS, et une odeur nauséabonde témoin du dégagement du gaz H₂S. La formation du FeS dont les propriétés passivantes ont été démontrées par *Marchal*, (1999) [16], explique bien la diminution de la vitesse de corrosion après le pic enregistré le 8^{ème} jour de 2[mm/an] qui coïncide avec la phase stationnaire de croissance des BSR ; vers des valeurs moyennes de 1[mm/an], correspondant à une diminution de 50%, mais celle-ci reste très largement supérieure au moyennes enregistrées dans le milieu exempt de BSR (stérilisé).

La comparaison entre les courbes de la vitesse de corrosion calculée dans les deux milieux blanc et inoculé donne une vitesse 5 fois plus élevée dans le milieu inoculé par rapport au milieu blanc soit : $V_{\text{corr}}(\text{inoculé}) \approx 5 \times V_{\text{corr}}(\text{blanc})$.

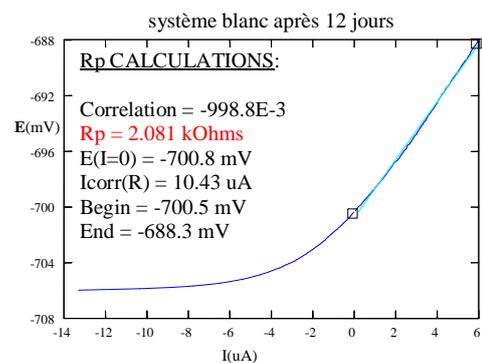
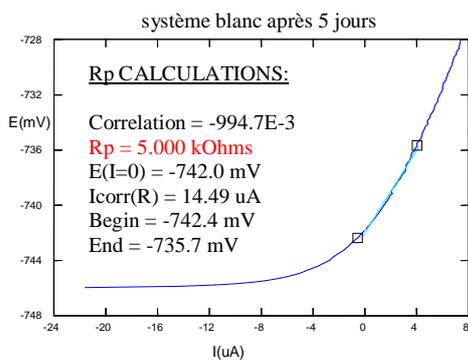
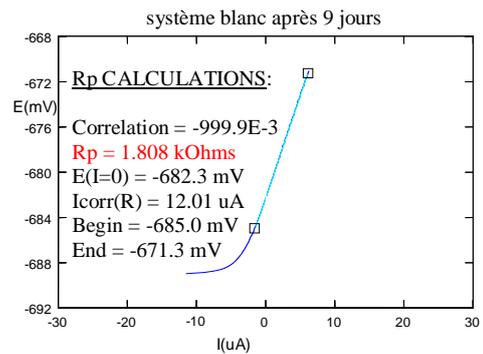
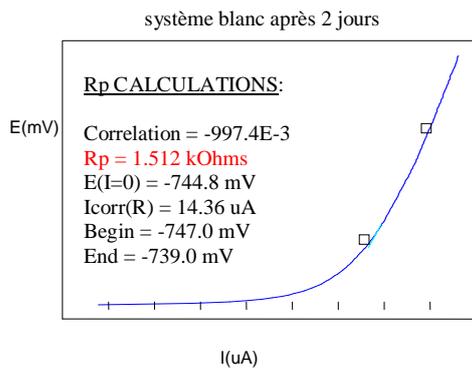
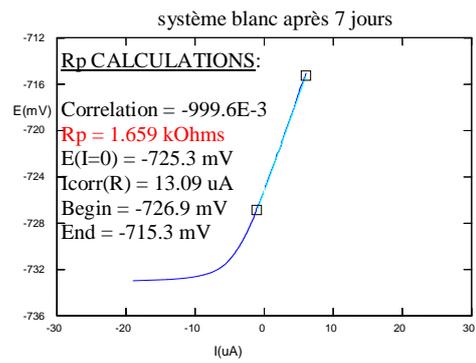
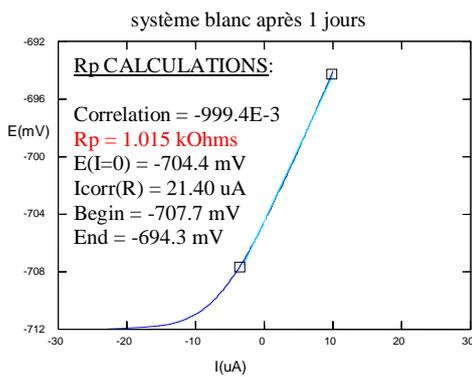
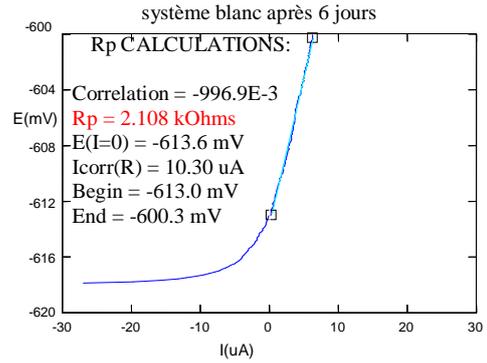
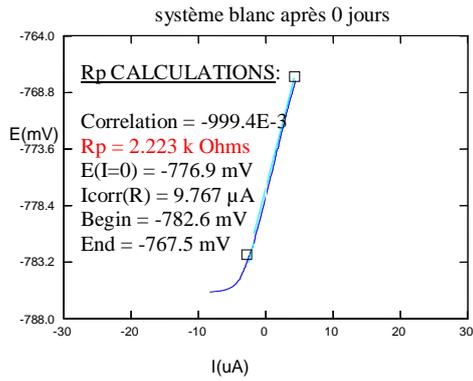
Les courbes des mesures de la Rp sont regroupées dans les courbes suivantes:

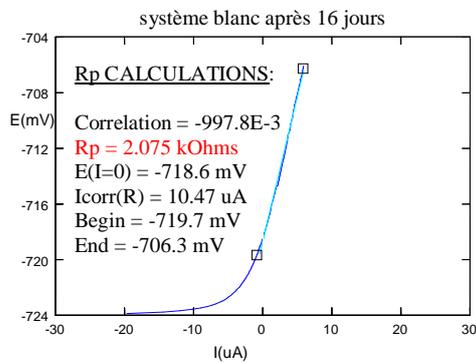
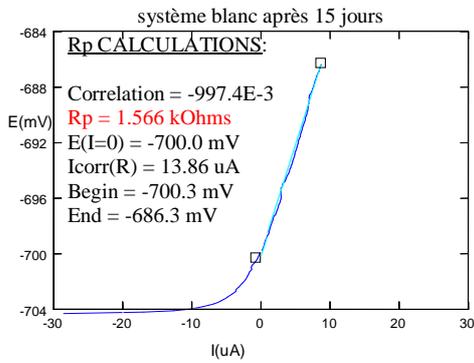
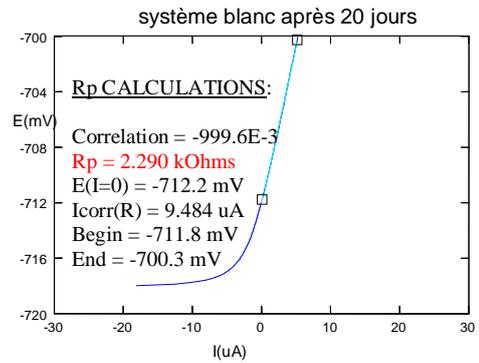
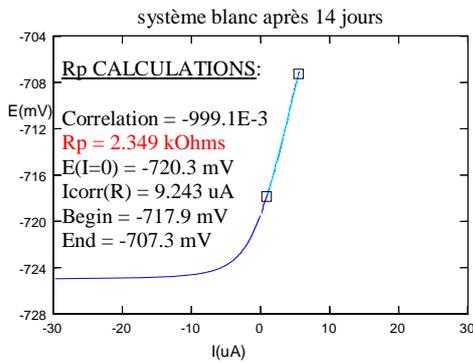
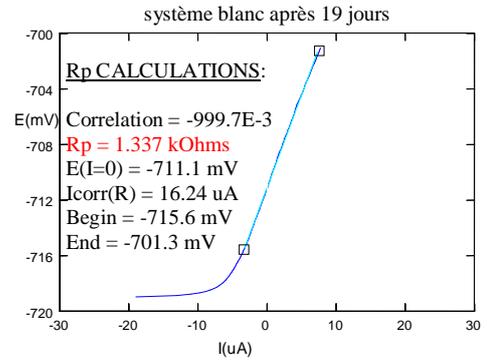
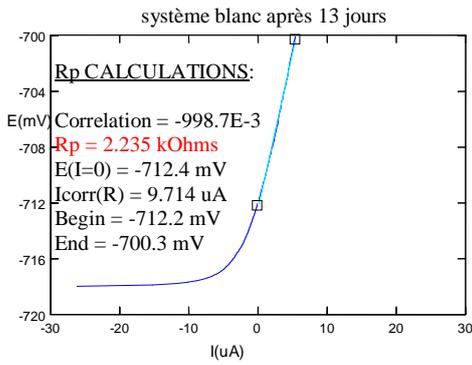
Courbes quotidiennes de la résistance à la polarisation linéaire R_p de l'acier API 5L X52 dans un milieu contaminé par des BSR mixtes (Inoculé)





Courbes quotidiennes de la résistance à la polarisation linéaire R_p de l'acier API 5L X52 dans un milieu stérilisé (Blanc)





III.3.3 Méthode de la Chronoampérométrie

Cette méthode permet la mesure directe de la densité de courant d'échange de la double couche électrique en fonction du temps. En effet la densité de courant de corrosion est proportionnelle à la vitesse de corrosion (équation 39).

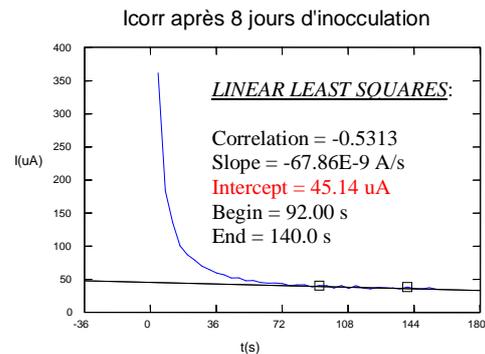
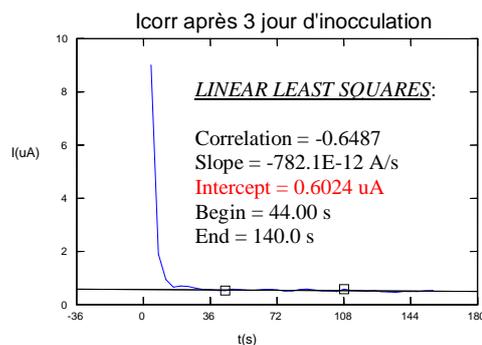
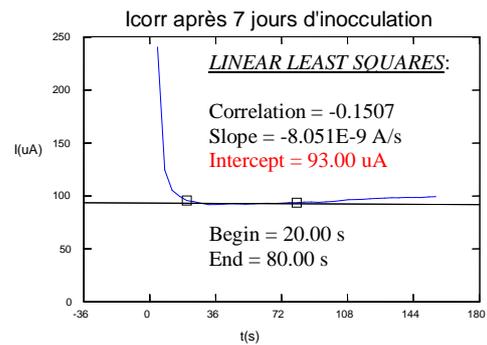
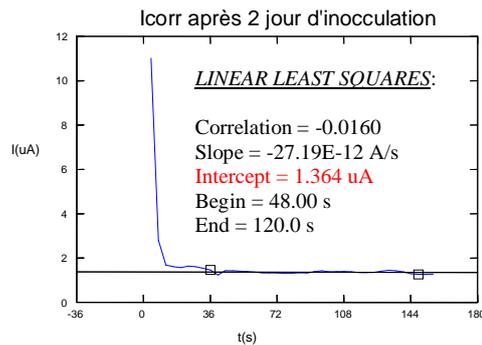
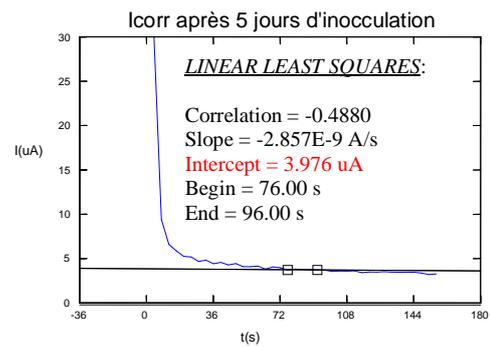
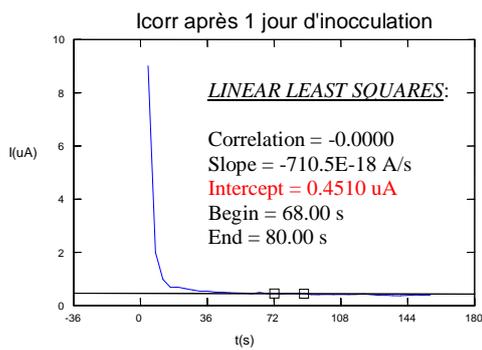
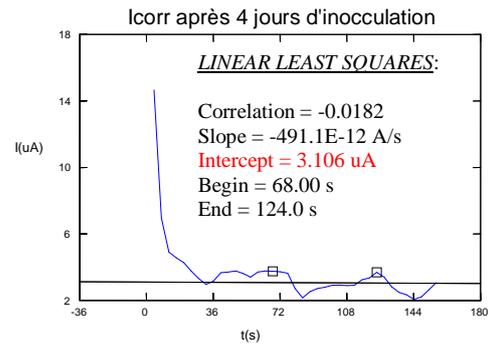
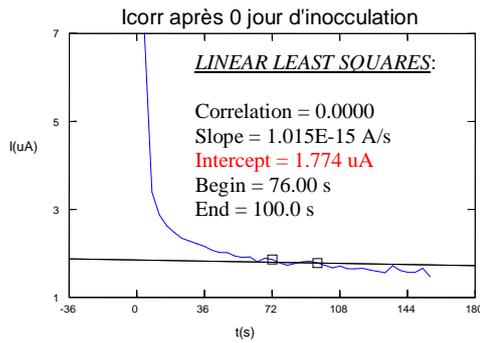
Les résultats obtenus pour les deux systèmes blanc et inoculé sont présentés dans le tableau III - 11 ci-dessous.

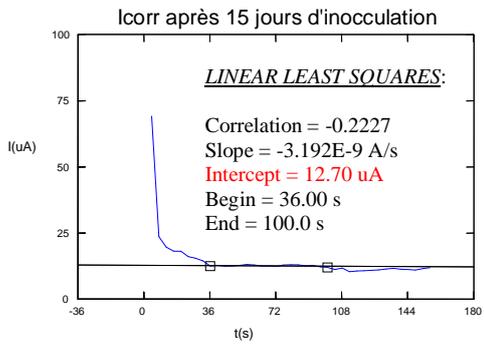
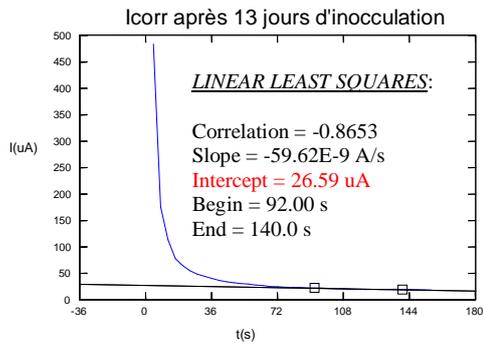
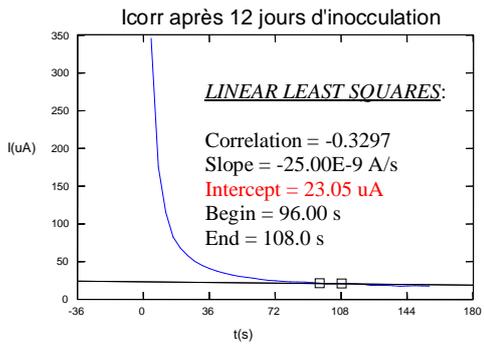
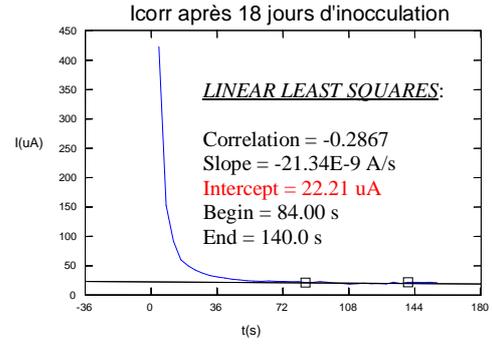
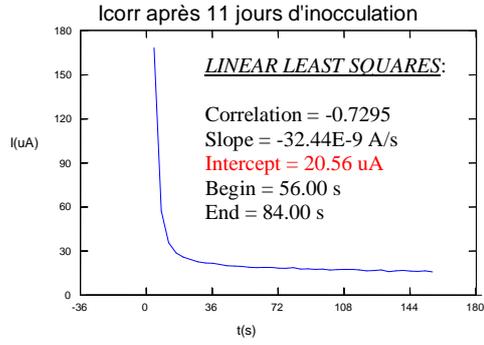
jour	Système Blanc		Système Inoculé	
	I_{corr} (mesurée)	V_{corr} (calculée)	I_{corr} (mesurée)	V_{corr} (calculée)
	[μA]	[mm/an]	[μA]	[mm/an]
0	4.78	0.056	1.77	0.021
1	5.77	0.068	0.45	0.005
2	3.2	0.038	1.36	0.016
3			0.6	0.007
4			3.1	0.036
5	2.7	0.032	3.97	0.047
6	2.9	0.034		
7	3	0.035	93	1.092
8	2.8	0.033	45.14	0.530
9	3.4	0.040		
11			20.56	0.241
12	3.1	0.036	23.05	0.271
13	3	0.035	26.59	0.312
14	2.77	0.033		
15	3.9	0.046	12.7	0.149
16	2.9	0.034		
18			22.21	0.261
20	2.6	0.031		

Tableau III - 11 : Evolution du courant et de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'incubation

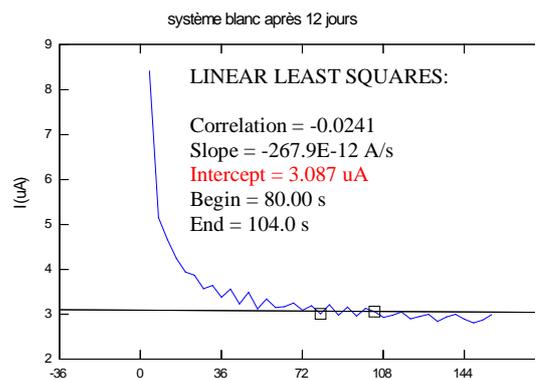
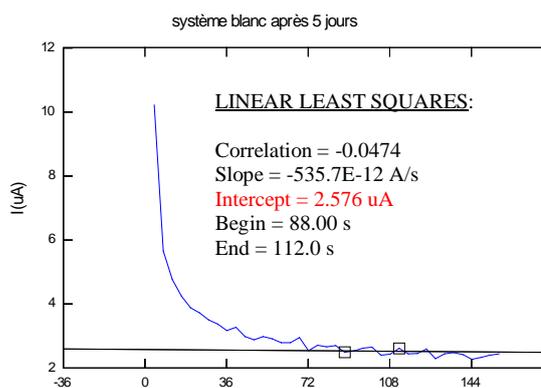
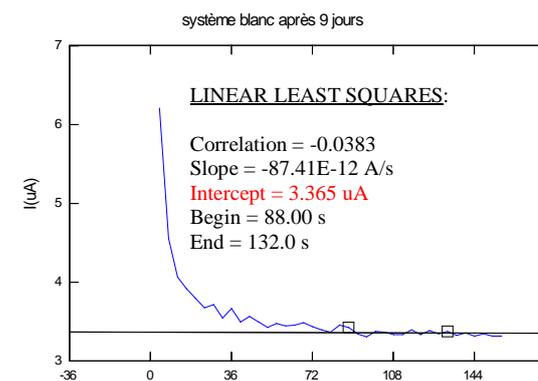
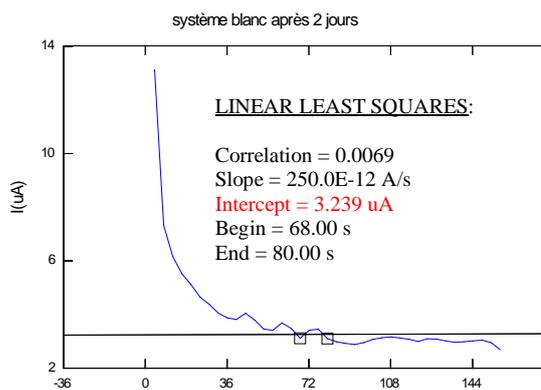
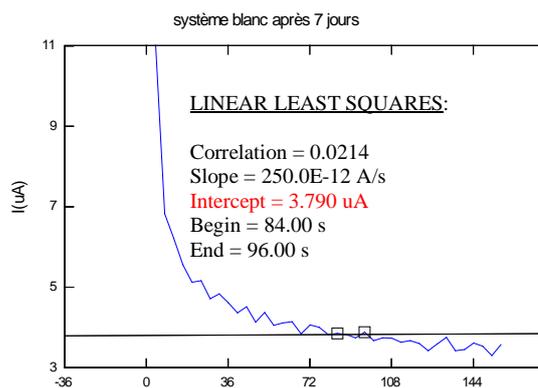
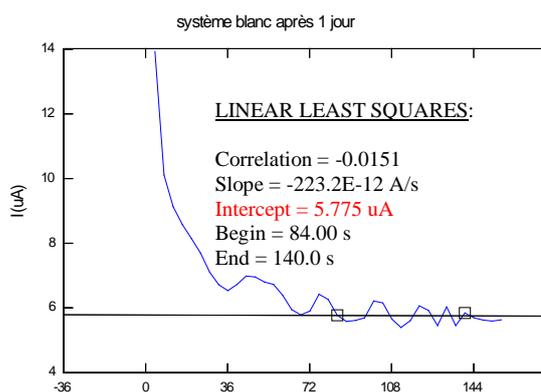
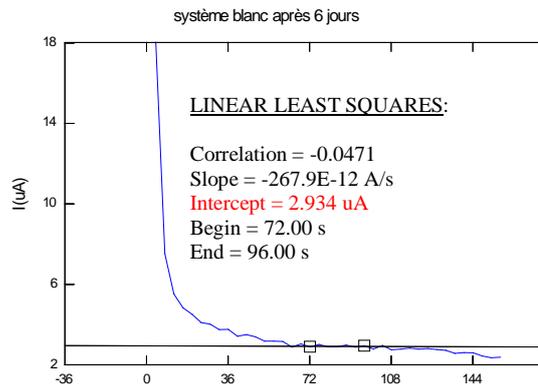
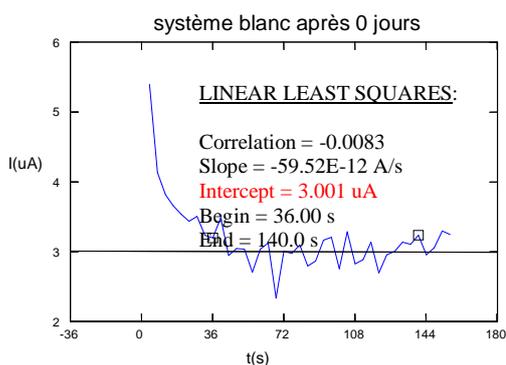
Les ampérogrammes des mesures journalières du courant de corrosion des deux systèmes blanc et inoculé, sont regroupées dans les courbes suivantes:

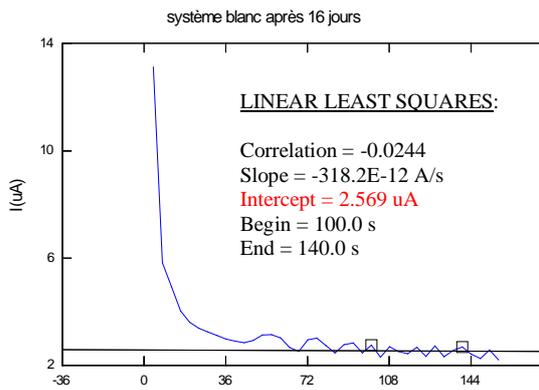
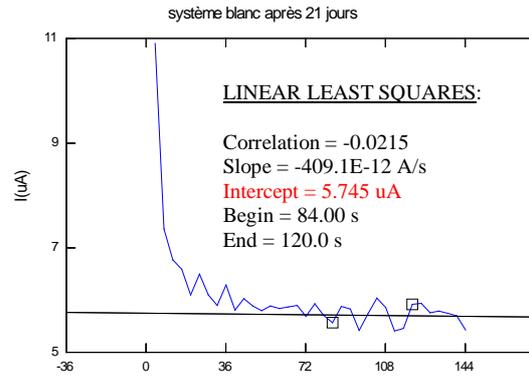
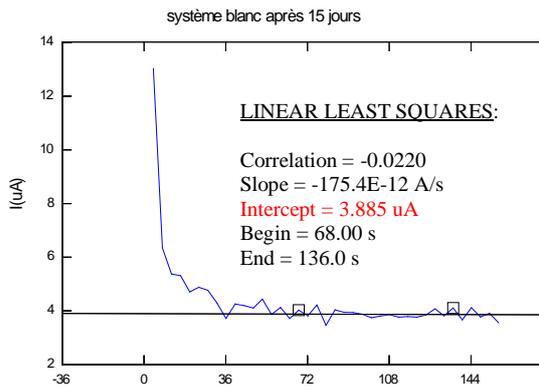
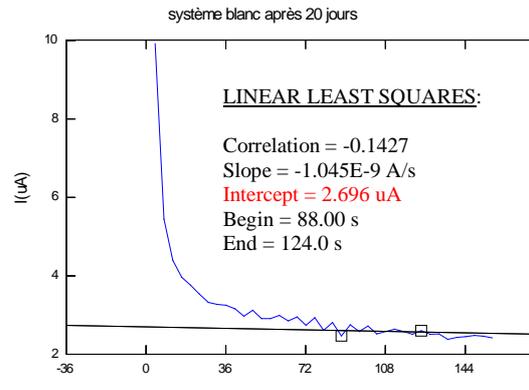
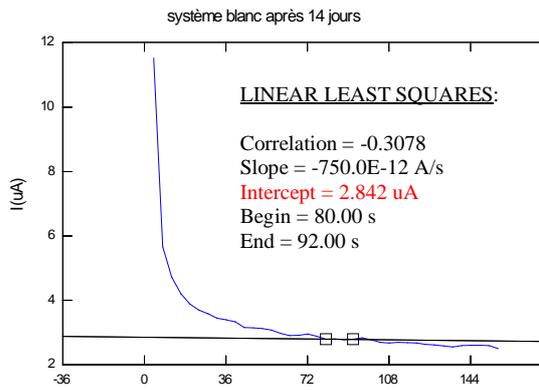
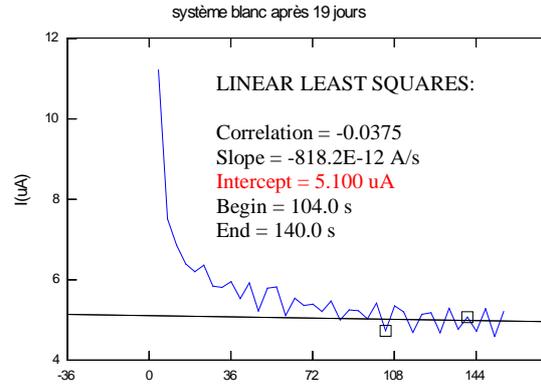
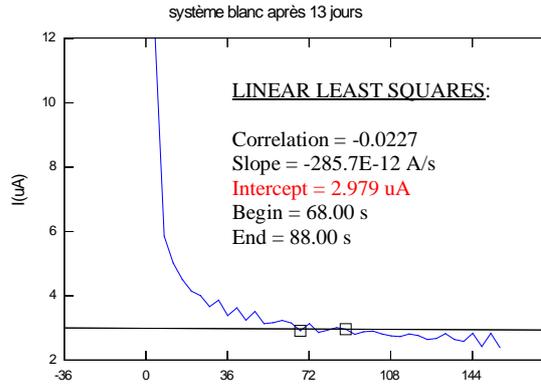
**Courbes quotidiennes du Courant de corrosion en fonction du temps de l'acier API 5L X52 dans un milieu contaminé par des BSR mixtes (Inoculé).
Par la méthode de l'ampérométrie**





**Courbes quotidiennes du Courant de corrosion en fonction du temps de l'acier
API 5L X52 dans un milieu stérilisé (Blanc).
Par la méthode de l'ampérométrie**





L'évolution du Courant de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode de travail dans un milieu stérilisé et dans un milieu contaminé par les BSR mixtes est illustrée par la figure III - 9, et celle de la vitesse de corrosion calculée (méthode de la Chronoampérométrie) par la figure III - 10 suivantes:

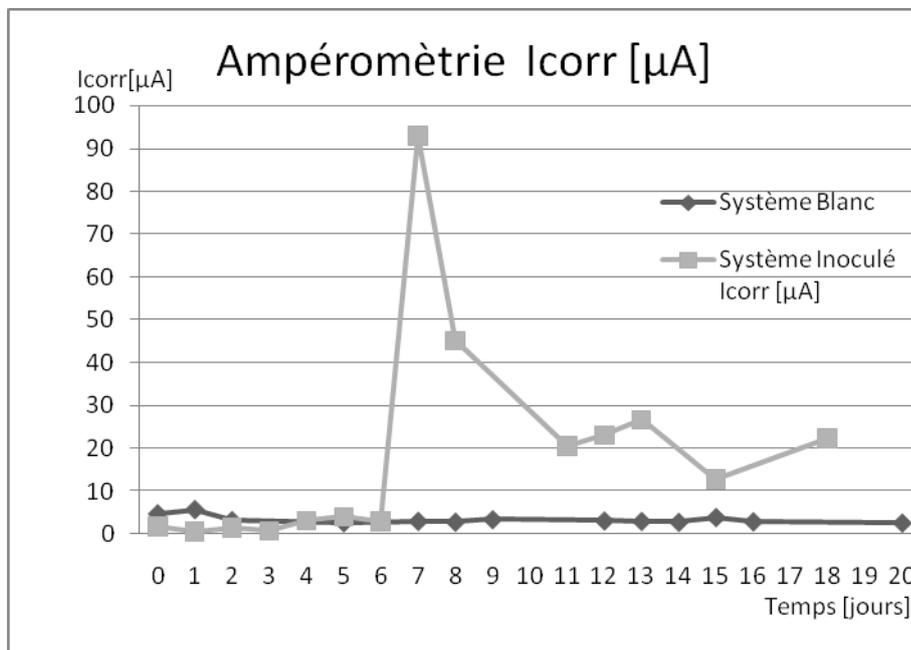


Figure III -9 : Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction du temps d'immersion des systèmes : stérilisé(Blanc) et contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).

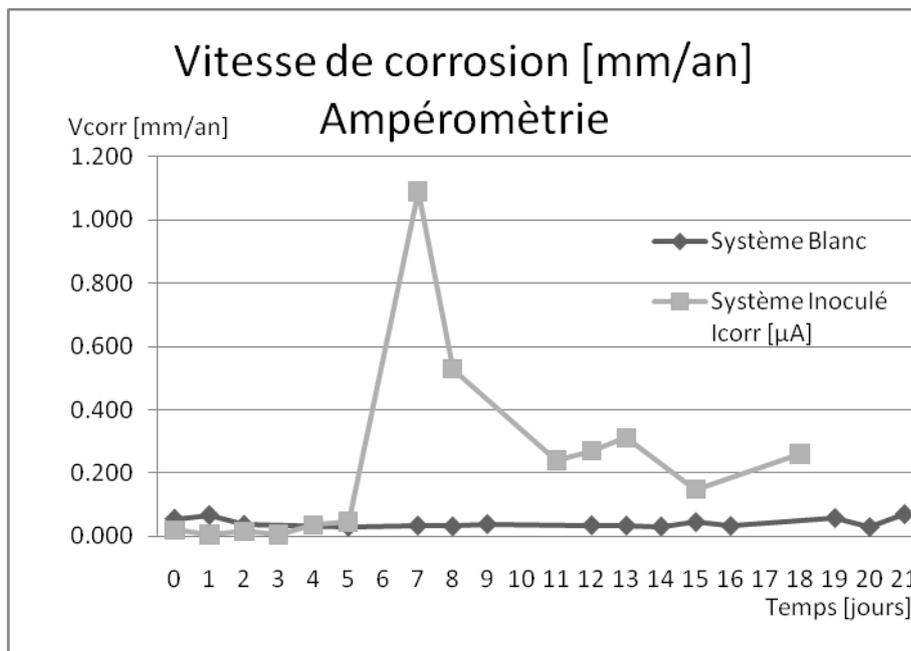


Figure III - 10 : Evolution de la vitesse de corrosion calculée par la méthode de la Chronoampérométrie en fonction du temps d'immersion des systèmes : stérilisé(Blanc) et contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).

L'évolution du courant de corrosion en fonction du temps dans le milieu contaminé montre une stabilité les 5 premiers jours après l'inoculation, suivie d'une augmentation rapide du 6^{ème} au 8^{ème} jour reflétant une vitesse de corrosion accrue et par conséquent une dissolution très rapide du métal. Ceci renseigne sur l'effet corrosif des BSR vis-à-vis de l'acier qui coïncide avec la phase stationnaire de la croissance des BSR mixtes [91]. Après le 11^{ème} jour, on a enregistré une stabilisation vers des valeurs intermédiaires de la densité de courant de corrosion enregistrées entre les 6 premiers jours et celle du pic enregistré le 7^{ème} jour.

Contrairement au système de référence (blanc) qui présente une légère augmentation de la densité de courant de corrosion le 1^{er} jour puis se stabilise vers des valeurs moins élevées ≈ 3 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] correspondant à une vitesse de corrosion approximative de 0.035[mm/an].

Ces résultats confirment ceux enregistrés par la méthode de la Rp.

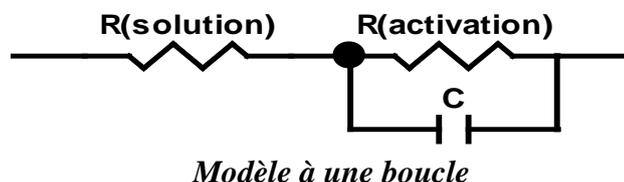
La comparaison entre les courbes de la vitesse de corrosion calculée dans les deux milieux blanc et inoculé donne une vitesse 10 fois plus élevée dans le milieu inoculé par rapport au milieu blanc soit [V_{corr} (inoculé) $\approx 10 \times V_{\text{corr}}$ (blanc)].

III.3.4 Caractérisation par la technique d'impédance électrochimique

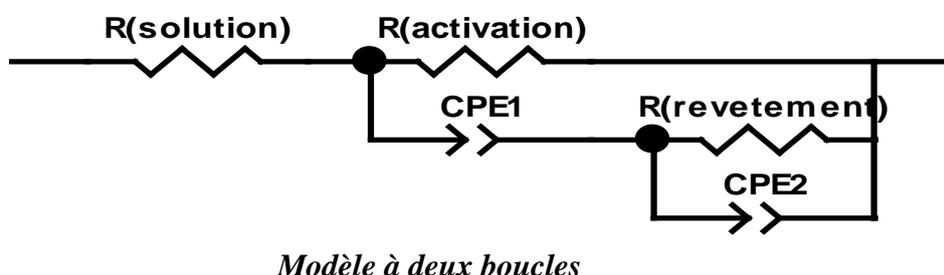
Lorsque l'acier est plongé dans le milieu spécifique aux BSR, la surface métallique se couvre d'une pellicule de matière constituée par des microorganismes. Ainsi le biofilm formé affecte le transfert de charge et modifie le processus de la corrosion de l'acier. En effet des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées pour le suivi de sa formation et son évolution. Cette technique permet de dissocier les différentes étapes du processus interfacial, séparant ainsi la résistance de l'électrolyte (R_s), de la résistance à la polarisation (transfert de charge (R_t)) et de la résistance des dépôts sur la surface.

La réponse d'une interface formée d'un biofilm peut être représentée par le diagramme de Nyquist où un demi-cercle ou plus sont tracés. Dont l'un est caractéristique des processus de corrosion de l'électrode [35] et les autres caractérisent le biofilm et tout les dépôts.

Dans les deux cas système stérilisé (blanc) et système contaminé par les BSR (inoculé) le modèle électrique adopté pour les premiers jours de mesure est le modèle classique à une boucle:

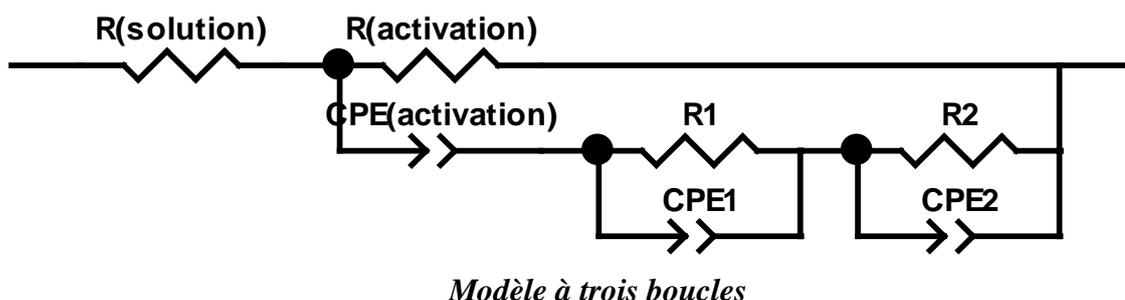


Mais dans les jours qui suivent, avec l'apparition du biofilm pour le système inoculé et l'accumulation des produits de corrosion FeS pour le système inoculé et les oxydes de Fer pour le système blanc, le modèle utilisé est le modèle à deux boucles:



CPE : CONSTANT PHASE ELEMENT

Dans des cas particuliers pour les deux systèmes on a utiliser le modèle à trois boucles qui représentait parfaitement les courbes enregistrées où on avaient enregistré trois boucles bien distinctes:



La superposition de toutes les courbes pour chaque système séparément est représentée à la figure III-11 suivante:

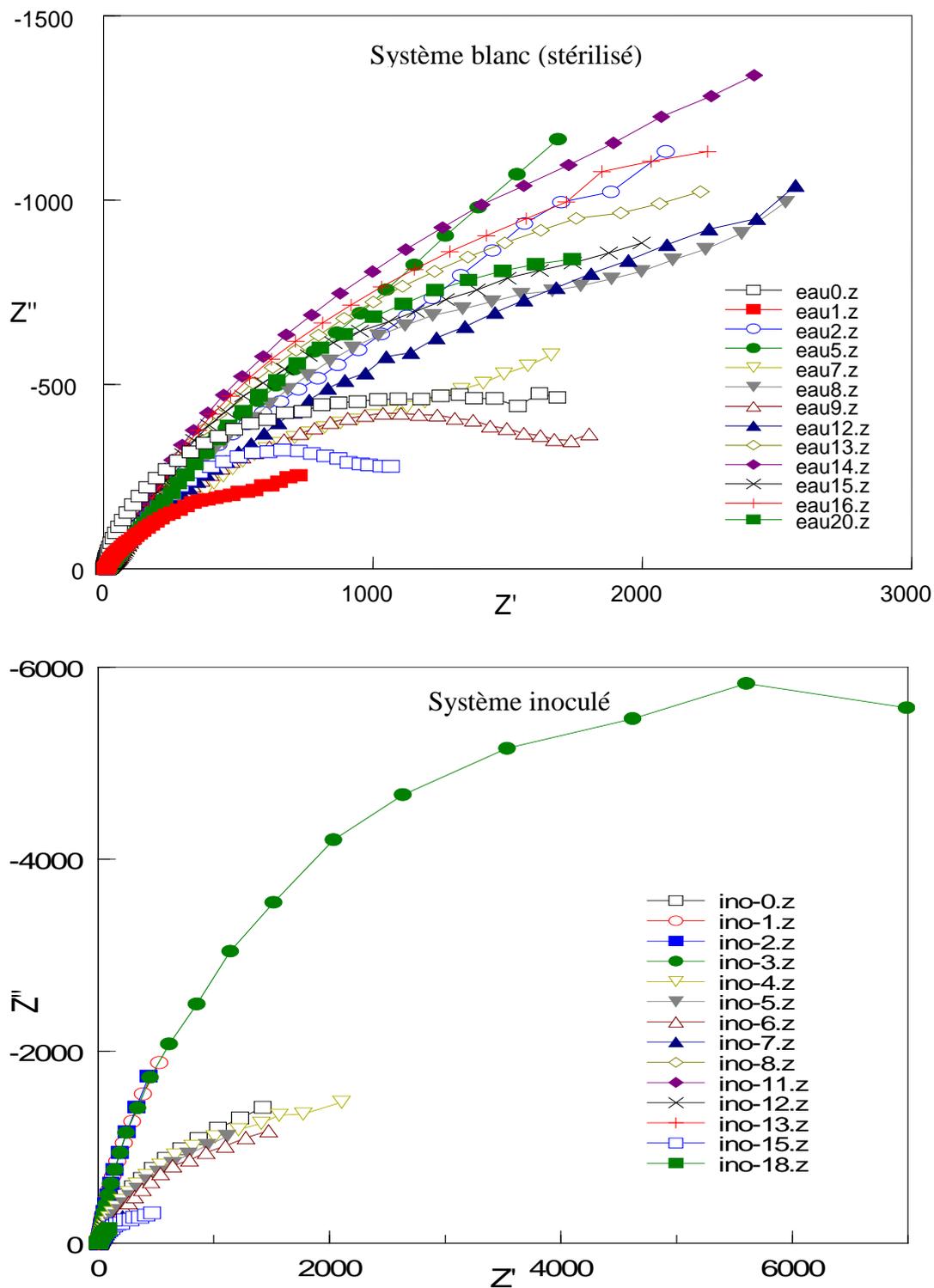
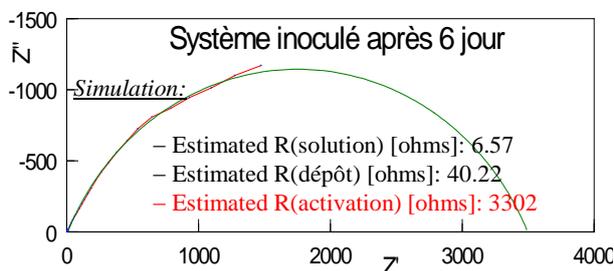
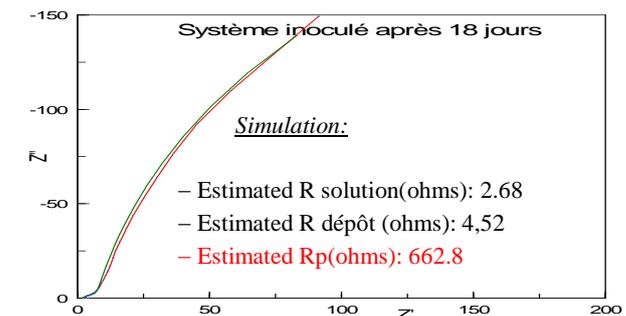
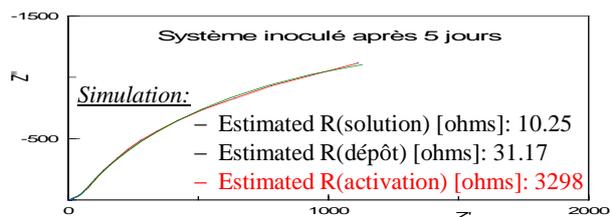
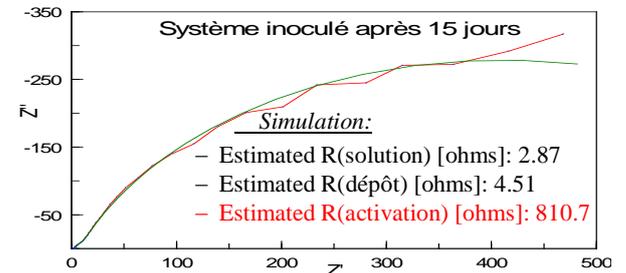
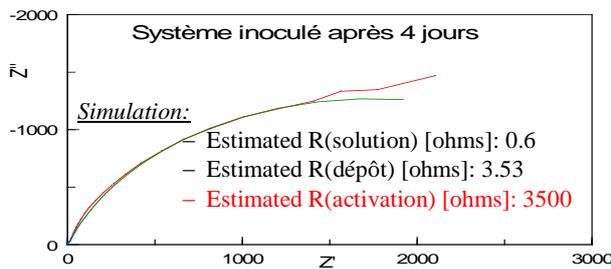
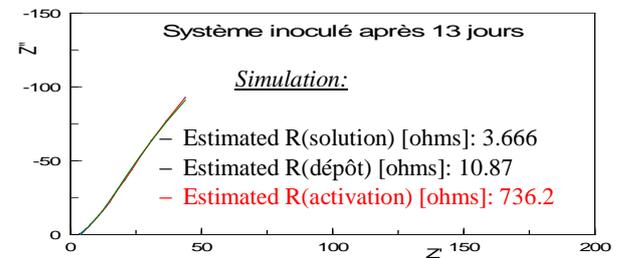
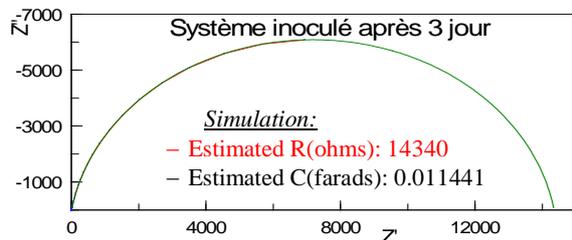
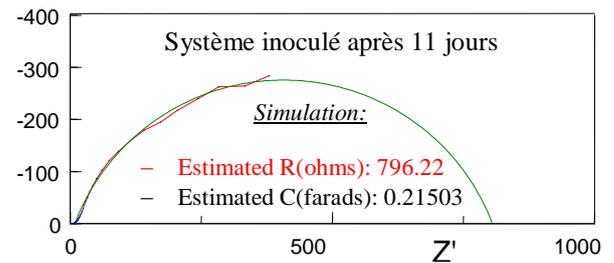
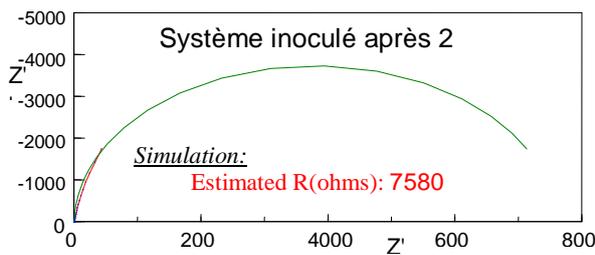
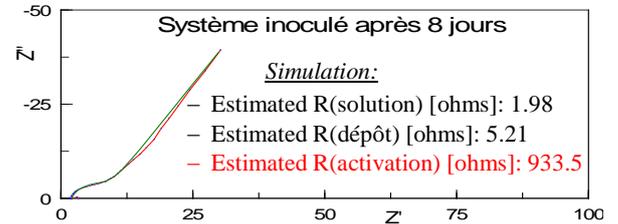
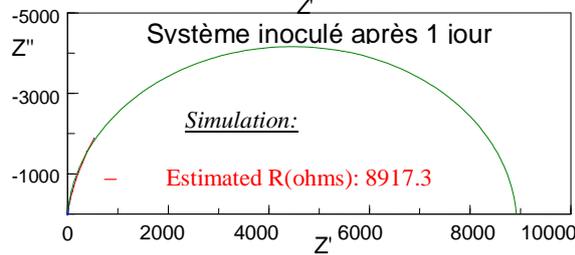
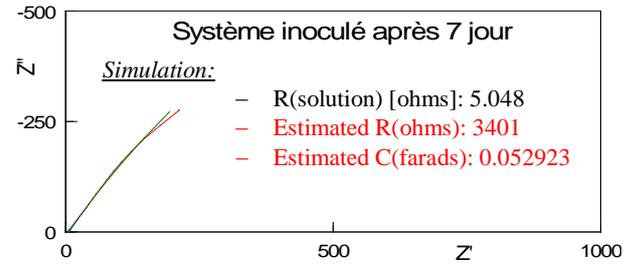
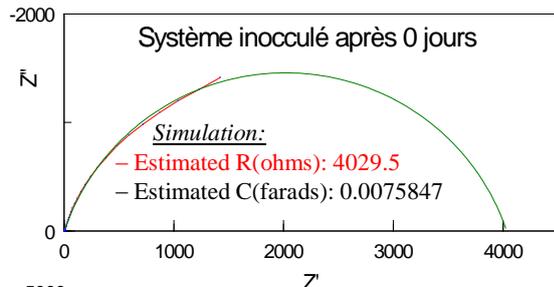
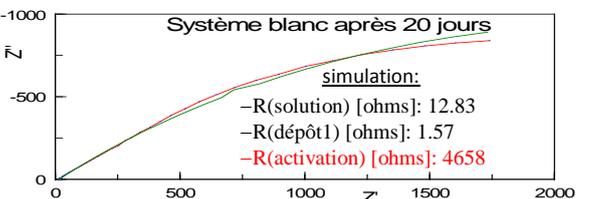
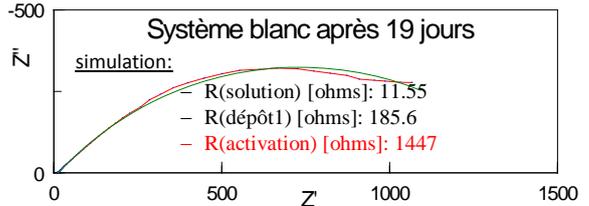
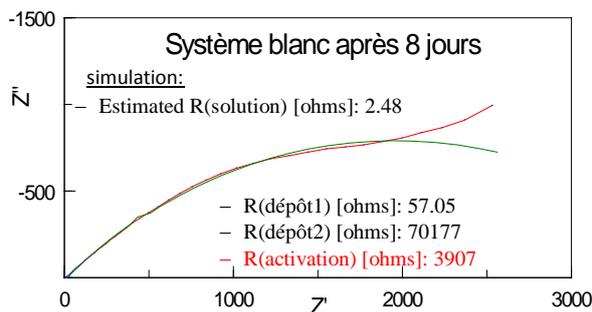
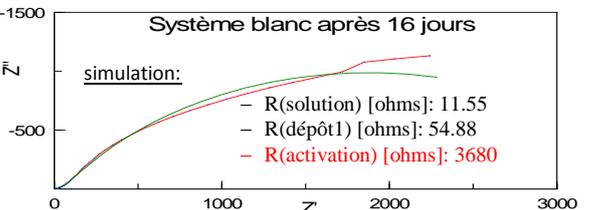
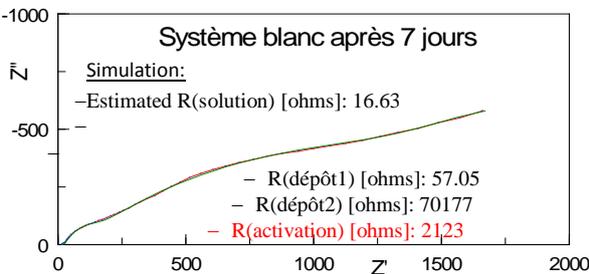
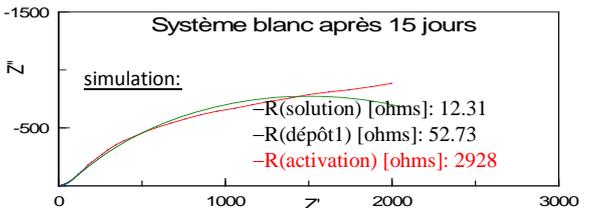
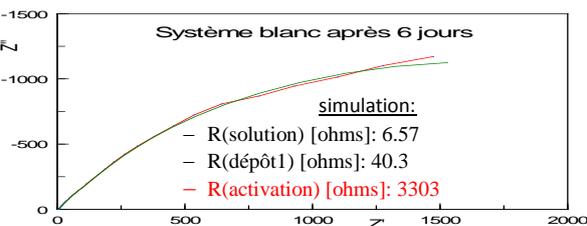
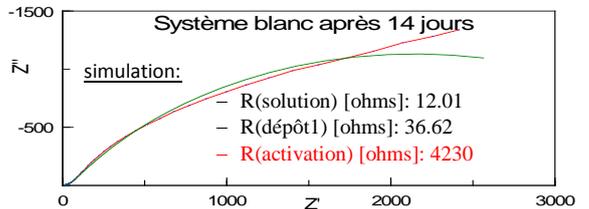
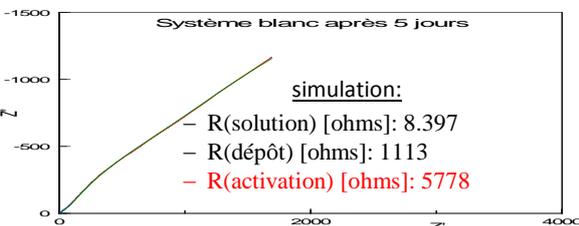
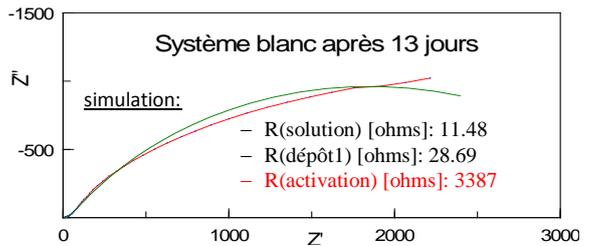
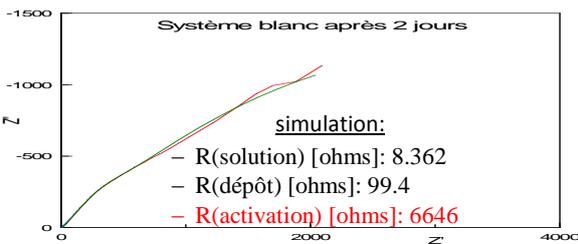
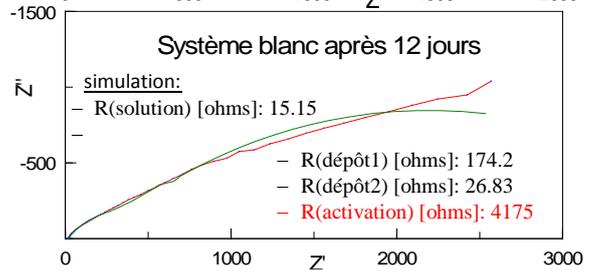
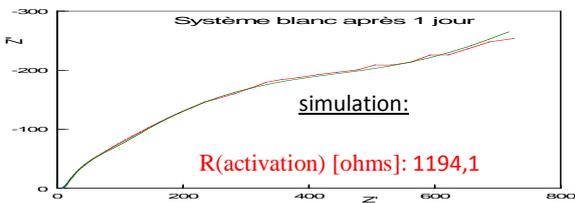
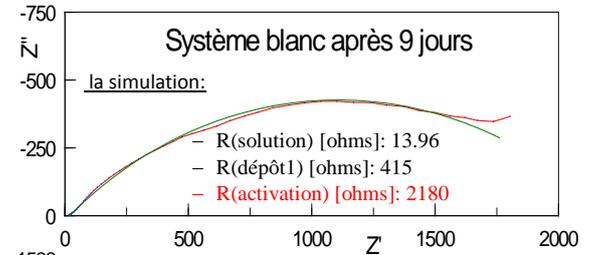
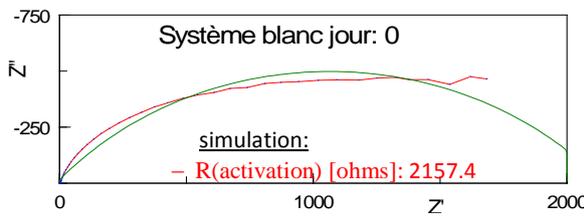


Figure III - 11 : Courbes de Nyquist obtenues par la technique d'impédance électrochimique des systèmes : Blanc (stérilisé) en haut et Inoculé (contaminé par les BSR mixtes) en bas.

Tous les tracés journaliers des courbes d'impédance électrochimique des systèmes blanc et inoculé sont présentés par les courbes suivantes :





Le tableau III – 12 ci-dessous résume les valeurs de la résistance à la polarisation obtenues par impédancemétrie, pour les électrodes immergés dans les milieux corrosifs : stérilisé(Blanc) et contaminé par les BSR mixtes(Inoculé).

jours	Système Blanc			Système Inoculé		
	Rp	i _{corr}	V _{corr}	Rp	i _{corr}	V _{corr}
	[Ω]	[μA/cm ²]	[mm/an]	[Ω]	[μA/cm ²]	[mm/an]
0	2157.4	10.063	0.118	4030	5.387	0.063
1	1194.1	18.181	0.213	8918	2.434	0.029
2	6646	3.267	0.038	7580	2.864	0.034
3				14340	1.514	0.018
4				3500	6.203	0.073
5	5778	3.757	0.044	3298	6.583	0.077
6				3302	6.575	0.077
7	2123	10.226	0.120	3401	6.383	0.075
8	3907	5.557	0.065	933	23.269	0.273
9	2180	9.959	0.117			
11				796	27.274	0.320
12	4175	5.200	0.061			
13	3387	6.410	0.075	736	29.497	0.346
14	4230	5.132	0.060			
15	2928	7.415	0.087	811	26.769	0.314
16	3680	5.899	0.069			
18				662.8	32.755	0.384
20	4658	4.661	0.055			

Tableau III - 12 : Résistance à la polarisation (Rp) par IMPEDANCEMETRIE

Les diagrammes de Nyquist obtenus avec le milieu contaminé par les BSR mixtes pendant les 3 premiers jours d'incubation montrent une augmentation de la résistance à la polarisation en fonction du temps d'incubation. Cette résistance représente la somme de plusieurs résistances, tel que la résistance au transport de masse et de la résistance au transfert de charge qui marquent un accroissement durant la période d'incubation, cette augmentation est due probablement à l'accumulation du dépôt et à l'élargissement du biofilm. Ceci est expliqué par le fait que les microorganismes constituant le biofilm secrètent des polysaccharides, Ces derniers leur confèrent une adhérence à la surface métallique [50], et cause une résistance supplémentaire au passage du courant qui inhibe la corrosion. Les demi-cercles d'impédance obtenus par les diagrammes de Nyquist après le 4^{ème} jour d'incubation sont devenus plus petits. Ceci montre que le biofilm est détruit et sa résistance à la pénétration des ions de la solution à la surface du métal a diminué. Lors du 8^{ème} jour, les BSR rentrent dans leur phase stationnaire de croissance et acquièrent une agressivité maximale. Ce qui produit une corrosion plus rapide que celle obtenue dans un milieu stérilisé (système blanc).

L'évolution de la résistance à la polarisation obtenue à partir des courbes d'impédance sont présentées par la figure III – 12, et celles de la vitesse de corrosion par la figure III – 13 ci-dessous.

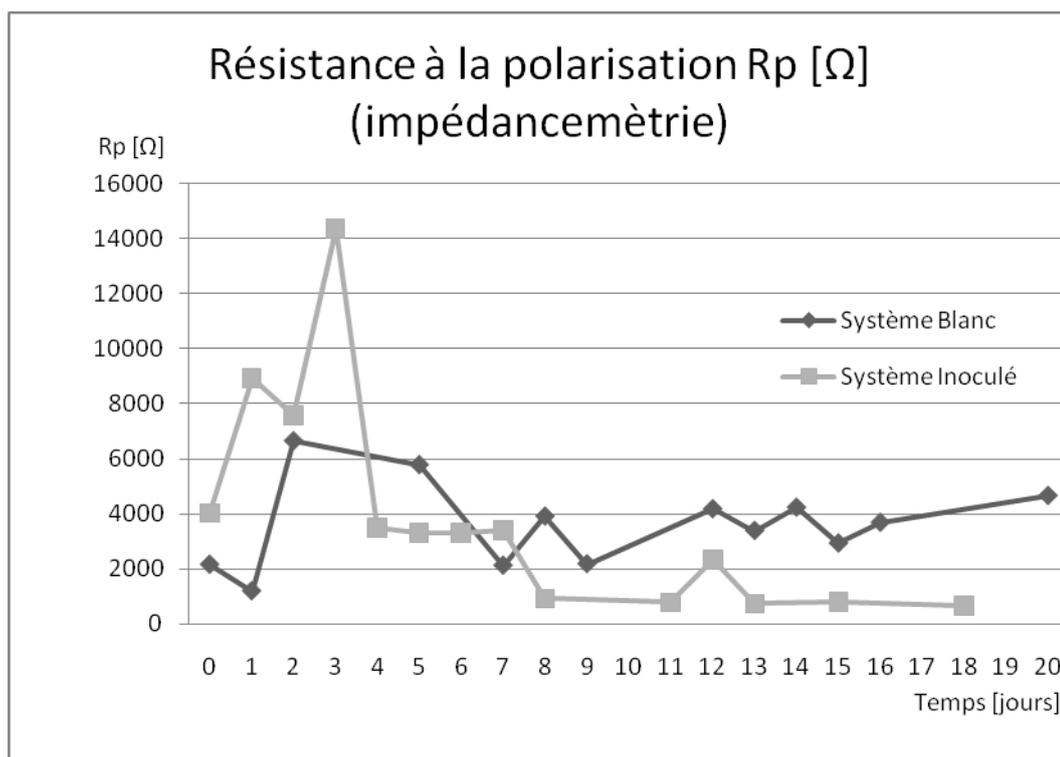


Figure III - 12 : Evolution de la densité résistance à la polarisation en fonction du temps d'immersion des systèmes: stérilisé(Blanc) et contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).

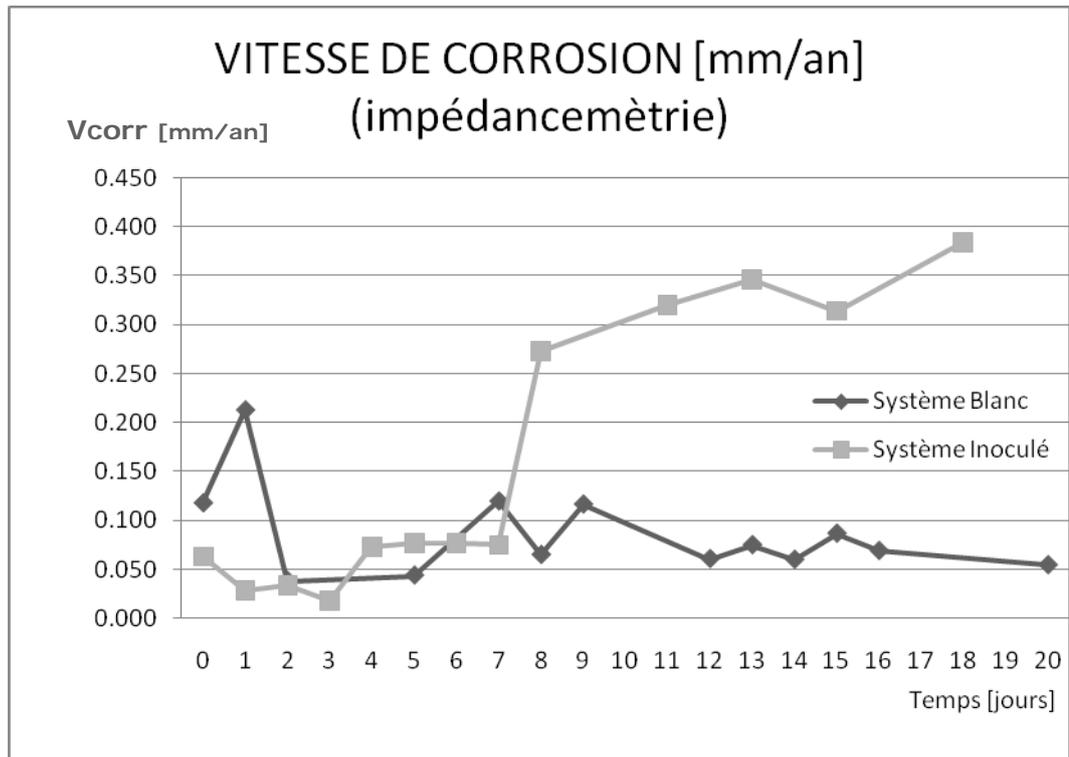


Figure III - 13 : Evolution de la vitesse de corrosion calculée par la méthode de L'impédance électrochimique en fonction du temps d'immersion des systèmes : stérilisé(Blanc) et contaminé par des BSR mixtes(Inoculé).

La comparaison entre les courbes de la vitesse de corrosion calculée dans les deux milieux blanc et inoculé donne une vitesse 6 fois plus élevée dans le milieu inoculé par rapport au milieu blanc [$V_{\text{corr}}(\text{inoculé}) \approx 6 \times V_{\text{corr}}(\text{blanc})$].

III.3.5 Voltampérométrie cyclique

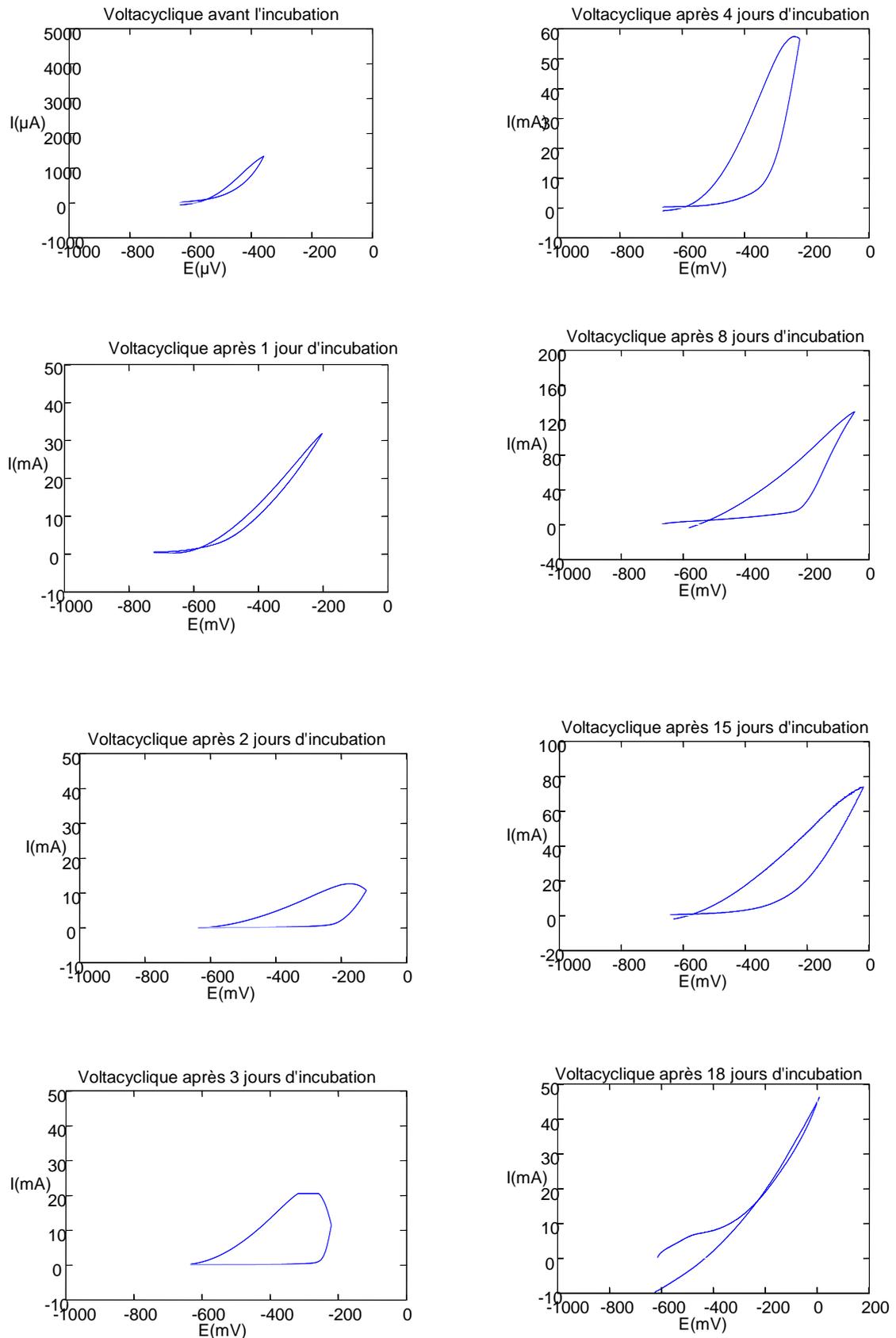
D'après les ampérogrammes enregistrés avec les échantillons immergés dans le milieu inoculé par les BSR mixtes (annexe 9), l'acier (API 5L grade : X 52) qui a fait l'objet de notre étude présente une grande aptitude à la corrosion par piqûre. Car les courbes enregistrées présentent toutes une forme d'hystérésis (décalage entre les courbes de polarisation dans les anodique et cathodique $\Delta E_{\text{hystérésis}} = E_{\text{piqûration}} - E_{\text{courant limite}}$) qui indique que le métal n'arrive pas à se régénérer après la corrosion, provoquée par la polarisation imposée et plus la boucle s'élargie plus le métal aura tendance à se piqûrer irréversiblement. Les différents paramètres relevés sont présentés dans le tableau III - 13 qui suit :

jours	Système Inoculé				
	Potentiel de piqûration	Potentiel de courant limite	Hystérésis	Potentiel à l'Intensité maximale de piqûration	Intensité maximale de piqûration
	$E_{\text{piqûre}}$ [mV]	$E_{\text{courant limite}}$ [mV]	$\Delta E_{\text{hystérésis}}$ [mV]	$E_{\text{piqûre(max)}}$ [mV]	$I_{\text{piqûre(max)}}$ [mA]
0	-450	-550	100	-350	1,3
1	-450	-550	100	-200	30
2	-200	-550	350	-100	20
3	-250	-550	300	-200	25
4	-350	-550	200	-200	58
5	-400	-550	150	-25	40
7	-400	-450	50	0	30
8	-200	-550	350	-50	130
10	-150	-550	400	0	25
11	-150	-550	400	-50	25
12	-400	-500	100	0	20
13	-200	-400	200	-25	45
14	-150	-550	400	0	10
15	-300	-550	250	-20	75
18	-600	-600	0	0	45

Tableau III - 13 : paramètres relevés des ampérogrammes enregistrés par la méthode de la voltamétrie cyclique

Les Courbes de polarisation cyclique des mesures quotidiennes du système inoculé sont regroupées dans les courbes ci-après :

Courbes quotidiennes de la polarisation cyclique de l'acier API 5L X52 dans un milieu contaminé par des BSR mixtes (Inoculé) Par la méthode de la voltacyclique



Parmi les paramètres les plus importants, on a schématisé et suivi l'évolution du potentiel de piqûration et l'intensité de piqûration maximale enregistrée respectivement dans les courbes suivantes:

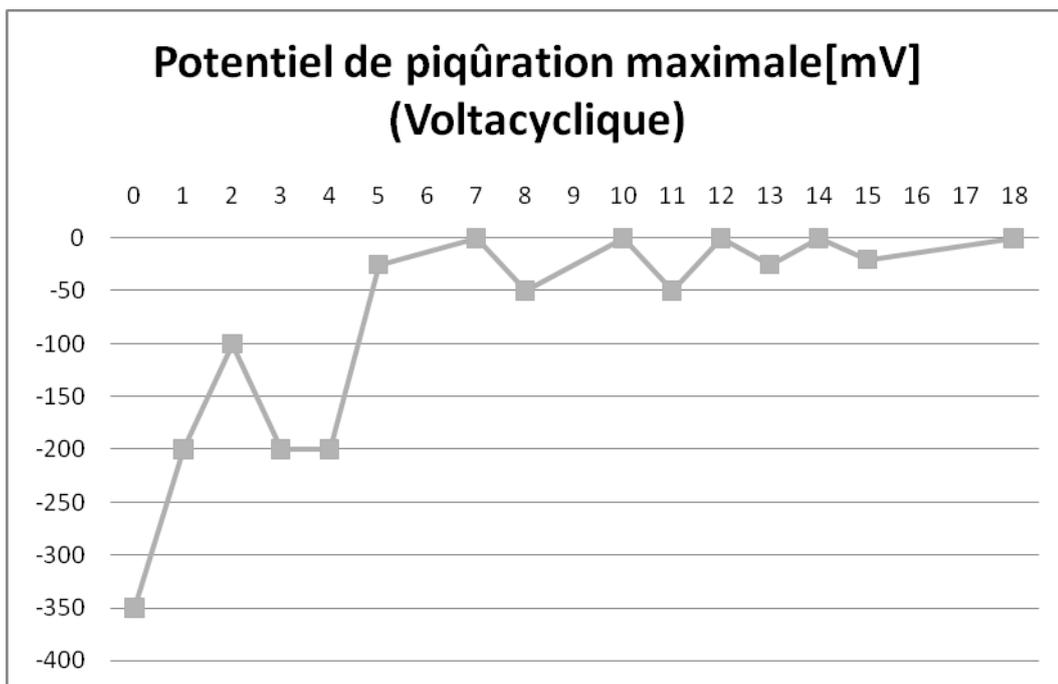


Figure III - 14 : Evolution du potentiel de piqûration dans le milieu contaminé par les BSR mixtes (Inoculé).

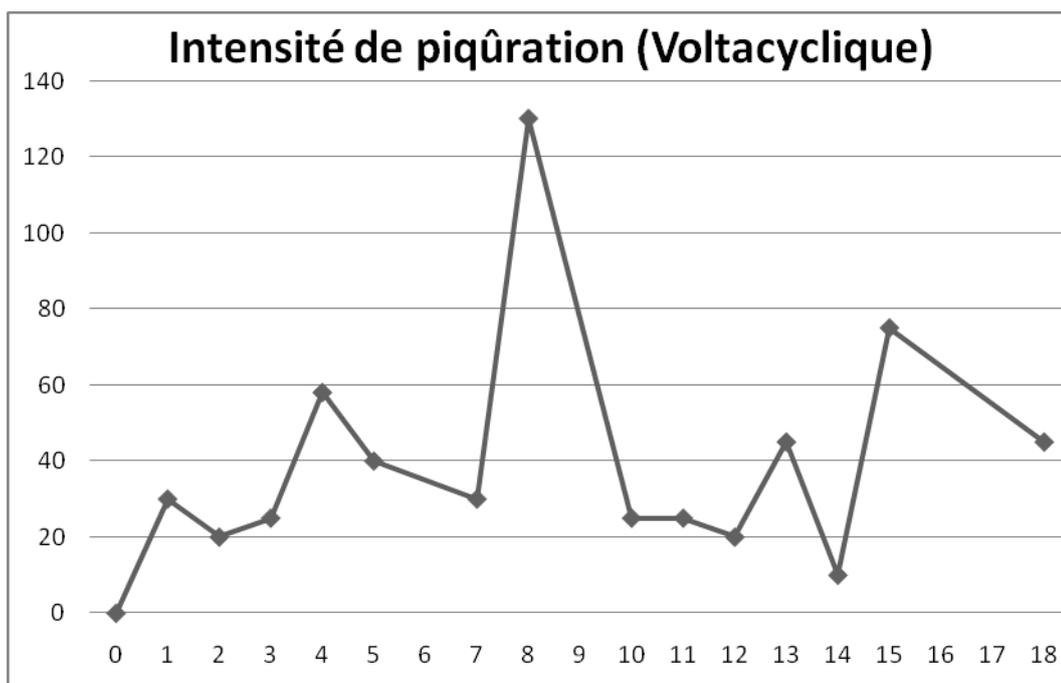


Figure III - 15 : Evolution de l'intensité de piqûration maximale dans le milieu contaminé par les BSR mixtes (Inoculé).

Les courbes précédentes montrent une variation du potentiel en fonction de la concentration en BSR. Confirmée par l'augmentation de la densité de courant et du potentiel de piqûration. Aussi, l'accentuation de l'écart entre la courbe allée et retour du balayage de potentiel dans le domaine anodique qui confirme l'existence d'une corrosion irréversible

Les différents paramètres relevés des ampérogrammes enregistrés par la méthode de la voltampérométrie cyclique révèlent une augmentation de l'intensité de piqûration qui atteint son maximum le 8^{ème} jour correspondant à la phase stationnaire de la croissance des BSR.

Le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus anodiques entraînant, dans le cas de notre électrode de travail, à une dissolution plus importante. Celle-ci est ralentie par la formation d'un dépôt de FeS formé à sa surface.

La surface active de l'électrode étant réduite, le courant de dissolution est concentré sur une surface plus faible, d'où naissance des piqûres.

Le potentiel de la piqûration maximale augmente considérablement avec le temps et tend vers des potentiels de plus en plus nobles. Ce qui empêche la création de nouvelles piqûres et concentre toute le courant sur les piqûres préalablement amorcées et rend l'acier de plus en plus vulnérable, car toute l'intensité enregistrée sera concentrée sur une surface réduite correspondant à la somme des surfaces des piqûres.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par les autres méthodes électrochimiques.

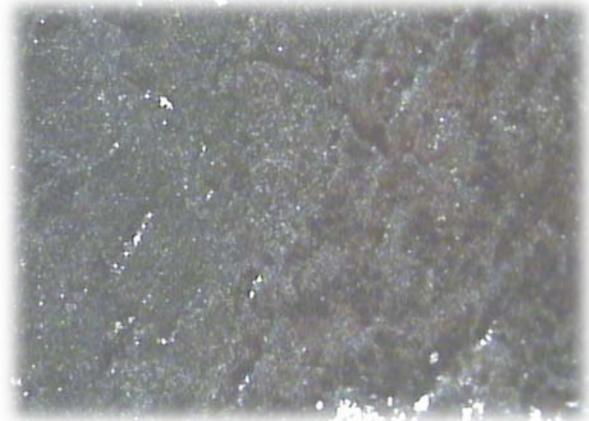
III.4 Caractérisation microscopique

Coupon prolongé dans un milieu non inoculé :

L'observation au microscope métallographique du coupon d'acier témoin, immergé dans un milieu non contaminé par les BSR (Figure III - 16), n'a révélé aucune forme d'attaque bactérienne. Des dépôts inertes sont observés. Ces dépôts sont à l'origine d'une corrosion électrochimique. En effet, après nettoyage de la surface d'acier et élimination des dépôts, l'observation au microscope métallographique révèle une altération évidente de la surface de l'acier. Cette attaque est répartie uniformément sur toute la surface de l'échantillon.



Micrographie 1 : Système blanc après 21 jours
Gx100 (1^{er} Polissage)



Micrographie 2 : Système blanc après 21 jours
Gx50 (1^{er} Polissage)

Figure III - 16 : Différentes micrographies de l'échantillon témoin dans le milieu stérilisé (système blanc)

Coupon prolongé dans un milieu contaminé par les BSR :

Nous avons noté sur l'acier immergé dans un milieu contaminé par les BSR la présence de couches plus importantes que celles présentes sur les coupons d'acier prolongé dans un milieu non contaminé.

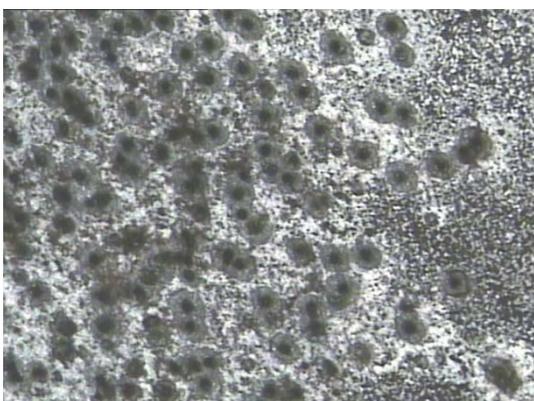
D'après *Normand et al* [8], lorsqu'un acier est plongé dans un milieu contaminé par des bactéries, il est généralement colonisé par ces mêmes bactéries. Ces dernières formant un biofilm. L'observation microscopique de l'acier immergé dans un milieu inoculé par les BSR après l'élimination du biofilm a révélé une corrosion localisée par piqûres *Figure III - 17*.

A ce sujet *Videla* [29], fait intervenir le biofilm dans la dissolution du métal montrant que les corrosions localisées se trouvaient toujours sous une colonie bactérienne. Les piqûres observées étaient accompagnées par des dépôts de FeS.

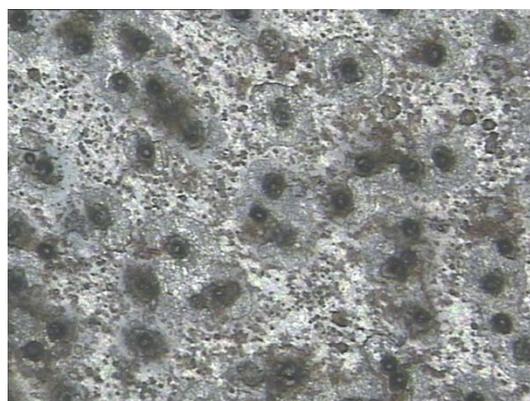
Dans le même ordre d'idées, la corrosion induite par les BSR se caractérise souvent par la formation de piqûres ouvertes remplies de produits de corrosion noirs riches en sulfures de fer (FeS) [16].

L'observation microscopique du métal immergé dans le milieu contaminé par les BSR prouve que ce dernier a subi une attaque corrosive. Cela fausse les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques stationnaires telles que les techniques de polarisation linéaire et d'impédance électrochimique. L'observation microscopique de la surface de l'électrode montre également que la corrosion induite par les BSR est une corrosion localisée par piqûration.

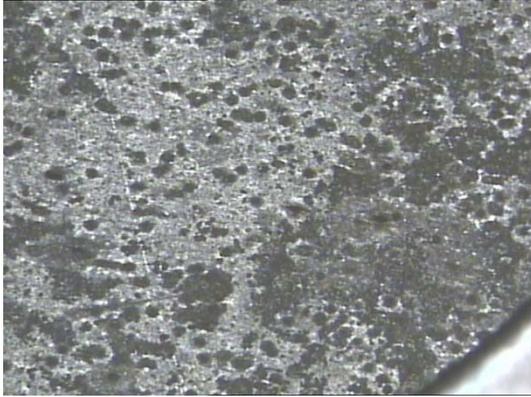
A ce sujet, *Crolet et al* [47], ont démontré que les BSR étaient capables de produire une acidification locale qui conduirait à une corrosion localisée du matériau. Sachant que les méthodes stationnaires employées sont préconisées à l'évaluation de la corrosion uniforme, on déduit que ces techniques sont inadéquates pour l'évaluation de la corrosion localisée par piqûration sous un biofilm corrosif.



Micrographie 1 : Système inoculé après 8 jours
Gx50



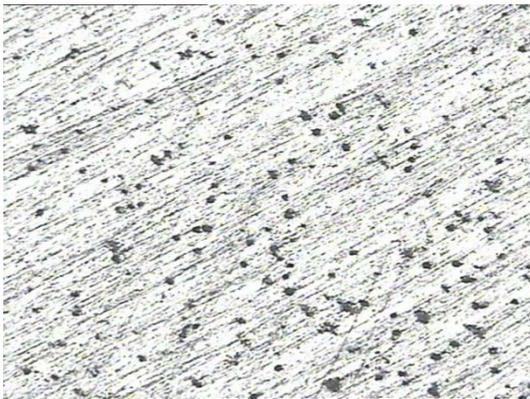
Micrographie 2 : Système inoculé après 8 jours
Gx100



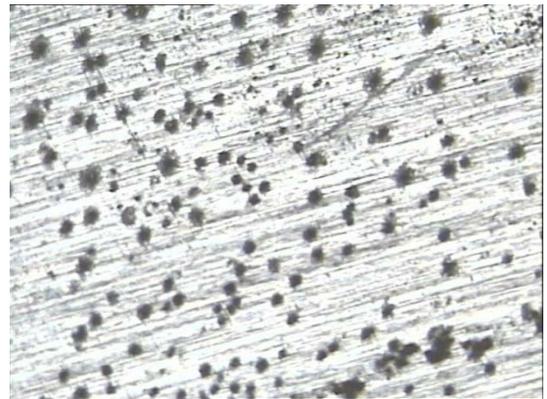
Micrographie 3 : Système inoculé après 8 jours
Gx50 (1er polissage)



Micrographie 4 : Système inoculé après 8 jours
Gx100 (1er polissage)



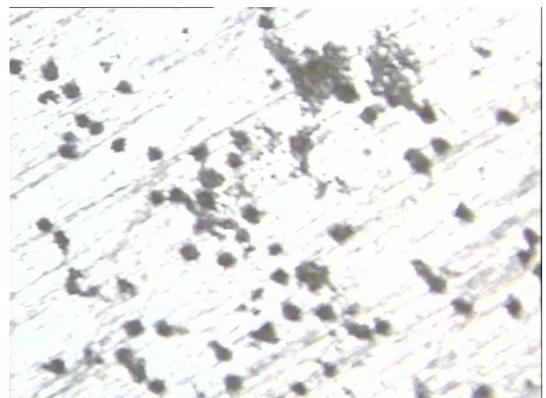
Micrographie 5 : Système inoculé après 15 jours
Gx50



Micrographie 6 : Système inoculé après 15 jours
Gx100



Micrographie 7 : Système inoculé après 15 jours
Gx50 (1er polissage)



Micrographie 8 : Système inoculé après 15 jours
Gx100 (1er polissage)

Figure III - 17 : Différentes micrographies de l'échantillon dans le milieu stérilisé
(système inoculé)

Conclusion et perspectives

Au terme de notre recherche qui s'est portée sur l'étude du caractère corrosif des BSR vis-à-vis d'un acier au carbone, et sur la base des résultats obtenus, nous sommes parvenus aux déductions suivantes :

- La vitesse de corrosion augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration bactérienne atteint sa valeur maximale en phase stationnaire de la croissance des BSR.
- Les techniques électrochimiques stationnaires à savoir la Résistance à la Polarisation Linéaire et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sont inadéquates pour l'évaluation de la vitesse de corrosion localisée sous un biofilm actif. En effet la technique la plus appropriée pour l'évaluation de ce type de corrosion est la Chronoampérométrie et la Voltampérométrie cyclique.
- L'analyse de la courbe de la densité de courant de corrosion en fonction du temps d'incubation et de la courbe de croissance bactérienne reflète l'existence d'une corrélation entre la croissance du biofilm et la vitesse de corrosion. L'augmentation de la densité de courant ou de la vitesse de corrosion se produit toujours durant la phase stable de croissance des BSR. Dans ce cas le biofilm ne croît pas seulement par l'intermédiaire des cellules libres présentes dans la solution biologique, mais aussi par des métabolites bactériens [104]. En analysant les courbes d'ampérométrie et de croissance des BSR, on constate que la vitesse de corrosion atteint son maximum lorsque les BSR sont en phase stationnaire.
- L'acier étudié API 5L grade : X52 se corrode 10 fois plus rapidement dans un milieu contaminé par les BSR (inoculé) que dans un milieu exempt. Ainsi, cette conclusion a été vérifiée par la chronoampérométrie. En la combinant avec la courbe de croissance des BSR, et en synthétisant tous nos résultats, nous recommandons un traitement avec des bactéricides efficaces à un taux de contamination en BSR de 10^{+3} [germes/L]. qui permet d'éviter les risques d'atteindre des vitesses de corrosion importantes. Ainsi qu'un traitement parallèle avec un inhibiteur filmant sachant que la synergie a été prouvée par plusieurs auteurs [73]. La combinaison des deux traitements permettra une protection optimale.

En perspective, il serait intéressant de pousser les recherches dans le sens de cette étude qui mérite d'être améliorée par les axes suivants :

➤ **Sur le plan microbiologique :**

- ✚ Confirmer l'identification des souches des BSR isolées, afin de contribuer à une meilleure compréhension de la biocorrosion et pour détecter les espèces potentiellement agressives pour les matériaux. Il serait utile de développer des méthodes d'identification adaptées à cette flore particulière. Comme la “ **Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier** ” pour l'identification, la différenciation et la classification des bactéries.

➤ **Sur le plan électrochimique :**

- ✚ Nos résultats seront améliorés en mettant en œuvre une technique préconisée à l'évaluation de la densité de piqûration, il s'agit de l'Analyse d'image. La mesure du taux de piqûration de ce type de corrosion, à savoir, l'évaluation de la surface corrodée par rapport à la surface totale mise en contact avec la solution, qui est de 1 cm^2 , permettrait d'estimer la vitesse de corrosion avec précision.
- ✚ L'utilisation de la technique de mesure de l'activité micro galvanique à la surface de l'électrode (SRET ou SVET), pourrait évaluer avec précision les surfaces des piqûres et ainsi permettrait une estimation précise de la vitesse de corrosion avec l'utilisation de la chronoampérométrie.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **D. Féron** « Comportement des aciers en environnement naturel : cas des aciers inoxydables en eau de mer » : *Matériaux & Techniques* 93, 43-58 (2005) Hors Série© EDP Sciences CEA/DEN-Saclay, Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement
2. **F. Feugeas, J-P- Magnin, A. Cornet et J-J- Rameau** « Corrosion influencée par les micro-organismes » : influence du biofilm sur la corrosion des aciers, techniques et résultats récents *Journal de Physique III France* 631-663 mars 1997, page 631
3. **Murry G, 1998** - «Métallurgie de base». Edition Pyclivres, Paris. p (27-32).
4. **R. Bensimon** « Matériaux métalliques» Tome 3 : La corrosion des matériaux métalliques PYC édition paris.
5. **Bénard A, Michel A, Philibert J et Talbot J, 1984** – « Métallurgie générale». MASSON, Paris. p (351, 360, 404).
6. **Hamadache K. et Kerrouche A, 2005** – « Etude de comportement des eaux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques ». Université de Boumerdes. p (43-47).
7. **Hilaire, 1998** – «Biodétérioration des matériaux», «Biodétérioration des polymères» Edition EDP Sciences, Paris. p 103.
8. **Normand B, Pébère N, Richard C. et Wery M, 2004** - «Prévention et lutte contre la corrosion». Une approche scientifique et technique. Edition Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne. p(32-40), (345-346), (697-699), (705-715).
9. **Beech I.B, 1999** - «La corrosion microbienne». Biofutur 189. p (36-41).
10. **Chantéreau J, 1989** - «Microorganismes dans les écosystèmes océaniques». Edition Masson, Paris. p (126-131).
11. **Rainer S. et Schindt R, 1991** –«Traité des matériaux», Volume 7, «Comportement des matériaux dans les milieux biologiques». Lausanne. p (10, 22-24, 100-112).
12. **Brianchi M, Mary D., Bertrand J.C, Caumette P. et Gauthier M. 1989** « Microorganismes dans les écosystèmes océaniques » Edition Masson Paris. p (126-131).
13. **HAMIANE H Chimiste principale** « Corrosion bactérienne dans l'industrie pétrolière » : Etude du biofilm formé par les bactéries sessiles Direction Engineering et Production : rapport de la SONATRACH MD-Média.
14. **Magot M, 1998** - «Biodétérioration des matériaux». Edition EDP Sciences. p (38-42), (145-146).
15. **Larpent J.P et Larpent-Gourgoud M, 1997** - «Mémento techniques de microbiologie». Lavoisier Tec Doc 3^{ème} édition. 1039 p
16. **Marchal R, 1999** - «Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer». Oil & Gas Science and Technology. Revu. Institut Français du Pétrole, Vol.54, N°5. Edition Technip. p (649-659).
17. **Neveux M, 1968** - «La corrosion des conduites d'eau et de gaz». Causes et remèdes. Edition EYROLLES, Paris. p (215-220).
18. **Dolla A, 2005** – «La vie sans oxygène ». CNRS : Centre National de Recherche Scientifique. p 20.
19. **Lambin S. et Germin A., 1969** - «Précis de microbiologie». Tome1. Edition Masson et Cie, Paris. p (92-97).

20. **Prescott M., Harley J.R. et Klein D.A., 2003** - «Microbiologie». Book université, Paris. p (493-496), 1012.
21. **Donlan R, Muia R. et Gibbon D., 1990-** «Sulphate Reducing Bacterial colonization of mild steel in recirculating cooling water, Microbially Influenced Corrosion and Biodétérioration». Eds., Chap 2. P (69-74).
22. **Hamilton W.A, 1985** - «Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion».Annu. Rev. Microbial. p 39, (195-217).
23. **Haras D, 2005** - «Biofilm et altération des matériaux». article. Matériaux & Techniques 93. Edition EDP science. p (27-41).
24. **Borenstch S.W, 1988** – « Microbiologically influenced corrosion failures of austentic stainless steel welds ». Paper N° 78, in Proceeding NACE corrosion 88, Houston Texas.
25. **Costerton D.E, Lewandowski Z, Caldwell D.E, Kosber D et Lappiscott H.M, 1995** - Annu. Rev Microbial. p 45, 711.
26. **Béranger G et Mazille H, 2002** - «Corrosion des métaux et alliages». Mécanisme et phénomène - Edition Lavoisier, Paris. p (385 – 405).
27. **Suci P.A. Mittelman M.W, Yu F.P. et Geesey G.C, 1994** - Antimicrob, Agents chemother.38. p (2125-2133).
28. **Béranger G. et Mazille H., 2002** - «Corrosion et anticorrosion». Edition Hermès Science Publications, Paris. p 175, (245-247).
29. **Videla H.A., 1996** - «Manual of biocorrosion». Lew publishers, CRC Press, Boca Rator, Florida. p 273.
30. **Guezennec J. et Fera P., 1987-** Rev. Française de l'IFP, Vol. 42 N°5. p (599-617).
31. **Davey M.E. O'toole G. A., 2000** – Microbiol. Mol. Biol. Rev. 64 .p (847-867).
32. **Compère C., 1999** – «Biofilms en mileu marin ». Techniques Sciences Méthodes Archimer. n°11: 48-54, archive institutionnelle de l'Ifremer
33. **Mills A.L. et Maubrey., 1981** –Micro. Ecol. p (315-322).
34. **Little B.J. et De Palma J.R., 1988** – Treatise Mat. Sci. Technol. 28. p (89-119).
35. **Feron D. et Thierry D., 1998** - «Corrosion bactérienne des métaux». Ecole thématique sur la biodétérioration des matériaux». Edition EDP sciences. P (89-99).
36. **Agostini R.A et Young R.D, 1990** – «A case history: investigation of microbially influenced corrosion in a West Texas water flood, corrosion/90». Paper 119 (NACE, Houston).
37. **De Mele M.F.L, Brankevitch G. ET Videla H.A, 1989** – British Corrosion 24. p (211-218).
38. **Baier R.E, 1981** – "Early events of micro-biofouling of all transfer equipment", In: Fouling of heat transfert equipment (Somerscales and Knudsen Eds) Hemisphere. Publ. Co Washington DC, p (293-304).
39. **Feron D et Thierry D, 1995** - «Corrosion bactérienne des matériaux». Connaissances actuelles des mécanismes, école thématique du CNRS sur la biodétérioration des matériaux. p (1-10).
40. **Scully J.C, 1990** - «Fundamentals of corrosion». Pergamen press, Oxford, New York. p 226.
41. **Degrement, 2005** - «Mémento technique de l'eau» Edition Lavoisier. p (422-480), (595-635).

42. **Leclerc J.P. et Mossel D.A.A, 1989** - «Microbiologie de tube digestif, l'eau et les aliments».Edition Doin, Paris. p (86-88), (263-278), (350-354).
43. **Haslay C. et Leclerc H, 1993** - «Microbiologie des eaux d'alimentation». Mémento technique de l'eau. Edition Technique et documentation, Lavoisier. p (206-208), (420-422).
44. **Leclerc H, 1974** - «Dégradation microbienne des matériaux».Edition Technip, Paris. p (105-110).
45. **Schmidt R, 1999** - «Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, application en médecine et biotechnologie». Edition Presse polytechniques et universitaires, Romandes. p (85-120), (230-232).
46. **Lee W et Debeer D, 1995** - «Biofouling», n°8, P (273-280), in revue Biofutur n°186, p 39
47. **Crolet J.L, Daumas S et Magot M., 1993** - «pH regulation by sulfate-reducing bacteria». Corrosion 93 New Orleans, Paper 303 NACE.
48. **Degrement, 1993** – «Mémento technique de l'eau», Technique et documentation, 1, Lavoisier. Paris, P (437-446).
49. **Coulter W.A et Russel T.C, 1976** - Jour.appl.Bact. p (40-73).
50. **Costerton J.W et Geesey G.C, 1979** - «Surfaces et contaminations». Edition K.L.Witall et P. Plenum. p (20-100).
51. **Rivière J, 1981** - «Bactéries du cycle du soufre et corrosion». Article. Pétrole et technique n° 280. p (17-22), (78-81).
52. **Chambre S, 1973** - «Manuel de traitement des eaux d'injection». Edition Technip. p (1-6).
53. **Singleton P, 1996** - «Bactériologie». Edition Dunod. p (75-80), (356-362).
54. **Regnault J.P, 1990** - «Microbiologie générale». Edition Vigo, Paris, Montréal. p (494-517), (565-579).
55. **Lemaitre C, Pébère N et Festy D, 1998** - «Biodétérioration des matériaux». Edition EDP Sciences, Paris. p (27-46), (89-102), 146 et (267-280). Edition Techniques de l'ingénieur M160. p (1-16).
56. **Christian F, Sd** - «Inhibiteurs de corrosion». Edition Techniques de l'ingénieur M160. p (1-16).
57. **Fiaud C. Lemaitre c. et Pébère N, 2002-** «Corrosion et anticorrosion». Lavoisier. p (245-264).
58. **Lorenz J, 1993** - «Plastics Additives». Edition R. GACHTER. Biostabilizers. P 791.
59. **Hulak I, 1999** - «Protection contre la dégradation et la prolifération des microorganismes». Les surfaces et les microorganismes.htm. p (7-9).
60. **Euzéby J.P, 2001** - «Dictionnaire de bactériologie vétérinaire». p (465-470).
61. **Paulus W., 1993** - «Microbicides for the protection of materials». Edition Chapman et hall, London.
62. **Denyer S.P, 1996** - «Mechanisms of Action of Antibacterial Biocides». Article. International Biodétérioration & Biodégradation. Elsevier. p (2- 3).
63. **Rodier J, 1975** - «Analyse quantitative». Edition SMIR.
64. **Perry J, Jérôme J, James T, Staley et Stephen, 2004** - «La microbiologie». Edition Dunod. p (116-144).

65. **Tortora G.J, Funk B.R et Case C.L, 2003** – «Introduction à la microbiologie». Edition du renouveau pédagogique INC. p (191-750).
66. **Marchal N. et Bourdon J.L, 1973** - «Techniques bactériologiques». Doin éditeurs, Paris. p (17-22), (35-37).
67. **Nelly M, 1993** - «Le laboratoire de bactériologie médicale».
68. **Servo, 1988** - «Servo chemicals for the oil and gas industry». The influence of various chemicals. p (17-18).
69. **Rodier J, Vial J et Geoffray C.H, 1978** - «Analyse microbiologique des eaux résiduaires et naturelles». Edition IV. p (709-816).
70. **Gatellier C, 1966** - «Méthode d'énumération des bactéries sulfato-Réductrices». Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, rapport n°6925.
71. **Canivez O, 1990** - «Les bactéries anaérobies, vers de nouvelles voies métaboliques». Revue Biofutur n°86, le mensuel européen de biotechnologie. p(22-29).
72. **Bounoughaz M, 1993** - «Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre dans l'électro-raffinage». Université de Laval.
73. **Mekki Daouadji Mohamed** «Elaboration des polyanilines substituées et étude de leurs perspectives d'inhibition de la corrosion acide de l'acier au carbone » Doctorat d'état : Université Ferhat Abbas- Sétif -2006
74. **Leclerc H, 1995-** «Microbiologie générale, la bactérie et le monde bactérien». Edition Doin, Paris. p : (27-76), (59-103) et (264-275)
75. **Prescott M, Harley J.R. et Klein D.A, 2003** - «Microbiologie». Book université, Paris. p (493-496), 1012.
76. **Eisenberg H et Wachtel J, 1987** – «Structural studies of halophilic proteins, ribosomes and organelles of bacteria adapted to extremes salt concentrations».
77. **Scriban R, 1993** - «Cinétique microbienne». Biotechnologie 3^{ème} et 4^{ème}. Edition Techniques et documentation. Lavoisier. p 137, (184-207).
78. **Cordonnier J et al, 1996** – «Etude de la biodétérioration des réseaux d'eau potable». Ed, C.I.R.S.E.E. p (1-10).
79. **Fenning N.P, 1981** – « A handbook on habitats. Isolation and identification of bacterias ». Volume 2 Berlin.
80. **Beller H.R., 1996** – «Isolation and characterisation of a novel toluene degradating sulfate reducing bacterium». Appeliend and environment microbiology. P (1188-1196).
81. **Cordonnier J, 1995-** «Ecrasement microbiologique, corrosion bactérienne et protection, application en circuits d'eau de refroidissement»
Edition Dégrément. p 211-212.
82. **Friedrich W. Fenning N.P et Truper M.G, 1984** - «Dissimilatory sulfate or sulfate-reducing bacteria». Bergey's manual of systematic bacteriology. Volume 1.
83. **Hadley R.F, 1948** - «Corrosion by micro-organisms in aqueous and soil environments». The corrosion handbook. Edition by H. Uhling. p 466, (481-1943).
84. **Hamilton W.A, 1995** - «The sulfate reducing bacteria, their physiology and consequent ecology». Article BC 91. p 1, 6.
85. **Jones L.W, 1988** - «Corrosion and water technology for petroleum». Oil and gas consultant's international publications. Edition Practical microbiology. p (129-134).

86. **Pelment J, 1996** - «Bactéries et environnement, adaptations physiologiques». Edition Presse universitaire de Grenoble. p (383-389), 635, (632-729).
87. **Thomas S, Larpent J.P et Larpent G.M, 1970** - «Microbiologie pratique». Edition Hermat, Paris. p (2-5).
88. **Rainer S., 1999** - «Comportement des matériaux dans des milieux biologiques». Edition Presse polytechniques et universitaires. Romandes. p (139-411).
89. **Bergey R, 1984** - «Bergey's manual of systematic bacteriology». Vol 1. p (663-697).
90. **Peng C.G et Park J.K, 1994** - «Electrochemical mechanisms of corrosion». Department of civil and environment engineering wat.ves. Vol 28 nb 8. p (1681-1692).
91. **Iverson W.P 1983** - «Anaerobic corrosion mechanisms». International corrosion forum sponsored by the NACE Anaheim, California, n°243.
92. **Garrity G.M, Winter et Searles D.B, 2001** - «Taxonomic Outline of the prokaryotic Genera». Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. p (2-26).
93. **Garcia J.L, et al 2000** - «Thiosulfate réduction by non-sulfate-reducing anaérobic prokaryotes». Recent.Res.Devel. Microbiology 4. p (701-724).
94. **Leclerc H, Gaillard J.L et Simonet M, 1995** - «Microbiologie générale, la bactérie et le monde bactérien». Edition Doin, Paris. p (201-203), (386-391).
95. **Kobrin G, 1976** - «Corrosion by microbiological organisms in natural waters». Mater perform, 15, 7 p (38-43).
96. **Buchman R.E et Gibbons N.E, 1994** - «Bergey's manual of determinative bacteriology». Ed. Eighth. p 1268.
97. **Little B.J et al (b), 1997-** «The role of metal reducing bacteria in microbiologically influenced corrosion». Paper 215, in proceeding NACE corrosion 97, Houston, Texas.
98. **Leclerc H, Buittiax R, Guillaume J et Wattre P, 1977** - «Microbiologie appliquée». Edition Doin, Paris. p 62.
99. **Vrignaud E, 1998** - «Le monde enterré des canalisations publiques». Mém.D.U "Eau et Environnement" D.E.P, Université de Picardie Amiens. p53.
100. **Champiat D. et Larpent J.P., 1994** - «Biologie des eaux , méthodes et techniques». Ed Masson, Paris, P (120-150), (335-336).
101. **Magot M, Tardy C et Corlet J.L, 1997** - «An updated portrait of the sulfidogenic bacteria potentially in the microbial corrosion of steel». Institut of Materials. p (3-9).
102. **Fardeau M.L, et al, 1996** «Effet of thiosulphate as électron acceptor on glucose and xylilose oxidation dy *Thermoanaérobacter fini* and a *Thermoanaérobacter* sp. Isolated from oil field water». Res. Microbiol.147. p (159-165).
103. **Labat C., 2004** - «Les microorganismes et le cycle du soufre». Université de la méditerranée / Aix-Marseille II.
104. **Hamilton W.A, 1998** - «Ecology of bacteria with special reference to anoxic oxic interface environnement». Edition Geomicrobial J. p (19-28).
105. **Chambre S, 1973** - «Manuel de traitement des eaux d'injection». Edition Technip. p (1-6).

Annexes

Annexe 1:**Classification des BSR selon Garrity et al, [92]-Garcia et al, [93].**Domaine *Archaea*Phylum *Euryarchaeota*Classe *Archaeoglobi*Ordre *Archeoglobales*Famille *Archaeoglobaceae*Genre *Archaeoglobus*espèce *Archaeoglobus fulgidus**Archaeoglobus lithotrophicus**Archaeoglobus profundus*Domaine *Bacteria*Phylum *Thermodesulfobacteria*Classe *Thermodesulfobacteria*Ordre *Thermodesulfobacteriales*Famille *Thermodesulfobacteriaceae* (*Thermodesulfatibacteriaceae*)Genre *Thermodesulfobacterium* (*Thermodesulfatibacterium*)espèce *Thermodesulfobacterium commune**Thermodesulfobacterium hveragerdicum**Thermodesulfobacterium hydrogeniphilum**Thermodesulfobacterium islandicus**Thermodesulfobacterium mobile*Phylum *Nitrospirae*Classe *Nitrospira*Ordre *Nitrospirales*Famille *Nitrospiraceae*× Genre *Thermodesulfovibrio* (*Thermodesulfurivibrio*)espèce *Thermodesulfovibrio yellowstonii*Phylum *Proteobacteria*Classe *Deltaproteobacteria*Ordre *Desulfovibrionales*Famille *Desulfovibrionaceae* (*Desulfurivibrionaceae*)Genre *Desulfovibrio* (*Desulfurivibrio*)espèce *Desulfovibrio acrylicus**Desulfovibrio aespoeensis*

Desulfovibrio aestuarii
Desulfovibrio africanus
Desulfovibrio alaskensis
Desulfovibrio alcoholivorans
Desulfovibrio aminophilus
Desulfovibrio bastinii
Desulfovibrio burkinensis
Desulfovibrio caledonensis
Desulfovibrio carbinolicus
Desulfovibrio cuneatus
Desulfovibrio dechloracetivorans
Desulfovibrio desulfuricans
Desulfovibrio fairfieldensis
Desulfovibrio fructosivorans
Desulfovibrio furfuralis
Desulfovibrio gabonensis
Desulfovibrio giganteus
Desulfovibrio gigas
Desulfovibrio gracilis
Desulfovibrio halophilus
Desulfovibrio indonesiensis
Desulfovibrio inopinatus
Desulfovibrio intestinalis
Desulfovibrio litoralis
Desulfovibrio longreachensis
Desulfovibrio longus
Desulfovibrio magneticus
Desulfovibrio mexicanus
Desulfovibrio multispirans
Desulfovibrio oxyclinae
Desulfovibrio piger
Desulfovibrio profundus
Desulfovibrio salexigens
Desulfovibrio senezii
Desulfovibrio simplex
Desulfovibrio sulfodismutans (sulfuridismutans)
Desulfovibrio termitidis
Desulfovibrio vietnamensis
Desulfovibrio vulgaris sub. sp. *oxamicus*
Desulfovibrio vulgaris sub. sp. *vulgaris*
Desulfovibrio zosterae

Famille *Desulfomicrobiaceae* (*Desulfatimicrobiaceae*)

Genre *Desulfomicrobium* (*Desulfatimicrobium*)

espèce *Desulfomicrobium apsherorum*
Desulfomicrobium baculatum
Desulfomicrobium escambiense
Desulfomicrobium hypogeium
Desulfomicrobium norvegicum
Desulfomicrobium orale

Famille ***Desulfohalobiaceae*** (***Desulfatihalobiaceae***)

✧ Genre ***Desulfohalobium*** (***Desulfatihalobium***)
espèce *Desulfohalobium retbaense* (*retbense*)

✧ Genre ***Desulfonatronovibrio*** (***Desulfatinatronovibrio***)
espèce *Desulfonatronovibrio hydrogenovorans* (*hydrogenivorans*)

Famille ***Desulfonatronumaceae***

✧ Genre ***Desulfonatronum*** ***lacustre***
espèce *Desulfonatronum lacustre*

Ordre ***Desulfobacterales***

Famille ***Desulfobacteraceae*** (***Desulfatibacteraceae***)

Genre ***Desulfobacter*** (***Desulfatibacter***)

espèce *Desulfobacter curvatus*
Desulfobacter halotolerans
Desulfobacter hydrogenophilus (*hydrogeniphilus*)
Desulfobacter latus
Desulfobacter postgatei
Desulfobacter vibrioformis (*vibrioniformis*)

Genre ***Desulfobacterium*** (***Desulfatibacterium***)

espèce *Desulfobacterium anilini*
Desulfobacterium autotrophicum
Desulfobacterium catecholicum
Desulfobacterium cetonicum
Desulfobacterium indolicum
Desulfobacterium macestii
Desulfobacterium niacini
Desulfobacterium oleovorans
Desulfobacterium vacuolatum

✧ Genre ***Desulfobacula*** (***Desulfatibacula***)
espèce *Desulfobacula phenolica*

Genre ***Desulfobulbus*** (***Desulfatibulbus***)

espèce *Desulfobulbus elongatus*
Desulfobulbus marinus
Desulfobulbus propionicus
Desulfobulbus rhabdoformis

Genre ***Desulfocapsa*** (***Desulfaticapsa***)

espèce *Desulfocapsa sulfexigens*
Desulfocapsa thiozymogenes

Genre ***Desulfofustis*** (***Desulfatifustis***)

espèce *Desulfofustis glycolicus*

Genre ***Desulforhopalus*** (***Desulfatirhopalus***)

espèce *Desulforhopalus singaporensis*
Desulforhopalus vacuolatus

Famille ***Desulfoarcuaceae***

Genre ***Desulfoarculus*** (***Desulfatarculus***)

espèce *Desulfoarculus baarsii*

Genre ***Desulfobacca*** (***Desulfatabacca***)

espèce *Desulfobacca acetoxidans*

Genre ***Desulfomonile*** (***Desulfatimonile***)

espèce *Desulfomonile limimaris*
Desulfomonile tiedjei

Ordre ***Syntrophobacterales***

Famille ***Syntrophobacteraceae***

Genre ***Desulfacinum*** (***Desulfatacinum***)

espèce *Desulfacinum hydrothermale*
Desulfacinum infernum

Genre ***Desulforhabdus*** (***Desulfatirhabdus***)

espèce *Desulforhabdus amnigena*

Genre ***Desulfovirga***

espèce *Desulfovirga adipica*

Genre ***Thermodesulforhabdus*** (***Thermodesulfatirhabdus***)

espèce *Thermodesulforhabdus norvegica*

espèce *Desulfomicrobium apsheronum*
Desulfomicrobium baculatum
Desulfomicrobium escambiense
Desulfomicrobium hypogaeum
Desulfomicrobium norvegicum
Desulfomicrobium orale

Famille *Desulfobalobiaceae* (*Desulfatihalobiaceae*)

× Genre *Desulfobalobium* (*Desulfatihalobium*)

espèce *Desulfobalobium retbaense* (*retbense*)

× Genre *Desulfonatronovibrio* (*Desulfatinatronovibrio*)

espèce *Desulfonatronovibrio hydrogenovorans* (*hydrogenivorans*)

Famille *Desulfonatrumaceae*

× Genre *Desulfonatrum lacustre*

espèce *Desulfonatrum lacustre*

Ordre *Desulfobacterales*

Famille *Desulfobacteraceae* (*Desulfatibacteraceae*)

Genre *Desulfobacter* (*Desulfatibacter*)

espèce *Desulfobacter curvatus*

Desulfobacter halotolerans

Desulfobacter hydrogenophilus (*hydrogeniphilus*)

Desulfobacter latus

Desulfobacter postgatei

Desulfobacter vibrioformis (*vibriiformis*)

Genre *Desulfobacterium* (*Desulfatibacterium*)

espèce *Desulfobacterium anilini*

Desulfobacterium autotrophicum

Desulfobacterium catecholicum

Desulfobacterium cetonicum

Desulfobacterium indolicum

Desulfobacterium macesitii

Desulfobacterium niacini

Desulfobacterium oleovorans

Desulfobacterium vacuolatum

× Genre *Desulfobacula* (*Desulfatibacula*)

espèce *Desulfobacula phenolica*

Phylum *Firmicutes*

Classe *Clostridia*

Ordre *Clostridiales*

Famille *Peptococcaceae*

Genre *Desulfosporosinus* (*Desulfurisporosinus*)

espèce *Desulfosporosinus meridiei*

Desulfosporosinus orientis

Genre *Desulfotomaculum* (*Desulfuritomaculum*)

espèce *Desulfotomaculum acetoxidans*

Desulfotomaculum aeronauticum

Desulfotomaculum alkaliphilum

Desulfotomaculum auripigmentum

Desulfotomaculum australicum

Desulfotomaculum antarcticum

Desulfotomaculum geothermicum

Desulfotomaculum gibsoniae

• *Desulfotomaculum guttoideum*

Desulfotomaculum halophilum

Desulfotomaculum kuznetsovii

Desulfotomaculum luciae (*luciense*)

Desulfotomaculum nigrificans subsp. *nigrificans*

Desulfotomaculum nigrificans subsp. *salinus*

Desulfotomaculum putei

Desulfotomaculum ruminis

Desulfotomaculum sapomandens

Desulfotomaculum thermoacetoxidans (*thermacetoxidans*)

Desulfotomaculum thermobenzoicum ssp *thermobenzoicum*

Desulfotomaculum thermobenzoicum ssp *thermosyntrophicum*

Desulfotomaculum thermocisternum

Desulfotomaculum thermosapovorans (*thermosaponivorans*)

Genre *Thermacetogenium*

espèce *Thermacetogenium phaeum*

Genera incertae sedis

Genre *Desulfomusa*

espèce *Desulfomusa hansenii*

*Desulfobacula toluolica*Genre ***Desulfobotulus*** (***Desulfatibotulus***)espèce *Desulfobotulus sapovorans* (*saponivorans*)Genre ***Desulfocella*** (***Desulfuricella*** / ***Desulfaticella***)espèce *Desulfocella halophila*Genre ***Desulfococcus*** (***Desulfaticoccus***)espèce *Desulfococcus biacutus**Desulfococcus multivorans*Genre ***Desulfofaba***espèce *Desulfofaba gelida*Genre ***Desulfofrigus***espèce *Desulfofrigus fragile**Desulfofrigus oceanense*Genre ***Desulfomusa*** (***Desulfatimusa***)espèce *Desulfomusa hansenii*Genre ***Desulfonema*** (***Desulfatinema***)espèce *Desulfonema ishimotonii**Desulfonema limicola**Desulfonema magnum*Genre ***Desulforegula***espèce *Desulforegula conservatrix*Genre ***Desulfosarcina*** (***Desulfatisarcina***)espèce *Desulfosarcina variabilis*Genre ***Desulfospira*** (***Desulfatispira***)espèce *Desulfospira joergensenii*Genre ***Desulfotalea***espèce *Desulfotalea arctica**Desulfotalea psychrophila*Genre ***Desulfotignum***espèce *Desulfotignum balticum*Famille ***Desulfobulbaceae*** (***Desulfatibulbaceae***)

Genre *Desulfofrigus*

espèce *Desulfofrigus fragile*

Desulfofrigus oceanense

Genre *Desulfomusa (Desulfatimusa)*

espèce *Desulfomusa hansenii*

Genre *Desulfonema (Desulfatinema)*

espèce *Desulfonema ishimotonii*

Desulfonema limicola

Desulfonema magnum

Annexe 2 :

Les habitats terrestres et aquatiques hébergent toutes sortes de microorganismes, bactéries, levures, algues...etc. ces microorganismes vivent souvent en association dans des biofilms qui sont constitué généralement de cellules elles mêmes mais aussi de substances polymériques extracellulaires. Cette association permet le développement d'un métabolisme coopératif global affectant sérieusement le processus de corrosion, qu'aucun des espèces isolées n'aurait pu développer seule [9].

Les microorganismes les plus souvent impliqués dans la biocorrosion sont des bactéries [9]. On distingue :

I. Les bactéries aérobies strictes :

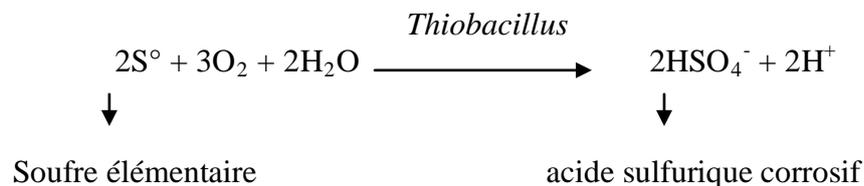
Elles sont essentiellement impliquées dans la dépolarisation des surfaces anodiques et dans la création des cellules d'aération différentielle. C'est l'exemple des :

I.1. Bactéries oxydantes du soufre (BOS) :

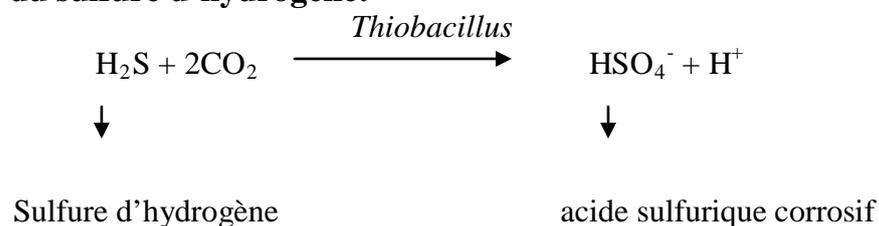
Les BOS sont des microorganismes aérobies strictes, autotrophes et acidophiles, tirant leur énergie de l'oxydation des substances sulfurées réduites (sulfure, hydrogène sulfuré, soufre élémentaire, sulfite,...etc) en sulfates, avec formation parallèle d'acide sulfurique corrosif (H_2SO_4) [9]. Les représentants les plus importants de ce groupe physiologique sont les : *Thiobacillus* (flagellés, Gram⁻), les *Sulfolobus* et les *Thiomicrospira* [45].

D'après *Buchman et al*, [96]. les équations des métabolismes énergétiques sont les suivantes :

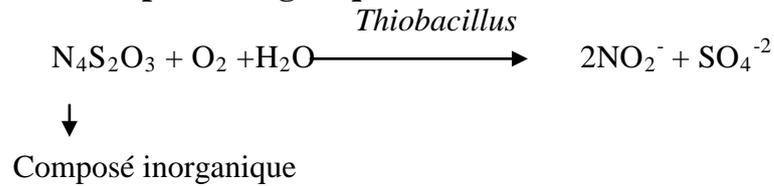
- **Dans le cas du soufre élémentaire (S^0) :**



- **Dans le cas du sulfure d'hydrogène:**



- **Dans le cas d'un composé inorganique :**



Selon *Bergey's* [89]. et *Larpernt* [15]., quatre espèces du genre *Thiobacillus* sont impliquées dans la corrosion :

- *Thiobacillus thiooxidans* : en aérobiose, oxyde le soufre et les thiosulfates en acide sulfurique et poussent à des pH inférieurs à 5.
- *Thiobacillus thioparus* : en aérobiose oxyde le soufre et les thiosulfates en soufre et acide sulfurique,
- *Thiobacillus denitrificans* : anaérobie facultatif, en présence de nitrate, peut oxyder les thiosulfates, le soufre et les sulfures en sulfates.
- *Thiobacillus ferroxidans* : tire son énergie de l'oxydation des composés soufrés couplés à la réduction du fer ou des nitrates en anaérobiose.

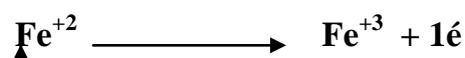
Ce groupe bactérien n'aucune action très limitée sur la corrosion. Cependant, il occasionne des nuisances non négligeables telles que :

- La formation de boues à l'intérieur des tuyauteries.
- La modification du pH du milieu.

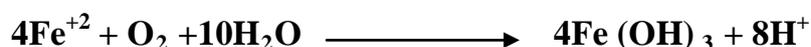
I.2. Les bactéries de fer (ferrobactéries) :

On désigne sous le non des bactéries ferrugineuses ou ferrobactéries toute une série de bactéries qui intervient dans le processus d'oxydation des ions ferreux et/ou manganoux, [42].

Ce sont des aérobies strictes, Gram négatif, chimioorganotrophes tirant leur énergie de l'oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) contenu dans les milieux aqueux en fer ferriques (Fe^{3+}) selon la réaction, [94] :



Elles accumulent l'hydrogène ferrique résultant de la réaction [43]:



Ce qui se traduit par la formation d'un dépôt gélatineux d'hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sous lequel une zone d'anaérobiose peut se [86]. (Figure IV – 1) :

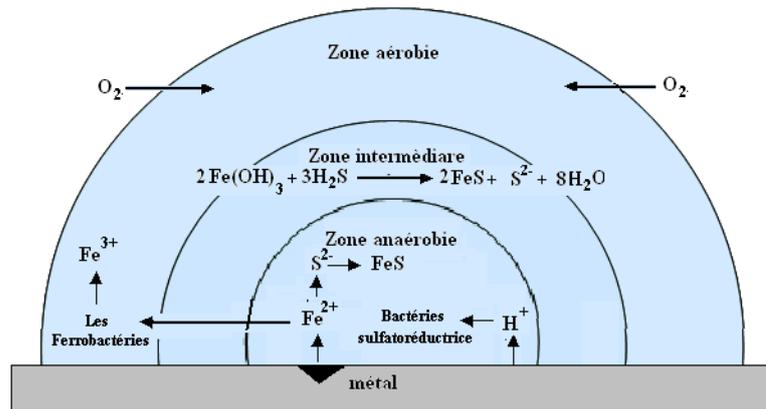


Figure IV – 1 : Vésicule gélatineuse [10].

Ces bactéries sont responsables d'une corrosion par piqûre allant jusqu'à la perforation [17].

Aucune classification satisfaisante de ces bactéries n'a été proposée, ce ci est dû à leur diversité structurale et aux difficultés rencontrées à les cultiver de façon correcte [10].

Ces bactéries présentent d'avantage une entité physiologique et écologique qu'une réalité taxonomique, dont les principaux genres sont :

- *Gallionella* : oxydent les ions ferreux en ions ferrique qui attirent les ions chlorures. De ces activités résulte des dépôts riches en chlorure ferrique [95]. les quels attaquent de manière agressive l'acier inoxydable [43].
- *Leptothrix* : Ces derniers peuvent obstruer les conduites par formation de gros amas gluants [44].

I.3. Les bactéries réduisant les métaux (BRM) :

Ce sont des bactéries sous forme de bâtonnet droit ou incurvé, de 0,5 à 1 μm sur 1,5 à 4 μm , Gram négatif, mobiles grâce à des flagelles polaires, aérobies strictes, chimioorganotrophes, certaines sont chimiolithotrophes facultatifs capables d'utiliser l'hydrogène ou le CO_2 comme source d'énergie, leur température optimale de croissance est de 37°C [96].

Ce sont des bactéries réduisant les composés métalliques. Elles utilisent ces composés comme accepteur d'électrons dans leurs chaînes respiratoires. Les exemples les plus rencontrés sont :

- ✓ La réduction d'hydroxydes ferriques ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [86].
- ✓ La réduction de dioxydes de manganèse (MnO_2).

Parmi les genres bactériens retrouvés, nous avons *Pseudomonas* et *Shewnella* [9]. La résistance des aciers ordinaires à la corrosion, vient souvent de la formation d'une couche protectrice de produits insolubles, les BRM pourraient alors favoriser leur corrosion en réduisant ce dépôt en composés ferreux plus solubles et donc moins protectrices [34].

Dans le cas de l'espèce *Shewnella putrefaciens*, le contact des cellules avec une surface d'oxyde de fer est effectivement nécessaire pour que celles-ci puissent réduire l'oxyde. La vitesse de réaction dépend même du type d'oxyde [34].

II. Les bactéries anaérobies :

Souvent lie aux phénomènes de corrosion par dépoliarisation cathodique ou par production des substances corrosives. C'est le cas des :

II.1. Bactéries productrices d'acides organiques :

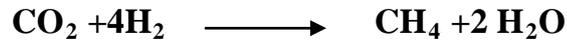
Se sont des bactéries fermentaires impliquées dans la corrosion du fer et de ces alliages, elles transforment la matière organique en acides organiques faibles (acétate, lactate, formate) en créant ainsi une acidité locale extrêmement importante à l'interface métal /biofilm, ce qui engendre une création des micropiqûres persistantes se développant dans une zone d'anaérobiose sous le biofilm [34]. D'où le métabolisme anaérobic strict de ces bactéries.

II.2. Bactéries méthanogènes :

Elles représentent le phylum le plus rencontré dans l'environnement, elles sont très répandues dans la nature, dans les eaux stagnantes où elles sont responsables de la production de « gaz de marais » dans les eaux usées [74].

Les bactéries méthanogènes sont des anaérobies strictes, des traces d'oxygène suffisent à les tuer [86].Elles font partie des genres *Methanobacterium*, *Methnococcus* et *Methanosarcina*, elles sont classées habituellement avec les micro-organismes Gram positif bien qu'elles soient aussi fréquemment Gram négatif dans les trois genres [98].

Elles obtiennent l'énergie en convertissant le gaz carbonique, l'Hydrogène, le formate, le méthanol, l'acétate en méthane (CH₄) et en dioxyde de carbone (CO₂)



Ces bactéries ont une activité maximale dans une gamme de pH comprise entre 6 et 8 et une température autour de 35°C. Elles exigent un potentiel d'oxydoréduction inférieur à -330mV [86].

La production du méthane par les méthanogènes exige la présence d'un taux assez bas de sulfates à cause de la compétition exercée par les BSR [86]. Cette compétition concerne surtout l'acétate et l'hydrogène [100].

Récemment, on a découvert que les Méthanogènes oxydent le fer et l'utilisent pour produire du méthane et de l'énergie. Ce ci implique que la croissance des méthanogènes sur des support de fer ou d'autres objets en submergés, contribue de façon significative a la croissance de ces dernières [20].

II.3. Bactéries thiosulfatoréductrices (BTR) :

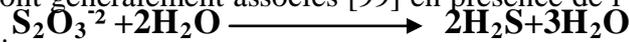
Le nom des bactéries thiosulfatoréductrices (BTR) est conventionnellement réservé aux bactéries qui effectuent la réduction des ions thiosulfates sans la capacité de la réduction des sulfates [14].

Les BTR représentent un groupe écophysologique diversifié morphologiquement, le plus souvent Gram négatif par fois Gram positif .Elles sont strictement anaérobies, Leurs températures optimales de croissance se situent autour de 37°C, le pH favorable à leur croissance est de 7 et la salinité optimale de croissance est de 2 ,5% de NaCl.

Elles croissent sur des carbohydrates tel que les sucres élémentaires [102]. et produisent de l'hydrogène qui est hautement toxique pour elles, afin de contrecarrer cette toxicité les BTR profitent de la présence des thiosulfates pour les oxyder en hydrogène sulfuré (H₂S), Elles produisent des concentration bien supérieur [47].

Récemment, les études menées par Garcia et Al [93], ont montrées que cette propriété de détoxification représente ainsi une importante voie énergétique. Les BTR sont

aussi capables d'utilisées de nombreux peptides et acides aminés (sérine, leucine, valine...etc) par fois seulement en présence de thiosulfates [102]. La réaction de réduction de thiosulfate est consensivement connue, mais elle est souvent fournie par des d'autres bactéries anaérobies, auxquelles ces bactéries sont généralement associées [99] en présence de l'hydrogène moléculaire est donnée par la réaction:



Plusieurs travaux font l'état de l'incrimination des BTR dans le processus de la biocorrosion [14]:

- Dépolarisation cathodique, en consommant l'H₂ moléculaire absorbé au niveau des surfaces cathodique.
- Production d'importantes quantités de substances corrosives telle que l' H₂S.

Il a été démontré que dans les mêmes conditions, les BTR sont trois à quatre fois plus corrosives et dix fois plus rapide dans la croissance que les BSR [9]. L'existence de réductases caractéristiques des bactéries sulfurogènes, notamment les BSR, soulève la possibilité de l'existence d'un thiosulfate réductase chez les BTR, qui entreprend cette réaction [93].

Ce nouveau métabolisme sulfurogène n'a donc pour unique limitation écologique que la présence de thiosulfate, plus que la présence de tel ou tel nutriment généralement en abondance dans le biofilm, ces nouveaux métabolismes sulfurogènes ne correspondent plus, comme chez les BSR, a une respiration d'espèces soufrées, mais un processus de régulation physiologique associé a un métabolisme fermentaire lui-même sans aucun rapport avec la corrosion [47].

II.4. Bactéries sulfatoréductrices (BSR) :

Se sont des anaérobies strictes capables d'effectuer la réduction dissimilatrice des ions sulfates qui représente leur principale voie énergétique :



II.4.1. Métabolismes des bactéries sulfatoréductrices :

D'après *Magot* [14], le métabolisme énergétique des BSR est assuré par le couplage de l'oxydation d'un substrat généralement organique avec la réduction du sulfate . *Magot* [14] a proposé deux classes métaboliques pour les BSR :

- La première classe Regroupe les BSR qui conduit à une oxydation incomplète de leur donneur d'électrons, l'oxydation du substrat s'arrête au stade acétate :



- La seconde classe inclue les BSR qui conduisent à une oxydation complète du substrat, selon la réaction :



Selon *Pelment* [86], les molécules organiques utilisées par les BSR comme source de carbone et d'Energie sont les acides organiques simples, les alcools, et les acides gras qui leur servent également de donneurs d'électrons. Ceci dit, certaines BSR possèdent l'équipement enzymatique (hydrogénase) suffisant pour utiliser l'hydrogène moléculaire comme donneur d'électron.

❖ Métabolisme de réduction des composés soufrés :

La réduction du sulfate et des formes oxydées intermédiaires du soufre a deux résultats *Figure IV – 2* :

- La génération d'ions sulfures nécessaires au métabolisme de synthèse. Il s'agit de la réduction assimilatrice des composés soufrés.
- La production d'énergie : le sulfate et d'autres composés du soufre (le sulfure mis à part) servent d'accepteurs d'électrons dans les oxydations génératrices d'énergie effectuées à l'abri de l'air. Cette réduction est dite dissimulatrice [103].

La réduction des sulfates est initiée par une réaction d'activation qui fait appel à l'ATP, une ATP sulfurylase échange la diphosphate de l'ATP par un sulfate pour donner l'déno sine-5'-phosphosulfate ou APS qui est le produit activé.

A la suite de ce « tronc commun » les voies métaboliques divergent [94] :

✓ Réaction assimilatrice :

L'APS est phosphorylée par une APS kinase en phospho-adénosine-phosphosulfate grâce à une nouvelle molécule d'ATP.

Ce n'est qu'à la suite de ce double activation que le sulfate (SO_4^{2-}) peut être réduit en sulfite (SO_3^{2-}) puis en sulfure (S^{2-}).

✓ **Réaction dissimilatrice :**

L'APS est réduit par une APS réductase en AMP et en sulfite (SO_3^{2-}), par la suite deux mécanismes peuvent intervenir :

- **Mécanisme A :** réduction directe de sulfite (SO_3^{2-}) en sulfure (S^{2-}) sans libération de composés intermédiaires.
- **Mécanisme B :** comprend trois étapes successives avec formation de deux produits intermédiaires, le trithionate ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) et thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

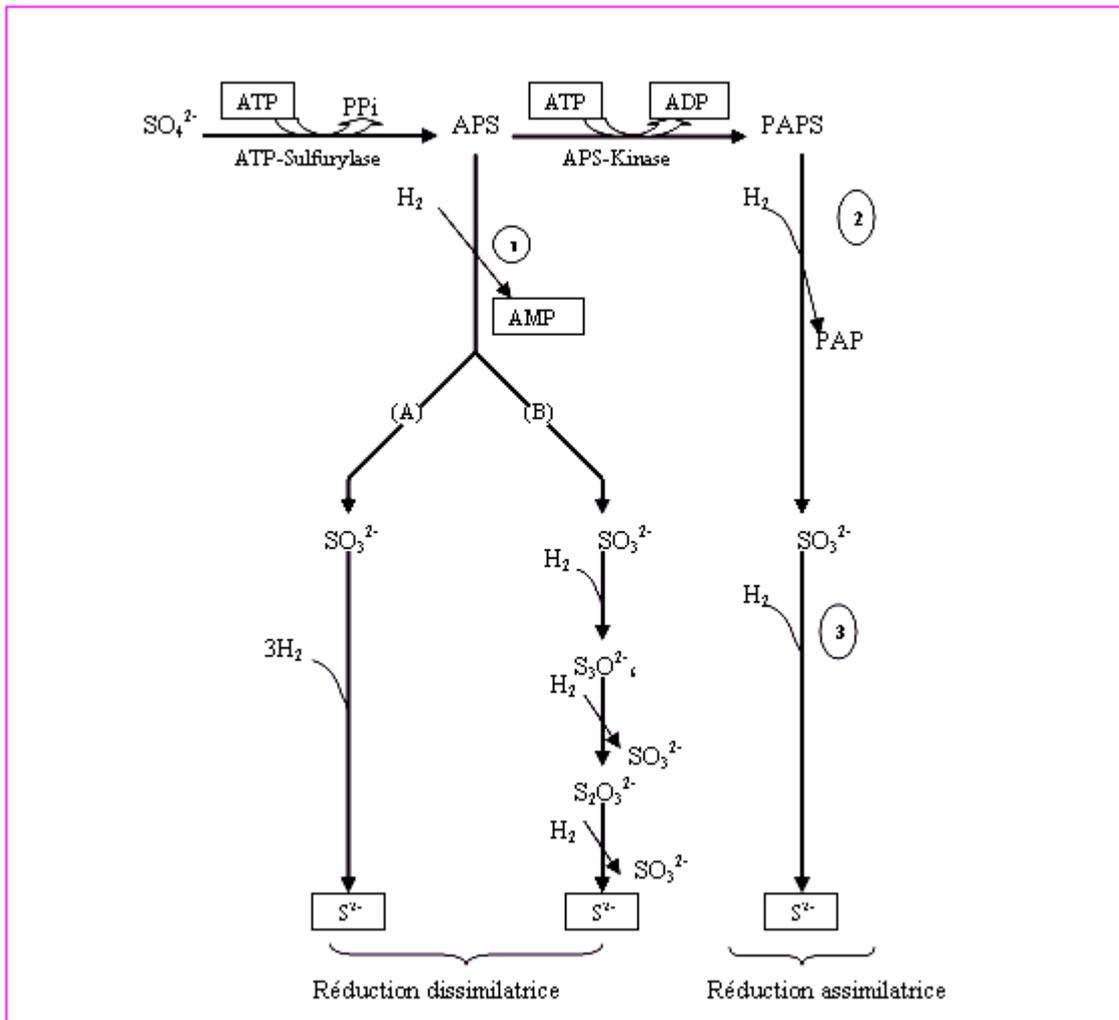


Figure IV – 2 : Mécanisme de la réduction des sulfates chez les BSR (Leclerc et al., 1995)

• **Les enzymes :**

- (1) : APS réductase, (2) : PAPS réductase, (3) : sulfite réductase

II.4.2. Mécanisme des BSR dans la biocorrosion :

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes par les quels les BSR peuvent influencer la corrosion de l'acier [104] :

► La théorie de la dépolarisation cathodique qui a été mise en évidence en 1934 par Von wolzogen KUHR et van der vlugt, supposent que seules les BSR ayant une hydrogénase sont capable d'éliminer l'hydrogène produit par la réaction cathodique selon la réaction [35] :



Le produit de métabolisme (S^{-}) va réagir sur le produit d'oxydation (Fe^{++}) pour donner du « FeS » (selon la réaction ci-dessous) qui précipite au voisinage de l'anode Figure IV – 2 :

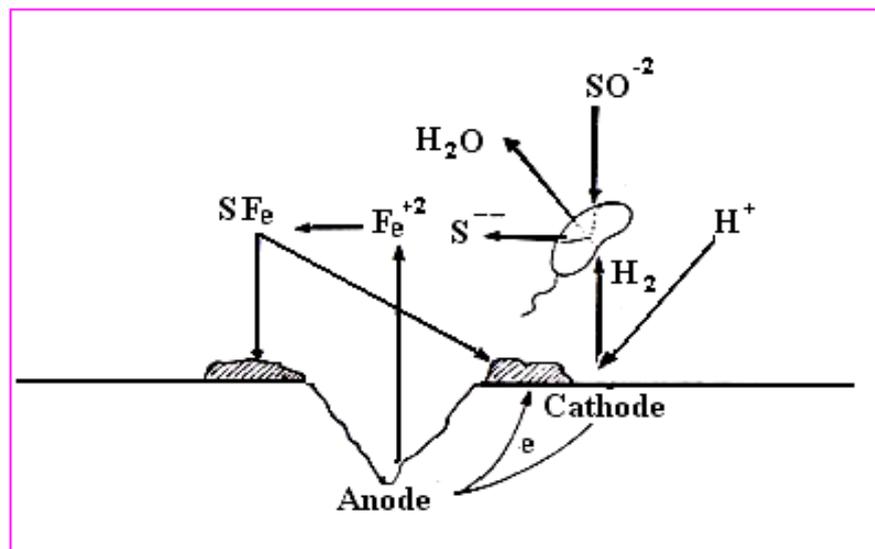
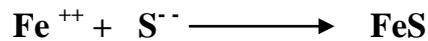


Figure IV – 2 : Mécanisme de la biocorrosion par les BSR [105].

La corrosion par les BRS se caractérise souvent par la formation de piqûre ouverte remplie de produit de corrosion noir riche en sulfure de (FeS) [104].

► Crolet, Daumas et Magot [47], ont les BSR étaient capable de produire une acidification locale qui conduirait à une corrosion localisée du matériau. Ces bactéries modifient par leur croissance les propriétés acido-basiques du milieu sécrétant l'acide acétique, CO_2 et H_2S tend à l'acidifier.

Annexe 3 :**1. Détermination de l'alcalinité (carbonates et bicarbonates) par la méthode acidimétrie.****✓ Principe :**

Elle consiste à déterminer le volume d'acide nécessaire pour neutraliser à pH 8.3 puis à pH 4,3 l'échantillon d'H₂O.

- Ce volume d'acide nécessaire à la neutralisation à pH 8.3 est proportionnel à la concentration en carbonates CO₃⁻
- Le volume d'acide nécessaire à la neutralisation à pH 4.3 est proportionnel à la concentration en Bicarbonates HCO₃⁻

✓ Appareillage :

- pH-mètre
- Dosimètre automatique
- Agitateur magnétique
- Pipette 50 ml

✓ Réactifs :

- Acide chlorhydrique 0.05 M
- Eau distillée

✓ Mode opération :

- Prélever 50 ml de l'échantillon d'H₂O et on l'introduit dans un bêcher
- Placer le bêcher sous agitation
- Introduire l'électrode du pH mètre.
- Lire la valeur du pH indiquée :
- Si le pH est supérieur à 8.3 il y a présence de carbonates CO₃⁻², on titre alors avec l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 8.3 puis on note le volume du HCl ajouté.
- Si le pH est inférieur à 8.3 ; il y a présence d'ions Bicarbonates HCO₃⁻, on titre de même avec HCl jusqu'à pH 4.3 et on note le volume d'acide ajouté.

Les concentrations de Bicarbonates et carbonates sont exprimées en mg/l et sont données par les formules suivantes

$$[\text{CO}_3] = \frac{V \cdot N \cdot 60 \cdot 10}{PE}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{V \cdot N \cdot 61 \cdot 10^{-3}}{PE}$$

N = normalité de la solution acide.

V = volume d'acide nécessaire à la neutralisation à pH 8.3.

V' = volume d'acide nécessaire à la neutralisation à pH 4.3.

PE = volume de la prise d'essai.

60 .10³ = masse en mg du CO₃²⁻

61 .10³ = masse en mg du HCO₃⁻.

2. Dosage des sulfates par la méthode de gravimétrie :

✓ Principe :

La méthode consiste en la précipitation des ions sulfates, sous forme de sulfate de Baryum (BaSO₄) et la pesée du précipité obtenu.

✓ Appareillage :

- Plaque chauffante.
- Filtres plissés.
- Filtres sans cendre.
- Four à 1000C°.
- Creuset en platine.

✓ Réactifs :

- Acide chlorhydrique HCl.
- Méthyle orange.
- Chlorure de Baryum à 10%.

✓ Mode opératoire :

A l'aide d'une pipette, on prélève 50ml de l'échantillon et on ajoute 50 ml d'H₂O distillée, quelques gouttes d'ammoniac, une goutte d'hélianthine à 3% (l'indicateur coloré) et de l'acide chlorhydrique en excès puis on porte à ébullition sur plaque chauffante en (Réf, labo volt) et on ajoute goutte à goutte (Ba Cl₂) à 10%.

On prend de nouveau à ébullition pour obtenir des cristaux de BaSO₄, après on filtre la solution, le précipité sera obtenu et le filtre sera lavé à l'H₂O distillée pour éliminer les résidus de chlorure. Par la suite le filtre et le précipité seront mis dans un creuset de platine et mis dans un four à 850 C° de température. Après refroidissement, on pèse et on note le poids P₁.

Le creuset est remis au four pendant une heure à 850C°, on refroidit à nouveau puis on pèse de nouveau et on note le poids. La concentration en ions sulfates en mg/l est donnée par la formule suivante :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{DP}10^3 \times 411.5}{\text{PE}}$$

PE = prise d'essai.

DP 10³ = masse du précipité.

411.5 = facteur de correction de BaSO₄ en SO₄⁻² = $\frac{\text{masse molaire de SO}_4^{-2}}{\text{masse molaire de BaSO}_4 \times 1000}$

3. Dosage des chlorures par la méthode volumétrique :

✓ Principe :

Par la méthode de **Mohr** qui est basée sur la précipitation des chlorures par le nitrate d'argent en milieu neutre en présence de chromate de potassium comme indicateur coloré.

✓ Appareillage :

- Dosimètre
- Pipette de 20ml
- Agitateur

✓ Réactifs :

- Solution de nitrate d'argent Ag NO₃ à 0.1 N
- Indicateur coloré chromate de potassium (K₂CrO₄) 10%
- Bicarbonates de sodium
- Acide nitrique à 0.1 %

✓ Mode opératoire :

25 ml de l'échantillon sont prélevés et on ajoute du chromate de potassium à 10% puis on titre goutte à goutte avec du nitrate d'argent Ag NO₃ à 0.1N jusqu'à la coloration rouge brique, on note le volume affiché par dosimètre. La concentration des ions chlorures est donnée en mg/l par la formule suivante :

$$[\text{Cl}] = \frac{V\text{N}35.45 \times 10^3}{\text{PE}}$$

V = volume en ml de Ag NO₃ nécessaire à la titration

N = normalité de la solution Ag NO₃

PE = prise d'essais de l'échantillon d'eau en ml

35.45 10³ = la masse atomique du chlore en milligramme

4. Dosage de la somme, calcium, magnésium par complexométrie :

✓ **Principe :** Il consiste en la complexation du calcium et du magnésium à pH = 10 en présence d'un indicateur coloré, le noir d'eriochrome.

✓ **Réactifs :**

- Solution tampon à pH = 10.
- Solution EDTA.
- Indicateur coloré, noir d'eriochrome.

✓ **Appareillage :**

- Dosimètre.
- Pipette de 25 ml.
- Agitateur.

✓ **Mode opératoire :**

• **Pour le dosage du calcium :** 25 ml d'H₂O + 3 gouttes de triethanol aminé TEA + 3ml de KOH à 20% et on ajoute goutte à goutte l'EDTA jusqu'à virage au bleu ; on note le volume V₁ ; La concentration en mg/l de calcium est donnée par la formule suivante :

$$[Ca^{++}] = \frac{V \cdot N \cdot 40.08 \cdot 10^3}{PE}$$

PE : prise d'essais

V : volume d'EDTA versé en ml

N : normalité de la solution

40.08 : masse atomique du calcium en mg

• **Pour le dosage du magnésium :** 25ml de l'échantillon et on ajoute 3 ml de NH₄OH, NH₄Cl à PH = 10.3 et 3gouttes de noir d'ériochrome à 0.8 et quelques gouttes de triéthylène aminé (TEA) et la quantité nécessaire d'EDTA jusqu'au virage du rouge au bleu, le volume V₂ versé est noté. La concentration en magnésium est donnée en mg/l par la formule suivante :

$$[Mg^{++}] = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 24.32 \times 10^3}{PE}$$

V₂ : volume en ml nécessaire au titrage de la somme Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺

V₁ : volume nécessaire au titrage de Ca⁺⁺

N : normalité de la solution EDTA

PE : prise d'essais

24.32 10³ : masse atomique du magnésium en milligramme.

5. Dosage du fer par spectrophotométrie :

✓ Mode opératoire :

On a utilisé un spectrophotomètre DR2000.

- Suivre le programme pour le Fer (Fe) FerroMmethod; presser: 2 7 5 ENTER.
- Après l'affichage de 590 nm, régler la longueur d'onde à 590 nm. Quand la longueur correcte est composée, l'affichage montrera rapidement: Echantillon 0 ensuite FeFM mg/l.
- Remplir le cylindre de mélange gradué de 50 ml par 50 ml de l'échantillon.

(Rincer la verrerie avec une solution acide ensuite avec de l'eau distillée pour enlever les dépôts qui peuvent causer des résultats légèrement élevés)

- Ajouter un sachet de poudre du réactif "1" de fer "FerroMO" au cylindre gradué, mélanger, ceci représente "le Blanc"(préparation du blanc).
- Transférer 25 ml du blanc dans une cellule de 25-ml d'échantillon témoin.
- Ajouter le sachet de poudre du réactif "2" de fer "FerroMo" à la cellule témoin, remuer pour dissoudre ; ceci représente l'échantillon préparé.
- Presser le minuteur pour trois minutes.
(Une couleur bleue se développera si le fer est présent).
- Après 3 minutes, l'affichage montrera FeFM mg/l
- Remplir une deuxième cellule témoin avec 25 ml du blanc
- Insérer le blanc dans le support de cellule, fermer le couvercle, presser: REMETRE A ZERO, 0,00 mg/l de FeFM
- Mettre l'échantillon préparé dans le support de cellule, fermer le couvercle.
- Presser: LIRE, l'affichage montrera la lecture et le résultat du fer en mg/l.

6. Dosage du Baryum par la spectrophotométrie :

✓ Mode opératoire :

- Suivre le programme pour le Baryum (Ba) FerroMmethod; presser: 2 0 ENTER.
- Après l'affichage de 450 nm, régler la longueur d'onde à 450 nm. Quand la longueur correcte est composée, l'affichage montrera rapidement: Echantillon 0 ensuite Ba mg/l.
- La filtration des échantillons fortement colorés ou troubles set conseillée, car une forte coloration ou turbidité causera des valeurs élevées.
- Remplir le cylindre de mélange gradue de 50 ml par 50 ml de l'échantillon.

(Rincer la verrerie avec une solution acide ensuite avec de l'eau distillée pour enlever le dépôt qui peut causer des résultats légèrement élevés).

- Ajouter un sachet de poudre du réactif de Baryum de BariVer4 au cylindre gradué, mélanger; ceci représente "le Blanc". (Une turbidité blanche se développera si le baryum est présent).
- Presser le minuteur pour cinq minutes.
- Après 5 minutes, l'affichage montrera Ba mg/l
- Remplir une deuxième cellule témoin avec 25 ml du blanc
- Insérer le blanc dans le support de cellule, fermer le couvercle, presser: REMETRE A ZERO, 0,00 mg/l de Ba
- Mettre l'échantillon préparé dans le support de cellule, fermer le couvercle.
- Presser: LIRE, l'affichage montrera la lecture et le résultat du Baryum en mg/l.

7. Dosage de potassium et de sodium par absorption atomique :

✓ Principe :

Les spectres d'absorption atomique sont observés en faisant passer un faisceau lumineux d'une source à spectre continu à travers une couche nuageuse renfermant des atomes libres de cet élément. Les atomes absorbés passent à l'état excité en absorbant des photons dont l'énergie est égale à la différence entre les niveaux énergétiques.

La détermination de la concentration de l'élément à doser est facilitée par l'utilisation d'une courbe étalon donnant la densité optique de l'élément à doser (figure n°=21) en fonction de la concentration de l'élément à doser.

La concentration du K^+ est déterminée à longueur d'onde de 767 nm ; celle du Na^{++} à 589 nm.

La méthode d'absorption atomique est basée sur la loi de **Beer-Lambert** :

$$\text{Log } I_0 / I = KLC = DO$$

DO: densité optique

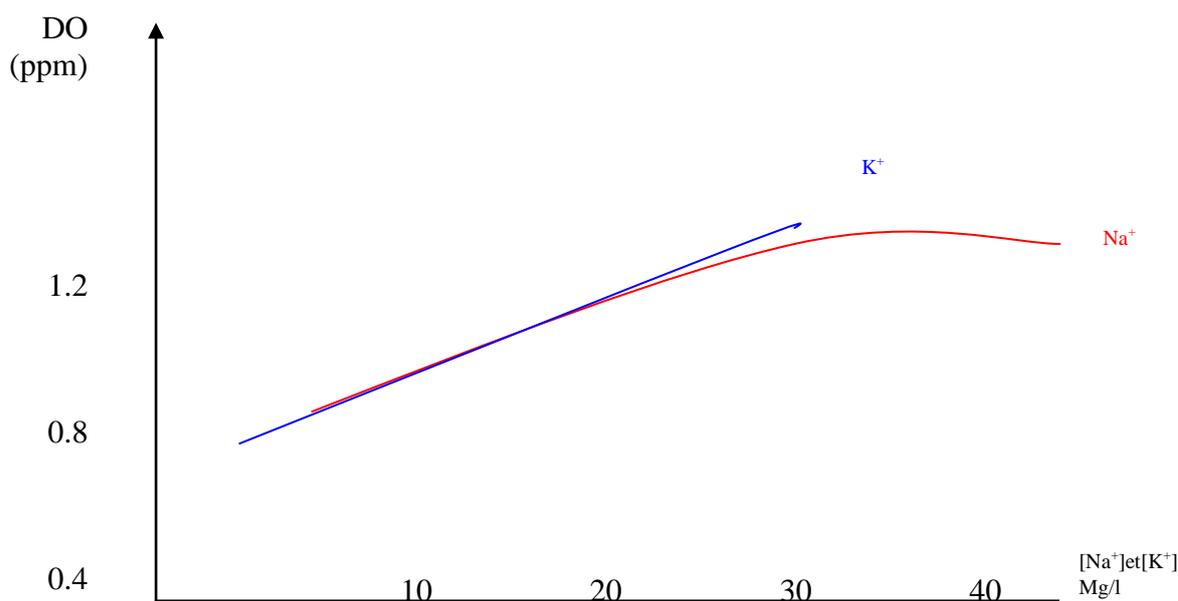
K : coefficient d'absorption molaire

L : longueur du trajet optique

C : concentration de l'élément à doser dans la solution

I : intensité de la radiation incidente

I₀ : intensité de la radiation après la traversée de la flamme



Courbe d'étalonnage pour dosage de sodium et de potassium.

8. Principe du dosage des nitrates par colorimétrie :

Le cadmium métallique contenu dans les gélules de réactifs réduit les nitrates présents dans l'échantillon en nitrites. Les nitrites réagissent, en milieu acide, avec l'acide sulfanilique pour former un sel de diazonium. Ce sel réagit avec l'acide gentisique pour former un complexe coloré ambre. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration en nitrates.

✓ Mode opératoire :

Le spectrophotomètre est programmé (Réf : DR 2000) pour le dosage des nitrates. Ensuite, on prépare deux cellules en verre et on remplit chacune d'elle de 25 ml d'échantillon d'eau d'injection. Le contenu d'une gélule de **Nitra Ver 5** est versé dans l'un des flacons. Celui-ci constituera l'échantillon, le second servira de blanc. On place le blanc dans le dispositif, ensuite l'échantillon. On effectue la mesure et l'affichage indique la concentration d'azote donnée en mg/l.

9. Principe du dosage des nitrites par colorimétrie

Pour les fortes concentrations, la méthode utilise le sulfate ferreux en milieu acide pour réduire les nitrites en oxyde nitreux. L'ion ferreux se combine avec l'oxyde nitreux pour former un complexe brun- verdâtre dont la coloration est proportionnelle à la concentration des nitrites présents

✓ Mode opératoire :

Avec le même spectrophotomètre (Réf : DR/ 2000) utilisé pour le dosage des nitrates, on dose les nitrites à forte concentration. Pour ce fait, on prend deux cellules en verre et on remplit chacune d'elle. On obture le flacon pour dissoudre le réactif et on laisse réagir pendant dix minutes. Cette cellule constituera l'échantillon. Placer le blanc, ensuite, l'échantillon dans l'appareil, l'affichage indique la concentration de nitrites en mg /l. La lecture de l'échantillon se fait contre un blanc, l'affichage indique la concentration de nitrites en mg/l.

10. Dosage du dioxyde de carbone (CO₂) par Kit à CO₂ :

- Remplir le tube du kit à 20 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 02 gouttes de Qtaline indicateur à 1%.
 - si la solution vire au rouge, il y a absence de CO₂.
 - si la solution est incolore passer à la 3^{ème} étape.
- Remplir le titrator (seringue) avec le réactif de CO₂ (B), inverser la seringue dans le trou sur le bouchon du tube .
- Verser lentement le réactif B goutte à goutte jusqu'au virage au rose. Si la coloration rose persiste 30 secondes, faire la lecture qui est donnée directement en ppm sur la seringue du kit à CO₂.

11. Dosage des sulfures d'hydrogène par Kit à H₂S :

- Placer le papier filtre circulaire dans le couvercle qui présente un petit orifice au centre
- Remplir avec 100 ml d'échantillon et ajouter un comprimé de ALKA-SELTZE
- Immédiatement après, placer le couvercle contenant le papier filtre et laisser jusqu'à l'arrêt de l'effervescence
- Comparer l'apparence de la couleur du papier filtre avec le comparateur du kit.
- Enregistrer la concentration en H₂S (mg /l)

12. Dosage des phosphates :

Ces phosphates en solution acide et en présence de molybdate d'ammonium donnent un complexe phospho-molybdique qui, réduit par l'acide 1 amine – 2 naphtol – sulfonique, développe une coloration bleue susceptible d'être mesurée au photo-cololorimètre (écran rouge à une longueur d'onde = 650 mμ).

Les poly-phosphate, éventuellement ajoutés au cours d'un traitement, tels que pyro-méta ou tripolyphosphates seront transformé par hydrolyse en milieu acide en ortho-phosphates pour le dosage.

Annexe 4 :**MATERIELS DE LABORATOIRE UTILISES :****➤ Le grand matériel :**

- Agitateur muni d'une plaque chauffante (**AM 120**).
- Autoclave (**STTI Avix électronique**).
- Bain Marie (**Grant y38**).
- Balance analytique (**METTER H80**).
- Bec Bunsen.
- Centrifugeuse (**ROTOFIX23**).
- Chaîne électrochimique : Potentiostat (**EGG 273A**) + Electromètre (**Type EGG model 273A**) + Analyseur (**SOLARTRON SI 1255**) + Bain Marie thermostaté (**LAUDA, ECOLINE.STAREDITION 011**)
- Compteur de colonie (**GALLENKAMP**).
- Etuve (**BLEU. M**).
- Haute (**TELSTAR**).
- Incubateur à CO₂ (**BINDER**).
- Incubateur / agitateur (**THERMOSHAKE**).
- Incubateur (**MEMMENT**).
- Microscope photonique menu d'un appareil photo (**ZEISS MC 80 DX**).
- Microscope métallographique (**OLYMPUS**).
- pH-mètre (**HACH SENS ION3**).
- Polisseuse (**MECAPOL 2B**).
- Spectrophotomètre (**UNICAM UV1**).
- Vortex (**ROTALAB**).

➤ Le petit matériel :

- Barreaux magnétiques.
- Bêchers de 1000 ml.
- Boîtes de Pétri.
- Bouchons en caoutchouc.
- Capsules.

- Cellules électrochimiques.
- Distributeur pour flacons (**SOCOREX**).
- Electrodes de référence au calomel saturée (**ECS**).
- Electrodes de travail.
- Entonnoir.
- Erlenmeyers de 100ml, 250ml, 500ml et de 1000ml.
- Fioles de 500 ml, 1000 ml, 2000 ml.
- Flacons de type pénicilline de 10 ml.
- Flacons de 250 ml.
- Lames et lamelles.
- Lance de platine.
- Micropipettes.
- Pipettes Pasteur.
- Poire.
- Pince en bois.
- Papier filtre.
- Seringues de 1ml, 5ml (**SHER WOOD**).
- Spatule.
- Sertisseuse.
- Tubes à essai.