

N° d'ordre : .....FS / UMBB / 2020

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**وزارة التعليم العالي والبحث العلمي**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**جامعة أمحمد بوقرة بومرداس**  
**Université M'hamed Bougara de Boumerdès**



**Faculté des Sciences - Département de Biologie**

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master en

**Domaine : Sciences de la nature et de la vie**

**Spécialité : Biochimie appliquée**

Présenté par :

**ABAS HADJER**

**ZOUBIRI NAILA**

**Thème :**

***Corrosion chimique et biologique rencontrées dans le  
domaine pétrolier***

Soutenu le xx/xx/2020 devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> SALIMA KEBBOUCHE-GANA</b>	Professeur FS-UMBB	Présidente
<b>M<sup>me</sup> SOUAD KHEMILI</b>	Maître de conférences A FS-UMBB	Examinatrice
<b>M<sup>r</sup> MOHAMED-LAMINE GANA</b>	Docteur CRD Sonatrach Boumerdès	Encadreur
<b>M<sup>me</sup> Dahbia AKROUM-AMROUCHE</b>	Maître de conférences B FS-UMBB	Promotrice

**2019/2020**

# REMERCIEMENT

---

Tout d'abord, nous remercions le Bon Dieu, notre Créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons, dans un premier temps, à remercier chaleureusement notre promotrice Mme Dahbia AKROUM-AMROUCHE, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, pour sa sympathie, sa disponibilité et sa bonne humeur, ainsi que pour son aide précieuse et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer pour la réalisation de ce mémoire. Tous nos sincères respects.

Nos remerciements et nos profonds respects sont destinés également à notre encadreur Mr. Mohamed Lamine GANA, Chef de Département au Centre de Recherche et Développement de Boumerdès CRD, pour sa confiance, son aide, ses conseils et ses encouragements qui nous ont été bénéfiques pour accomplir ce modeste travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Mme Salima KEBBOUCHE-GANA, Professeur à l'Université de Boumerdès UMBB, pour avoir accepté d'être la présidente de notre jury de mémoire et à qui nous exprimons notre profond respect.

Nous remercions également grandement Mme Souad KHEMILI, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, d'avoir accepté d'examiner notre travail et à qui nous exprimons notre profonde gratitude.

On voudrait exprimer tous nos remerciements au Dr ABES.A.H et M<sup>r</sup> T. YAKER pour leurs conseils précieux et pour l'aide qu'ils nous ont fournie.

On remercie tous les enseignants de l'université de Boumerdès qui étaient pour nous, un guide tout au long de notre cursus universitaire (2018-2020).

Il serait difficile d'oublier et de citer toutes les personnes qui auront contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire. Nous leur disons merci.

# Dédicace

---

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes très chers parents Ma mère S.E.D.I.K.I Fatima et*

*Mon père Abdel Hafid Pour*

*Tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je serai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec L'espoir de ne jamais vous décevoir.*

*A mon mari A.B.E.S Mchammed pour tous ses encouragements et à toute sa famille sans oublier mes très chère filles*

*Mayar et Nada*

*A mes sœurs Souad, Maïssoum, Meriem, Roghaïa, Manel et*

*Serine*

*A mon frère Tamim*

*A ma chère copine et ma collègue Naila.*

*A toutes personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé.*

*Hadjer*

# Dédicace

---

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma très chère maman : qu'elle trouve ici l'hommage de ma gratitude qui si grande qu'elle puisse être ne sera à la hauteur de ses sacrifices et ses prières pour moi.*

*A celui qui a toujours garni mes chemins avec force et lumière, mon premier encadrant dès ma naissance... Mon très cher papa.*

*A ma sœur jumelle Rania et mes frères Ali et Anis*

*A toute ma famille*

*A ma chère copine Hadjer*

*A tous mes amis.*

*Naila*

يعد التآكل أحد أعداء صناعة النفط ، مما يؤدي بشكل أساسي إلى فشل الهياكل المعدنية وتلوث النفايات السائلة بشكل رئيسي بسبب العمليات البترولية. التآكل هو تفاعل كهروكيميائي تلقائي بين المعدن وبيئته ، يمكن أن ينتج عن تفاعل كيميائي أو ناتج عن الكائنات الحية الدقيقة. في نوع "التآكل الحيوي" الذي تسببه الكائنات الحية الدقيقة ، تنمو الكائنات الحية الدقيقة كغشاء حيوي يبدأ تفاعل التآكل أو يسهله أو يفاقمه. تركز هذه الرسالة على دراسة الأنواع المختلفة للمخلفات السائلة من حقول النفط وأنواع التآكل وأشكاله والتآكل البيولوجي وأنواع البكتيريا المختلفة المشاركة في هذه العملية وآليات التآكل البيولوجي بسبب عمل البكتيريا الكبريتية.

**الكلمات المفتاح:** البترول، التآكل، التآكل الحيوي، النفايات السائلة، البكتيريا الكبريتية

## Abstract

Corrosion is the enemies of the oil industry, mainly leading to the failure of metal structures and the contamination of effluents mainly due to petroleum operations. Corrosion is a spontaneous electrochemical reaction between the metal and its environment; it can result from chemical interaction or induced by microorganisms. In the "biocorrosion" type induced by microorganisms, the microorganisms grow as a biofilm that initiates, facilitates or exacerbates the corrosion reaction. This dissertation focuses on the study of the different types of effluents from oil fields, the types of corrosion and its forms, biocorrosion, the different types of bacteria involved in this process and the mechanisms of biocorrosion due to the action of sulfurogenic bacteria.

**Keywords:** Oil, corrosion, biocorrosion, sulfurogenic bacteria, effluents.

## Résumé

La corrosion est l'ennemies de l'industrie pétrolière, elle entraîne principalement la défaillance des structures métalliques et la contamination des effluents principalement due aux exploitations du pétrole. La corrosion est une réaction électrochimique spontanée entre le métal et son environnement, elle peut résulter d'interaction chimique ou induite par des micro-organismes. Dans le type induit par des micro-organismes « biocorrosion », les micro-organismes se développent sous forme d'un biofilm qui déclenche, facilite ou exacerbe la réaction de corrosion. Ce mémoire se concentre sur l'étude les différents types des effluents des champs pétroliers, les types de corrosion et ses formes, la biocorrosion, les différents types des bactéries impliqués dans ce processus et les mécanismes de biocorrosion due à l'action des bactéries sulfurogènes.

**Mots clés :** Pétrole, corrosion, biocorrosion, bactérie sulfurogène, effluents.

# SOMMAIRE

<b>Remerciement</b> .....	<b>V</b>
<b>Dédicace</b> .....	<b>V</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>V</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>V</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>V</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>Partie 1: Partie bibliographique</b>	
<b>I. LE PETROLE</b> .....	<b>4</b>
I.1 Définition du pétrole .....	4
I.2 L'origine du pétrole .....	4
I.3 Exploitation du pétrole .....	5
I.4 Les effluents de l'industrie pétrolière.....	6
I.4.1 Les effluents de production : .....	6
I.4.2 Les effluents de transport.....	7
I.4.3 Les effluents de Raffinage.....	7
<b>II. CORROSION</b> .....	<b>10</b>
II.1 Définition.....	10
II.2 Types de corrosion. ....	10
II.2.1 Corrosion chimique.....	10
II.2.2 Corrosion biologique (Biocorrosion) .....	12
II.3 Formes de corrosion.....	12
II.3.1 Corrosion uniforme.....	12
II.3.2 Corrosion par piqure (Localisée).....	13
II.3.3 Corrosion galvanique .....	13
II.3.4 Corrosion cavemeuse.....	14
II.3.5 Corrosion sélective.....	14
II.3.6 Corrosion sous contrainte.....	15
II.3.6.1 Fissuration intergranulaire .....	15
II.3.6.2 Fissuration Trans-granulaire .....	16
II.3.7 Corrosion -Erosion.....	16

II.4	Facteurs de la corrosion.....	16
II.5	Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier .....	17
II.6	Corrosion des pipelines.....	19
II.7	Diagramme de Pourbaix.....	20
<b>III.</b>	<b>CORROSION BACTERIENNE .....</b>	<b>22</b>
III.1	Biocorrosion .....	22
III.1.1	Biocorrosion aérobie .....	23
III.1.2	Biocorrosion anaérobie .....	23
III.2	Biofilm.....	24
III.3	Les substances polymériques extracellulaires.....	24
III.4	Formation de biofilm .....	25
III.5	Microorganismes inducteurs de corrosion (MIC) .....	27
III.5.1	Les bactéries sulfurogènes.....	27
III.5.2	Cycle biologique du soufre.....	27
III.5.3	Bactéries sulfato-réductrices (BSR).....	28
III.5.4	Bactérie thiosulfato-réductrices (BTR).....	31
III.5.5	Bactéries sulfo-oxydantes (BSO).....	32
III.5.6	Méthanogènes.....	33
III.5.7	Bactéries ferri-réductrices (BFR).....	33
III.5.8	Bactéries Ferro-Oxydantes (BFO) .....	35
III.5.9	Bactéries productrices de boue extracellulaire.....	36
III.5.10	Bactéries productrices d'acide (BPA) .....	36
III.6	Les mécanismes de biocorrosion due à l'action des bactéries sulfurogène .....	36
III.6.1	La dépolarisation cathodique par hydrogénase .....	36
III.6.2	Dépolarisation cathodique par production de sulfure d'hydrogène par les BSR..	37
III.6.3	Mécanisme de King et Miller.....	38
III.6.4	Dépolarisation anodique .....	38
III.6.5	AUTRES MECANISMES.....	39
	<b>Partie 2:Matériels et Methodes</b>	<b>41</b>
IV. 1.	Introduction .....	42
IV. 2.	Prélèvement d'échantillons (effluents des champs pétroliers) .....	42
IV. 3.	Incubations .....	42
IV. 4.	Évaluation de la corrosion .....	43
IV. 5.	Caractérisation physico-chimique des effluents.....	43

IV. 6. Inhibition de la corrosion .....	43
<b>Partie 3: Discussion</b>	45
V.1. Introduction .....	46
V.2. Évaluation de la corrosion .....	46
V.3. Les inhibiteurs de la corrosion .....	46
<b>Conclusion</b> .....	48
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	49
<b>GLOSSAIRE</b> .....	53

# Liste des figures

## CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

<b>Figure 1</b>	Un aperçu général des changements qui se produisent dans la matière organique pendant la diagenèse, la catagenèse et le métamorphisme	4
-----------------	---	---

## CHAPITRE 2 : La corrosion

<b>Figure 1</b>	Illustre de la double couche	12
<b>Figure 2</b>	Piquuration d'une plaque d'acier	13
<b>Figure 3</b>	Corrosion galvanique	15
<b>Figure 4</b>	Corrosion sous contrainte	15
<b>Figure 5</b>	Fissures intergranulaires.	15
<b>Figure 6</b>	Fissures trans granulaires	15
<b>Figure 7</b>	Corrosion externe	19

## CHAPITRE 3 : La biocorrosion

<b>Figure 8</b>	MIC dans des réservoirs de stockage de liquide	21
<b>Figure 9</b>	MIC des pilotis	21
<b>Figure 10</b>	Micrographie à force atomique (acquise dans l'air) d'un biofilm vieux de 14 jours formé par le SRB <i>Desulfovibrio alaskensis</i> sur la surface de l'acier inoxydable AISI 316	24
<b>Figure 11</b>	Cinq stades du développement d'un biofilm de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	25

<b>Figure 12</b>	Cycle biologique de soufre	27
<b>Figure 13</b>	Colonie de <i>Desulfovibrio vulgaris</i> sur acier inoxydable	28
<b>Figure 14</b>	Influence des BSR sur la corrosion du fer	30
<b>Figure 15</b>	Les variations à travers le biofilm	30
<b>Figure 16</b>	Nanowires de <i>Shewanella odeinensis</i> MR1	33
<b>Figure 17</b>	Chaîne respiratoire de <i>Shewanella</i> pour la respiration du Fe (III)	33

# Liste des tableaux

---

## CHAPITRE 1 : Le pétrole

<b>Tableau 1</b>	Production et raffinage. Caractéristiques et principaux effluents	8
------------------	---	---

## CHAPITRE 2 : La corrosion

<b>Tableau 1</b>	Les principaux facteurs de corrosion	16
------------------	--------------------------------------	----

## CHAPITRE 3 : la biocorrosion

<b>Tableau 1</b>	Genres bactériens sulfurogènes	28
------------------	--------------------------------	----

<b>Tableau 2</b>	Genres de bactéries méthanogènes	32
------------------	----------------------------------	----

<b>Tableau 3</b>	Formes cristallines de sulfure de fer	38
------------------	---------------------------------------	----

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'industrie pétrolière a pour objectif de bien exploiter les hydrocarbures au meilleur profit dans des conditions optimales de sécurité et de fiabilité des équipements, mais parfois ces équipements métalliques sont soumis à diverses formes de dégradation. Parmi ces dégradations, certaines sont liées au phénomène de corrosion.

La corrosion est un phénomène naturel et complexe, résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages, et dans les champs pétroliers, elle se produit à tous les stades, depuis les puits de fond jusqu'aux équipements de surface et aux installations de traitement.

Les conséquences de corrosion sont importantes, elle peut entraîner l'arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risque de pollutions, ce qui a un impact économique non négligeable sur l'établissement des prix de revient.

Les micro-organismes peuvent ainsi jouer un rôle décisif dans la corrosion et les phénomènes correspondants sont alors désignés par le terme de « corrosion influencée ou induite par les micro-organismes (CIM) », (Langumier, 2011).

Ce phénomène résulte de la conjonction défavorable de trois facteurs, le milieu, le matériau, et les micro-organismes. Il est tributaire de paramètres propres à chacun des trois acteurs, notamment l'oxygénation, le pH, la température, la quantité de matière organique en ce qui concerne le milieu, la composition, la microstructure, l'état de surface des matériaux, les protéines extracellulaires, les exopolysaccharides, les interactions cellulaires au sein du biofilm, et le métabolisme microbiens (Langumier, 2011).

Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques, les mécanismes de la corrosion induite par les micro-organismes "biocorrosion" sont loin d'être entièrement expliqué, du fait de la complexité du phénomène et du nombre de facteurs.

L'objectif de ce présent mémoire de master est d'étudier et d'évaluer la contamination des effluents des champs pétroliers par les bactéries de la corrosion. Nous l'avons scindé en trois chapitres :

La première partie concerne une étude bibliographique subdivisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre concerne une étude bibliographique renfermant des généralités sur le pétrole, son origine, son exploration et sur les *effluents* industriels.
- Le second chapitre concerne la corrosion, ses différents types, ses formes, les

principaux facteurs de corrosion et la corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier.

- Le dernier chapitre se focalise sur la biocorrosion, le biofilm, les microorganismes inducteurs de corrosion et les mécanismes de biocorrosion.

La seconde partie de ce travail concerne l'expérimental où les différents instruments, méthodes de caractérisation et du dosage sont présentés.

La dernière partie du travail concernera donc la discussion des résultats rapportés dans la littérature par des auteurs qui travaillent sur ce domaine d'étude.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale regroupant l'essentiel apporté par ce présent mémoire.

## **Partie 1: Partie bibliographique**

---

# **Chapitre I : Le pétrole**

---

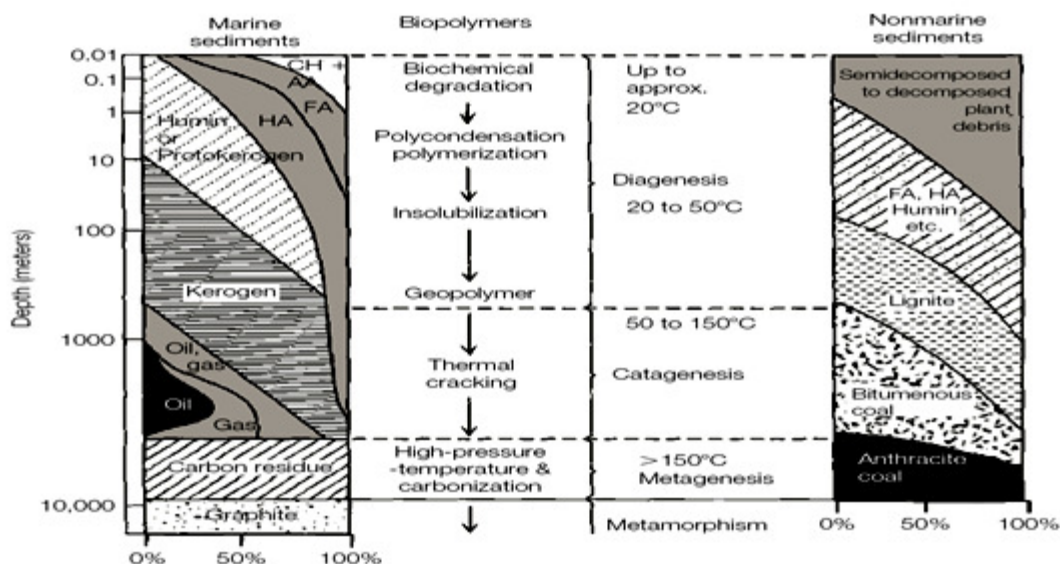
## I. LE PETROLE

### I.1 Définition du pétrole

Le pétrole est défini comme « l'huile de roche » (en grec Petra signifie la roche, en latin Oleum signifie l'huile). Le pétrole est composé d'atomes d'hydrogène et de carbone associé à d'autres atomes principalement de soufre et d'azote et d'oxygène et il est donc communément appelé « hydrocarbure ». L'exploitation de cette source d'énergie fossile est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car le pétrole fournit la quasi-totalité des carburants liquides (Saha, 2012).

### I.2 L'origine du pétrole

Le pétrole est un combustible fossile dont la formation date d'environ de 20 à 350 millions d'années. Sa formation passe premièrement par l'accumulation de matière organique (débris organiques) dans les sédiments et elle se mélange ensuite à des matières minérales créant des boues de sédimentation à une profondeur d'environ 1000 mètres sous le plancher océanique (Figure I.1). La matière organique contenue dans les boues de sédimentation subit une transformation sous l'action de bactéries anaérobies et entraîne la formation du kérogène « très visqueuse et insoluble, ceci est le produit mère du pétrole » (Dutkiewicz et *al.* 1998, Tissot et *al.* 1978).



**Figure 1.** Un aperçu général des changements qui se produisent dans la matière organique pendant la diagenèse, la catagenèse et le métamorphisme. Les abondances relatives des différentes formes de matière organique sont représentées sur l'axe des x. CH, chlorophylle; AA, acides aminés; FA, acides fulviques; HA, acides humiques, (Tissot et *al.*, 1978).

Les résidus minéraux des boues de sédimentation se solidifient en une roche mère. Cette formation piège le kérogène. La roche mère subit également un enfouissement. Le kérogène est soumis à des pressions et à des températures géothermiques de plus en plus élevées augmentant d'environ 3°C tous les 100 mètres. A une température de 50 à 150 °C (dite fenêtre d'huile), le kérogène commence à devenir plus léger en raison de la décomposition des atomes de carbone appelée craquage ce qui entraîne l'élimination de l'azote et l'oxygène résiduels pour laisser de l'eau, du CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures liquides qu'est le pétrole brut (Saha, 2012, Tissot et *al.*, 1978).

### **I.3 Exploitation du pétrole**

L'exploitation du pétrole se subdivise schématiquement en deux étapes :

#### ***En amont : l'exploration pétrolière et la production***

- L'exploration consiste à rechercher des gisements. Les géologues et géophysiciens collaborent à cette investigation chargée d'enjeux économiques. Après l'étude détaillée des structures géologiques en surface et en profondeur, et leur imagerie par la sismique, seul le forage peut certifier la présence de pétrole. Les profondeurs de forage dans la terre varient le plus souvent entre 2000 et 4000 m.
- La phase de production, et plus précisément d'extraction du pétrole, nécessite des techniques complexes : le maillage du réservoir par des puits multiples, le maintien de la pression du réservoir par injection d'eau et/ou de gaz, la séparation pétrole/gaz en surface et l'expédition vers les marchés, (Al-Attar and Alomair, 2005 ; [C], 2015).

#### ***En aval : le raffinage et la distribution***

- Le pétrole brut n'est pas utilisé tel quel et nécessite une transformation : le raffinage. Il consiste en premier lieu à distiller le pétrole afin de séparer les hydrocarbures suivant leur densité. Au fil du temps, nombre de procédés ont été développés (craquage, reformage) pour accroître la part des hydrocarbures les plus profitables (ex : essence et gazole) en diminuant celle de fioul lourd, et pour rendre les carburants plus propres à l'emploi « élimination du soufre », (Lima, et *al.*, 2016 ; [C], 2015).

Les zones de production sont le plus souvent éloignées des zones de consommation. Pour acheminer le pétrole d'une zone à l'autre, deux modes de transports principaux sont utilisés : l'oléoduc (ou pipeline) et le pétrolier par voie maritime (Diya'uddeen et al, 2011).

#### I.4 Les effluents de l'industrie pétrolière

L'eau est une ressource consommée en grande quantité dans l'industrie pétrolière, il existe *deux segments autonomes* qui ont des besoins spécifiques et importants de l'eau.

*En amont*, l'eau de processus est utilisée comme eau d'injection dans les puits pour aider à la récupération du pétrole brut et du gaz, L'eau produite doit ensuite être traitée pour être recyclée et réinjectée ou simplement afin d'être conforme aux normes de rejets plus strictes.

*En aval*, au niveau du raffinage et de la pétrochimie, l'eau de processus est utilisée en majorité pour l'approvisionnement des chaudières, des circuits de refroidissement et de certains processus pétroliers.

Après chaque processus, il résulte des eaux résiduaires industrielles qui sont connues sous le nom « *effluents* ». Donc on peut définir les effluents comme des rejets d'eaux utilisées lors de la transformation de matières premières afin de fabriquer des produits industriels utiles. Les activités susceptibles de produire des effluents spécifiques au sein de l'industrie pétrolière sont la production, le transport et le raffinage, (Hilaire, 1998).

##### I.4.1 Les effluents de production :

Les eaux de production, qui ont séjourné dans le réservoir, ont été en contact avec l'huile, le gaz et la roche. Cette fraction aqueuse, communément appelée « *eau produite* » ou « *saumure de gisement de pétrole* », contient un large éventail de contaminants, notamment :

- Matières en suspension : minérales (argiles, silice, différents précipités minéraux de calcium, de sulfate et de fer.) et organiques (émulsions résiduelles, bactéries, asphaltènes...) ;
- Des additifs chimiques tels que des surfactants et des inhibiteurs de corrosion ;
- Des sels dissous de différentes natures ;
- des métaux lourds et radioactifs ;
- Des produits organiques dissous : hydrocarbures comme hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), phénols et naphthalènes ;
- Des bactéries et des résidus de l'activité bactérienne (biofilm, FeS, etc.) ;

- Des gaz dissous (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.) ;

L'eau produite est probablement la plus grande source de contaminants résultant de la production pétrolière. Ces eaux sont, par conséquent, corrosives, instables, huileuses, biologiquement actives, toxiques et leur salinité peut atteindre la saturation (Krause, 1994).

#### **I.4.2 Les effluents de transport.**

Les effluents de transport comprennent les eaux de déballastage des pétroliers et les eaux de nettoyage. Les eaux de citerne de ballast peuvent atteindre une concentration en hydrocarbures de 100 mg/L, elles se caractérisent par une salinité élevée pendant que les eaux de nettoyage se caractérisent par des émulsions d'hydrocarbures très stables et concentrées et elles sont riches en détergent (Hilaire, 1998, Robert and Cezary, 2015).

#### **I.4.3 Les effluents de Raffinage.**

Les raffineries génèrent des effluents liquides fortement chargés en produits organiques toxiques qui ont un effet négatif sur les caractéristiques physiques et chimiques des eaux dans lesquelles ils sont déversés, sur la production phytoplanctonique et sur les populations bactériennes. Dans le raffinage de pétrole, deux catégories d'eaux résiduares peuvent être mises en évidence :

*L'eau de process*, générée par le dessalage, la distillation atmosphérique, la distillation sous vide, l'hydrodésulfuration, les distillats légers et moyens, l'hydrocraquage, le craquage catalytique, la cokéfaction et la viscoréduction.

*L'eau non ou peu huileuse*, comprends les AOC (*Accidentally oil contaminated water*), les eaux pluviales, les purges de circuits de chaudière et de réfrigération, ainsi que les eaux domestiques (Hilaire, 1998, Diya'uddeen et al, 2011).

**Tableau I.1.** Caractéristiques des principaux effluents de production et de raffinage ([B], 2019).

Origine	Volume d'eau en % du pétrole traité	Hydrocarbures ( mg-L <sup>-1</sup> )	Autres polluants
<b>Production :</b> Eau de gisement	0 à 600	200 à 1000 après séparateur triphasique	NaCl, Sables, Argiles
<b>Forage :</b> résidus et boues			Sels, bentonite, Lignosulfonates
<b>Transports :</b> -Eau de ballast -Nettoyage des pétroliers	(25 à 30 % de la capacité du pétrole)	Après stockage moyenne 50-80 paraffines -cires 500- 1000 émulsions	NaCl, sables Détergents alcalinité
<b>Raffinage :</b> Dessaleur	5 – 6	50 – 150 HC légers	NaCl, phénols, S <sup>-2</sup>
FCC	6 – 10	100 – 150	Ammoniac, sables
Condensats distillation, atmosphérique	2 à 2,5	50	S <sup>-2</sup> , phénols, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , F <sup>-</sup>
Condensats distillation sous vide	1 à 1,5	150	Phénols, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> phénols, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

---

# **Chapitre II : La corrosion**

---

## II. LA CORROSION

### II.1 Définition.

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement 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. Elle représente la perte de 100 millions de tonne d'acier par an (Brisis, 2009).

Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

- les bétons par attaque chimique ;
- les minéraux (Granite, calcaire, brique ...);
- les polymères ....

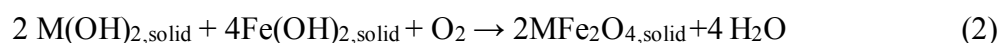
### II.2 Types de corrosion.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion (Hilaire, 1998).

#### II.2.1 Corrosion chimique.

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement *en phase gazeuse (corrosion atmosphérique)* ou *en phase liquide*.

**La corrosion atmosphérique (sèche)** se résulte quand un gaz (G) oxyde le métal allié (exemple, le fer et l'acier métalliques contenant un métal de transition allié, M) en *ferrite*,  $MFe_2O_4$ , qui participe ensuite au processus de rouille. La ferrite peut sortir non seulement des éléments d'alliage mais également des substances de revêtement de surface sur le métal selon les réactions suivantes :



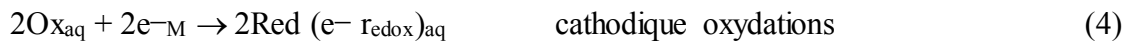
Les agents corrosifs responsables à ce type de corrosion sont : l'oxygène, les vapeurs d'eau, les gaz acides ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ , et  $Br_2$ ).

$\text{CO}_2$  : abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelée « sweet corrosion » au niveau les eaux de production pétrolière.

$\text{H}_2\text{S}$  : responsable de corrosion du fer et de la formation des dépôts de FeS qui représentent un risque de pollution et de colmatage.

*La corrosion métallique en solution aqueuse (humide), en termes d'électrochimie*, elle dépend du potentiel interfacial entre le métal et la solution aqueuse qui correspond essentiellement à ce que l'on appelle *le potentiel d'électrode* des métaux. Ce type de corrosion est dit *électrochimique* car il implique des transferts de charge entre un conducteur électronique (le matériau métallique) souvent appelé électrode, et un conducteur ionique, électrolyte liquide ou solide. *En termes physiques*, le potentiel d'électrode représente le niveau d'énergie des électrons, appelé niveau de Fermi, dans une électrode immergée dans l'électrolyte.

Ce processus est constitué de deux demi réactions respectivement dites la dissolution anodique des métaux (réaction d'oxydation) et la réduction cathodique des oxydants présents dans la solution (réaction de réduction) :

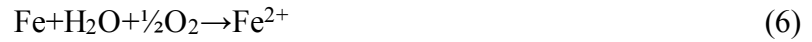


Dans les formules,  $M_M$  est le métal à l'état de liaison métallique,  $M^{2+}_{aq}$  est l'ion métallique hydraté en solution aqueuse,  $e^-_M$  est l'électron dans le métal,  $O_{Xaq}$  est un oxydant, Red  $(e^-_{redox})_{aq}$  est un réducteur, et  $e^-_{redox}$  est l'électron redox dans le réducteur. La réaction globale de corrosion s'écrit alors comme suit:



Lorsque les métaux sont placés au contact des solutions aqueuses, conductrice d'ions (électrolytes, eau condensée), les métaux réactifs conducteurs d'électrons se corrodent. La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution (dissolution métallique) ; le cation dissous peut alors se présenter sous différentes formes :

hydratée, hydrolysée ou bien encore il forme des liaisons plus complexes. Des mécanismes sont proposés pour expliquer le passage en solution par exemple :



Pendant la dissolution de fer, les électrons en excès à la surface du métal y produisent une charge négative. Les ions positifs sont solvatés et organisés dans une couche externe à la surface du métallique de sorte que l'ensemble, constitué par cette surface et la couche externe, devient globalement électriquement neutre (Figure II.1), c'est ce que l'on appelle la double couche, (Hilaire, 1998, Sato, 2012).

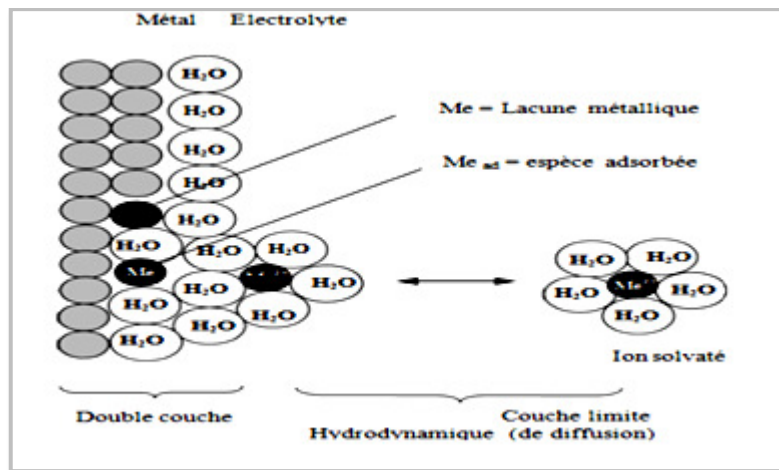


Figure II.1. Illustre de la double couche (Meddahi, 2014)

## II.2.2 Corrosion biologique (Biocorrosion)

La corrosion microbienne est la conséquence d'interactions qui se manifestent entre des bactéries et les matériaux sur lesquels elles se sont fixées. Ce phénomène qui se produit dans des eaux privées d'oxygène, en présence de sulfates et de bactéries réductrices du soufre, lesquelles réduisent les sulfates à l'état de sulfures, avec libération d'H<sub>2</sub>S qui attaque les matériaux, (Amara Zenati, 2014).

## II.3 Les formes de la corrosion.

### II.3.1 Corrosion uniforme.

Une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Elle peut se produire sur une surface "nue" et l'on parle alors de surface active ou de métal actif. La dégradation peut alors être

rapide. Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif). La vitesse de dégradation du matériau est alors faible voire négligeable mais non nulle. La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques, (Harzallah, 2006).

### II.3.2 Corrosion par piqure (Localisée).

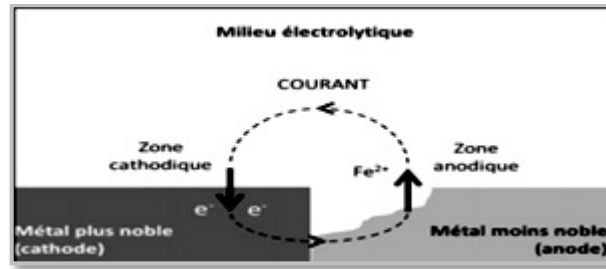
Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (Figure II.2) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible 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, (Helie, 2000).



Figure II.2 : Piquuration d'une plaque d'acier. (Harzallah, 2006)

### II.3.3 Corrosion galvanique.

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique. Cette situation est appelée "couplage galvanique", la corrosion galvanique fonctionne comme une pile constituée de deux électrodes plongées dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide. Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons, (Figure II.3).



**Figure II.3.** La corrosion galvanique, (Ihaddadene, 2018).

Par exemple : "l'électrolyte :  $H_2SO_4$ ", "l'anode : Zn" et "la cathode : Cu".



Cette pile produit de l'électricité en consommant du zinc « moins noble » par rapport au cuivre « plus noble », (Harzallah, 2006).

### II.3.4 Corrosion caverneuse.

La corrosion caverneuse s'apparente à la corrosion par piqûres, elle apparaît dans les crevasses. Avec les vannes, la corrosion caverneuse démarre habituellement entre les écrous et les rondelles. Il y est plus difficile pour l'oxygène de diffuser dans ces fentes. Ce déficit en oxygène entraîne une acidification suite à quoi le métal le moins rare devient anodique et est dissous. L'élément d'alliage titane réduit la sensibilité à la corrosion par piqûre et à la corrosion caverneuse. Ce type de corrosion se forme comme la corrosion par piqûres, mais présente un autre aspect. Quand deux surfaces d'inox dans un liquide sont suffisamment proches, ou quand un objet non métallique recouvre entièrement ou partiellement l'acier, il se produit une fissure dans laquelle le liquide a peu d'échange avec le liquide à l'extérieur, (Helie, 2000)

### II.3.5 Corrosion sélective.

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut se subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduire à des perforations et à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas, les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial, (Harzallah, 2006).

### II.3.6 Corrosion sous contrainte.

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives : une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (piqûre), une phase de propagation dans laquelle la piquûre devient fissurée et progresse jusqu'à la rupture (Figure II.4). Ces fissures peuvent être intergranulaires ou transgranulaires. Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (structure et composition chimique), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température (Aliouat and Rouissat , 2015)

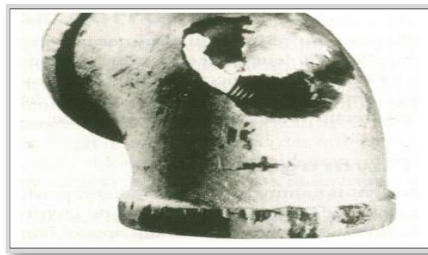


Figure II.4. Corrosion sous contrainte, (Harzallah, 2006).

#### II.3.6.1 Fissuration intergranulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal (Figure II.5). Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Il peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint de grain, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants, (Aliouat and Rouissat, 2015).

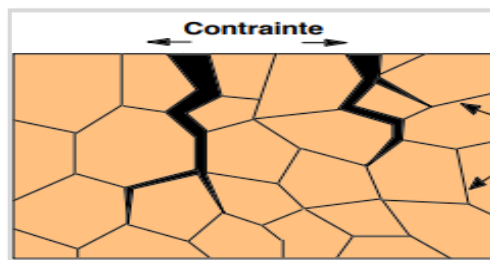


Figure II.5. Fissures inter-granulaires, (Helie, 2000).

### II.3.6.2 Fissuration Trans-granulaire.

Elle se Caractérise par des fissures traversant les grains, qui se manifestent principalement dans les cas de corrosion sous tension, comme le cas de fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (Figure II.6 ), (Bellener, 2002)

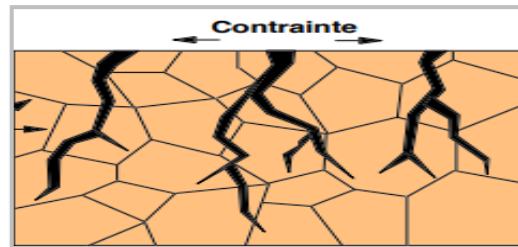


Figure II.6. Fissures transgranulaires. (Helie, 2000)

### II.3.7 Corrosion -Erosion

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous... ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...), (Ihaddadene, 2018).

## II.4 Les facteurs de la corrosion.

La corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Les principaux facteurs de corrosion. (Meddahi, 2014)

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif.	-Composition de l'alliage.	-Etude de surface.	-Vieillessement.
-teneur en oxygène.	-Procédés d'élaboration	-Formes de pièces.	-Tensions mécaniques.
-pH du milieu.	-Impuretés.	-Emploi d'inhibiteurs.	-Modification des revêtements protecteurs.
-Température.	-Traitement thermique.	-Procédés d'assemblage.	
-Pression.	-Traitement mécanique.		

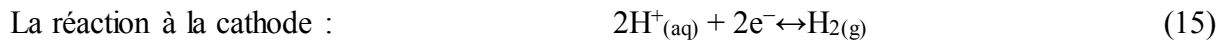
La vitesse de la corrosion est influencée par plusieurs paramètres :

- **La température** : Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau, (Uhlig, 1970 ; Meddahi, 2014).
- **L'acidité** : La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu, (Boumersbach et al., 2005).
- **Régime d'hydrodynamique** : Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire, (Kane and Srinivasan, 1996).
- **La salinité** : Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux, (Boumersbach et al., 2005).

## II.5 Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier

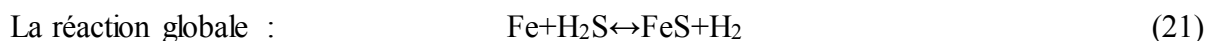
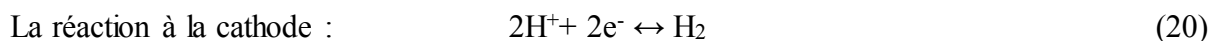
Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier au carbone sont causés par des substances chimiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) conduisant à une acidification de l'eau contenue dans les bruts. Cette corrosion apparaît quand l'eau contenue dans le brut en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion et ce quel que soit la teneur en eau de l'effluent.

• **Corrosion carbonique** : La présence de gaz carbonique dans un milieu contenant de l'eau constitue une réserve d'agent corrosif. Le gaz carbonique s'hydrate partiellement en acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) suivant la réaction (11) suivante:



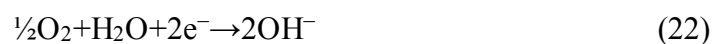
Il en résulte une diminution de pH de l'eau au contact du métal. A titre d'exemple, le pH d'une eau pure saturé de gaz carbonique sous pression atmosphérique et à température ambiante est de 3,9 (brinis, 2009).

• **Corrosion sulfhydrique** : L'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) est également un gaz acide. Il se dissocie partiellement en présence d'eau suivant les réactions (17 et 18):



Les constantes de dissociation sont faibles, mais ces réactions sont rapides. Si des ions  $\text{H}^+$  sont consommés par une réaction de corrosion, ils sont immédiatement remplacés par déplacement vers la droite de l'équilibre. Dans ces conditions, l'hydrogène sulfuré constitue une importante réserve d'espèce corrosive. Cet effet aggravé par l'action catalytique des sulfures sur la corrosion et la fragilisation des métaux ferreux.

• **Corrosion par l'oxygène** : La présence d'oxygène augmente généralement la corrosivité d'une eau. La réaction de réduction de l'oxygène dissous :



Se superpose à la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  (ou à toute autre réaction cathodique). Comme elle est généralement limitée par un phénomène de diffusion, elle aggrave les risques de corrosion localisée par aération différentielle.

• **Corrosion bactérienne** : Les bactéries peuvent être responsables de corrosion par l'intermédiaire des substances qu'elles consomment (formation de piles d'aération différentielle dans le cas de consommation d'oxygène, ou dépolarisation cathodique dans le cas de consommation d'hydrogène). Des substances qu'elles rejettent (acides ou composés

complexant, hydrogène sulfuré) et par leur simple présence (formation de dépôts créant des hétérogénéités), (Brinis, 2009).

## II.6 Corrosion des pipelines

Les pipelines sont des structures soumises à un grand nombre d'aléas pouvant leur occasionner des dommages plus ou moins sérieux et très souvent irréversibles.

• **Corrosion interne** : La corrosion interne peut être définie comme le résultat d'actions physiques, chimiques ou bio-physicochimiques internes dues essentiellement à la présence et au transport des effluents (pétrole, gaz, eau, matières solides) entraînant des pertes de matière aussi bien locales que générales.

• **Corrosion externe** : La corrosion externe, (Figure II.7), peut avoir des conséquences dramatiques sur l'environnement. Mis à part les causes exogènes (acidité des terrains, courants vagabonds, etc.), imputables à des défauts de revêtements (protection passive) et/ou à une protection cathodique (protection active) défectueuse ainsi qu'à des états de stress mécanique de la conduite (corrosion sous contraintes), (Sainson, 2007).



Figure II.7. Corrosion externe (Sainson, 2007).

## II.7 Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix aussi appelés diagrammes potentiel- pH (E-pH) sont utilisés principalement pour aider à prévoir les états les plus stables d'un métal, de ses produits de corrosion et de ses ions associés (forme complexe) dans une solution aqueuse sous différentes conditions de potentiel et de pH. Le diagramme de Pourbaix localise également les frontières

des produits de corrosion insolubles du métal dissous avec les limites en concentration d'ions métalliques libres, (Ihaddadene, 2018).

---

# **Chapitre II : La biocorrosion**

---

### III. CORROSION BACTERIENNE

#### III.1 Biocorrosion

C'est un phénomène électrochimique de dissolution d'un métal qui touche toutes les industries où peuvent se développer des microorganismes et notamment des bactéries, (Figures III.1 et III.2), (Feugeas et *al.*, 1997). Les microorganismes responsables de cette corrosion sont souvent présents sous forme de biofilm qui agit directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial soit en accélérant un processus déjà établi soit en créant les conditions favorables à son établissement. Nombreux termes sont employés pour décrire la biocorrosion comme corrosion microbienne ou bactérienne ; corrosion biochimique ; bio-détérioration des matériaux métalliques, corrosion influencée ou induite par les microorganismes (MIC), (Dorion and Hadjigeorgiou, 2020). Mais seulement la corrosion microbienne et corrosion bactérienne sont définies et retenues dans la norme internationale ISO 8044 (1999), (Dupont, 2005).



**Figure III.1** MIC dans des réservoirs de stockage de liquide, ([D], 2010)



**Figure III.2.** MIC des pilotis, ([A], 2020)

Les métaux touchés par la biocorrosion comprennent le fer et l'acier, l'acier inoxydable, les matériaux de la série AISI 300 contenant 8 à 35% de nickel, l'aluminium et ses alliages et le cuivre et ses alliages et Certains microbes attaquent également la pierre et le béton, (Edward and Graham, 2008).

La corrosion la plus dommageable se produit dans la présence d'un biofilm multi spécifique lorsque les interactions entre différentes espèces peuvent induire une cascade des réactions biochimiques dans les parties oxiqes et anoxiques du biofilm et exacerbent la corrosion. Il était postulé que le processus de corrosion en absence des bactéries est souvent lent mais par l'action des microorganismes le processus est accéléré jusqu'à 1000 à 10000 fois.

### III.1.1 Biocorrosion aérobie.

Ce type de corrosion est plus connu en l'acier, l'acier inoxydable, elle se produit quand le film d'oxyde est endommagé (par exemple : le film d'oxyde et d'hydroxyde de chrome sur l'acier inoxydable) et l'oxygène est retenu par les microorganismes à la surface de métal, (Watkins, 1994).

En général, elle est causée par les bactéries sulfo-oxydantes comme *Thiothrix* et *Beggiatoa* qui utilisent les sulfures ou le soufre comme donneurs d'électrons, et aussi elle peut causer par les bactéries ferro-oxydantes autotrophes (*Gallionella*) ou hétérotrophes (*Sphaerotilus*, *Leptothrix* ).

Ces microorganismes peuvent exercer une dépolarisation anodique, créer des cellules d'aération différentielles ou entraîner la formation d'hydrates ferriques corrosifs, (Marchal, 1999).

### III.1.2 Biocorrosion anaérobie.

La corrosion anaérobie met en jeu des bactéries qui se développe dans des conditions anaérobies, la couche interne de biofilm est généralement anaérobie comme le cas de SRB et les bactéries méthanogènes. Donc en l'absence d'oxygène, la corrosion est induite par les SRB dont le métabolisme énergétique produit des sulfures par la réduction de composés soufrés et notamment des sulfates et les protons jouent le rôle d'accepteurs d'électrons, après ces réactions, il résulte souvent des piqûres ouvertes remplies de produit de corrosion noirs riches en sulfures de fer.

Plusieurs secteurs industriels sont touchés par ce phénomène induit par les microorganismes. Parmi ceux-ci on peut citer l'industrie alimentaire, les industries mécaniques au travers de la contamination des fluides de coupe, l'industrie de la fabrication de la pâte à papier les

exploitants de l'aéronautique pour les problèmes des réservoirs de carburant, les industriels de traitement des eaux et l'industrie du pétrole. Les installations pétrolières peuvent être touchées par la corrosion bactérienne dès lors qu'elles sont en contact avec l'eau de mer. C'est le cas notamment des plates-formes qui utilisent l'eau de mer en tant que ballast, des oléoducs dans lesquels l'eau de mer est utilisée pour les tests hydrostatiques, ou encore les puits où la pression est maintenue par injection d'eau (Marchal, 1999).

### III.2 Biofilm.

La première étape de la biocorrosion consiste obligatoirement en la formation d'un biofilm sur la surface métallique. Cependant l'inverse n'est pas vrai, un processus de biocorrosion n'est pas toujours associé à la présence d'un biofilm (Feugeas *et al.*, 1997).

Un biofilm est une communauté de microorganismes complexe, adhérente à une surface et encapsulée dans une matrice de substances polymériques extracellulaires (EPS). Cette matrice extracellulaire fortement hydratée, permet la survie des microorganismes, favorise leur nutrition et leur développement, surtout en milieu oligotrophe, en piégeant les nutriments, et résiste contre les biocides (Rasheed *et al.*, 2019).

Les biofilms peuvent être constitués d'une ou plusieurs espèces de bactéries et se développer sur des interfaces solides ou liquides variées, que l'on rencontre par exemple dans l'environnement : fond de rivières, cailloux, racines . . . et dans les organismes vivants : tube digestifs, plaque dentaire, plaies . . .

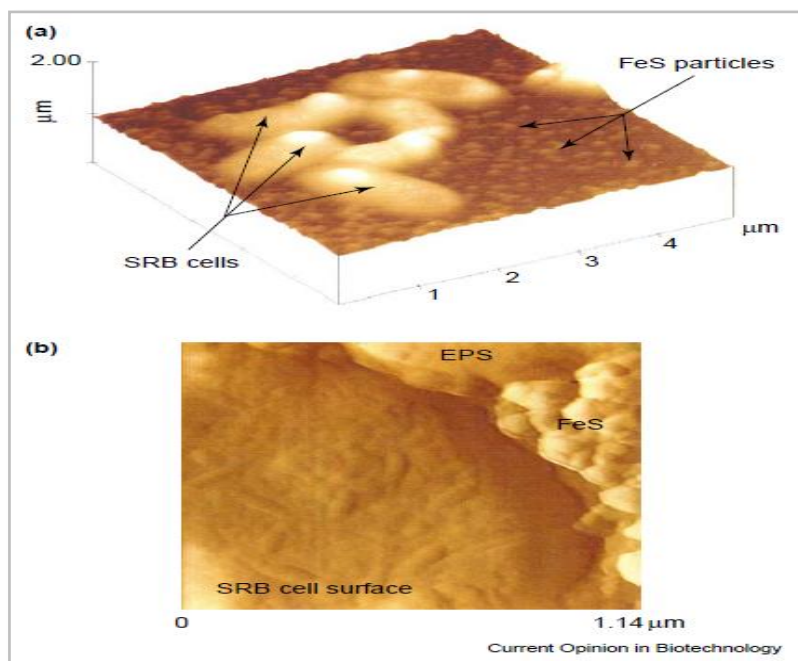
L'observation microscopique révèle que les biofilms sont le plus souvent hétérogènes et formés de micro-colonies séparées par des espaces qui sont soit non colonisés, soit recouverts de cellules éparses ou en tapis.

Un biofilm alimenté régulièrement en éléments nutritifs ne peut atteindre son état de semi équilibre qu'après une période de plusieurs mois. L'arrêt de l'augmentation de la population du biofilm ne correspond pas à un état d'équilibre, la synthèse d'exopolymères continue et l'état physiologique des bactéries évolue, (Cecilia and Medeiros, 2016).

### III.3 Les substances polymériques extracellulaires

Les substances polymériques extracellulaires (EPS) sont des biopolymères produites par divers microorganismes : archées, bactéries et eucaryotes. Elles sont les principaux constituants du biofilm et les substances fixatrices de bactéries (Figure III.3). Elles comprennent de macromolécules, telles que des protéines, des polysaccharides, des lipides,

des acides nucléides, avec une composition qui varie en fonction de la flore microbienne présente, dont les groupes fonctionnels (acide carboxylique et acide aminé) sont capables de lier des ions métalliques (Dajoux, 2006, Xu et *al.*, 2020). Le taux de production des EPS dépend du type d'organisme, des conditions en termes de nutriments, de l'âge du biofilm, et de l'environnement.



**Figure III. 3.** Micrographie à force atomique (acquise dans l'air) d'un biofilm vieux de 14 jours formé par le SRB *Desulfovibrio alaskensis* sur la surface de l'acier inoxydable AISI 316, (Beech and Sunner, 2004).

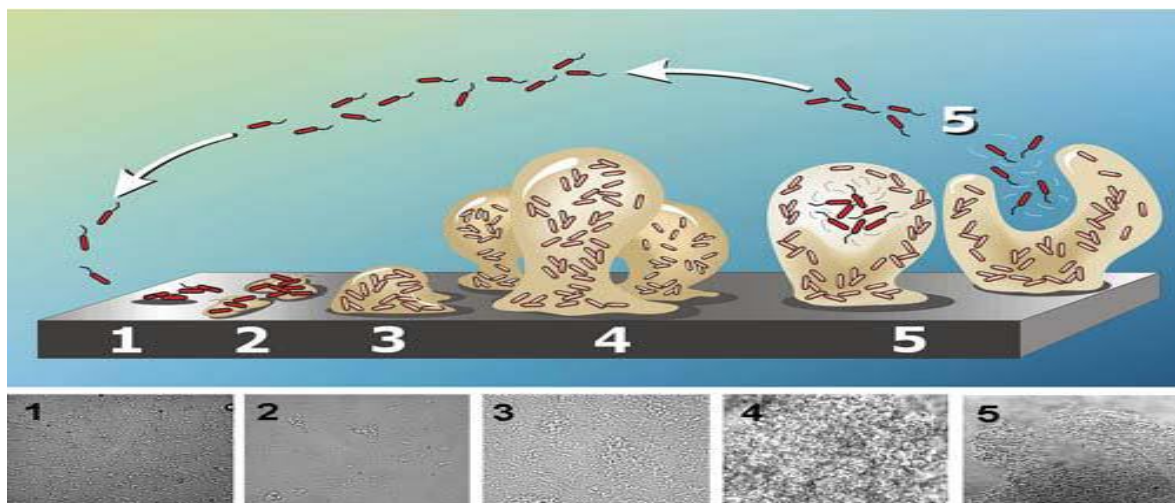
### III.4 Formation de biofilm .

Les biofilms bactériens peuvent être développés à la surface de tous types de matériaux même en présence de biocides, à la surface de lampes ultraviolettes et de différentes sources radioactives dans des conditions environnementales suivantes : une température qui varie de -12 à 115°C, un pH de 0 à 13, des pressions de 0,01 à 1400 bars et des milieux aqueux non saturés en sels, (Cote Coy, 2013). On distingue cinq étapes dans le mécanisme de formation des biofilms, (Figure III.4) :

Au début du développement du biofilm, un processus d'adhésion se met en place. Les microorganismes les plus petits, ou les fragments d'EPSs, provenant de l'étape de dispersion d'un biofilm antérieur, sont les premiers à se fixer sur le substrat. Les interactions principales entre microorganismes / substrat se produisent par des interactions de type Van der Waals. Ces réactions peuvent aussi être modifiées dans le cas d'une répulsion électrostatique. Si les

microorganismes arrivent à vaincre cette barrière et à renforcer leur interaction avec le substrat en utilisant des liaisons d'hydrogène, le processus d'adhésion est effectif. Dans ce processus, les caractéristiques intrinsèques de chaque substrat jouent un rôle important, ainsi la topographie a montré la préférence des bactéries à s'adhérer dans les creux ou dans les rugosités. Les microorganismes modifient leur métabolisme pour passer de l'état planctonique à l'état de biofilm. Ainsi, des analyses topographiques ont montré que l'utilisation des flagelles (des organelles avec une fonction locomotrice) n'est plus nécessaire. Leur énergie est dirigée vers la production d'EPS qui agissant comme une colle, qui facilitera l'adhésion d'autres microorganismes.

Après une croissance de la population bactérienne, le biofilm commence à former une configuration 3D. Des particules de surfactants aident à la formation des « canaux » où la circulation de l'eau permettra la diffusion des substrats. Après avoir atteint un état de maturité, le biofilm peut se rompre et des microorganismes ou des amas de microorganismes / EPS, se divisent et sont aptes à coloniser d'autres surfaces. De cette façon, le cycle de formation se répète. Suite au détachement, les microorganismes (ou colonies) sont dispersés à nouveau dans le milieu environnant, où ils peuvent coloniser d'autres portions de la surface, (Cecilia and Medeiros, 2016).



**Figure III.4.** Cinq stades du développement d'un biofilm de *Pseudomonas aeruginosa*, (Mehanna, 2009).

Le biofilm facilite la MIC en modifiant la chimie comme le pH, la pression, les niveaux d'oxygène et les nutriments à l'interface entre le métal et la solution en vrac. Cela entraîne des changements majeurs dans la concentration et le type d'ions, les potentiels redox, le pH et les

niveaux d'oxygène, entraînant une altération des propriétés actives ou passives du métal ainsi que des produits de corrosion formés, (Lin and Ballim, 2012).

### III.5 Microorganismes inducteurs de corrosion (MIC)

#### III.5.1 Les bactéries sulfurogènes

Les bactéries sulfurogènes sont les bactéries les plus agressifs vis-à-vis des matériaux. La corrosion induite par ce genre des bactéries se caractérise souvent par la formation des piqûres ouvertes remplies de produit de corrosion noire riches en sulfures de fer. Après élimination des produits de corrosion, le métal reprend un aspect brillant et se réoxyde rapidement à l'air. Les bactéries sulfurogènes utilisent les composés soufrés comme accepteurs d'électrons. Le sulfate est un ion communément répandu dans le milieu naturel, notamment dans l'eau de mer, (Marchal, 1999). Parmi les bactéries sulfurogène, on distingue Bactéries sulfato-réductrices (BSR), Bactéries Thiosulfato-Réductrices (BTR), Bactéries sulf-oxydantes (BSO), (Dorion and Hadjigeorgiou, 2020).

#### III.5.2 Cycle biologique du soufre.

Le soufre se trouve naturellement en grande quantité, lié à d'autres éléments sous forme de sulfures (exemple : la pyrite) et de sulfates (comme le gypse, qui est du sulfate de calcium). Il se trouve sous forme libre près des sources chaudes et dans des régions volcaniques. Les réservoirs de soufre mobile sont l'atmosphère, les lacs et les rivières, les sols et végétaux terrestres, les océans et leurs sédiments ainsi que la biosphère marine.

Le cycle du soufre est un cycle biologique majeur et complexe (Figure III.5). Dans la nature, les deux parties du cycle du soufre, aérobie et anaérobie, sont en général superposées et se complètent.

*En anaérobiose*, le cycle du soufre est entièrement microbien. Le sulfure provient de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices, de la réduction du soufre élémentaire par les bactéries sulf-o-réductrices, de la réduction des thiosulfates par les bactéries thiosulfato-réductrices et de la décomposition bactérienne des protéines soufrées. Le sulfure est par la suite oxydé par les bactéries phototrophes anoxygéniques qui l'utilisent comme donneur d'électrons pour leur photosynthèse.

*En aérobie*, le cycle n'est biologique qu'en partie et le sulfure peut être oxydé par les bactéries chimiolithotrophes aérobie, (Leite, 2013).

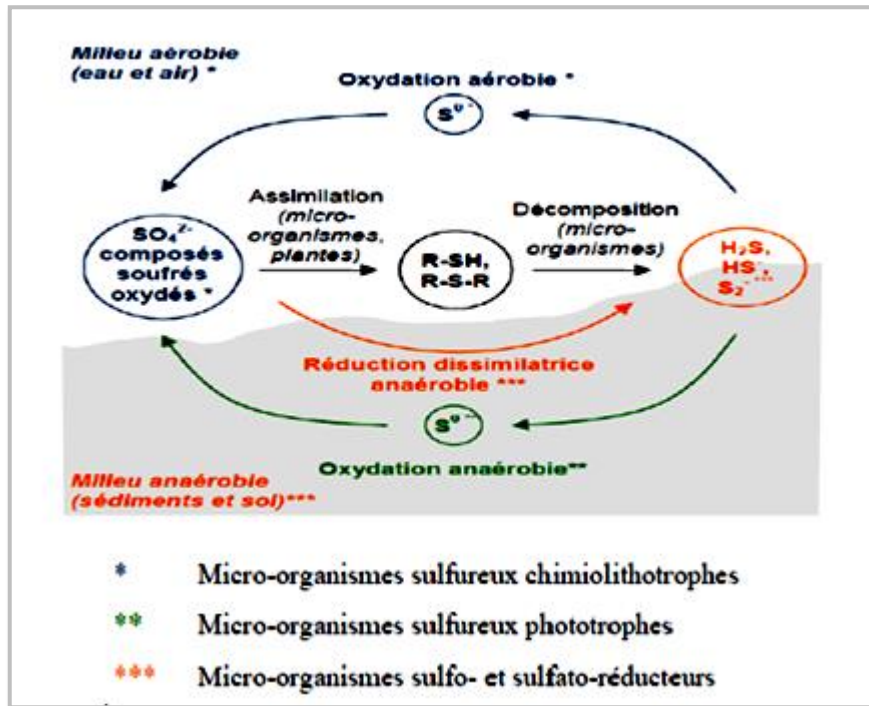


Figure III.5. : Cycle biologique de soufre, (Langumier, 2011).

### III.5.3 Bactéries sulfato-réductrices (BSR)

Dès les années 1920, des microbiologistes ont isolé, dans des environnements pétroliers, plusieurs dizaines de BSR associés au processus de biocorrosion sur les aciers au carbone et inoxydables, le cuivre et les alliages d'aluminium (réservoirs, pipelines, joints à brides).

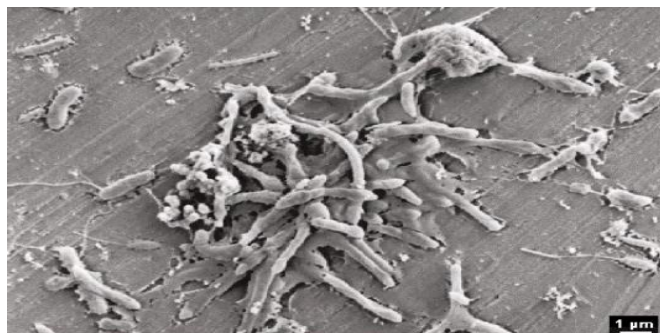
Ce sont très souvent des anaérobies strictes qui forment un groupe physiologiquement homogène mais phylogénétiquement hétérogènes, partagent la propriété biochimique de réduction dissimilatrice du sulfate ( $SO_4^{2-}$ ), (Tableau 3). En effet, leur métabolisme énergétique est assuré par la réaction d'oxydation d'un substrat généralement organique couplée à la réduction du sulfate, le sulfate jouant le rôle d'accepteur terminal d'électrons lors de la respiration anaérobie. Ils peuvent utiliser de nombreuses molécules organiques comme source de carbone et d'énergie (Langumier, 2011).

La plupart des BSR sont des Gram négatif mais le genre *Desulfotomaculum*, par exemple, qui peut former des endospores, est très différent des autres genres. Il est en fait voisin de *Clostridium*, ce qu'est confirmé par l'analyse de l'ARN-16S.

Les BSR qui réduisent le sulfate se répartissent en deux grands groupes :

– **Groupe I** : composé des BSR qui oxydent leur donneur d'électrons jusqu'à l'acétate ; lorsque l'oxydation à partir du lactate et de l'éthanol est incomplète, elle s'arrête au stade

acétate ou propionate. C'est le cas de *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfotomaculum nigrificans* ou *Desulfovibrio vulgaris* (Figure III.6), (Langumier, 2011 ; Marchal, 1999).



**Figure III.6.** Colonie de *Desulfovibrio vulgaris* sur acier inoxydable (Helie, 2000).

- **Groupe II** composé des BSR qui oxydent l'acétate et les acides gras en CO<sub>2</sub> ; pour lequel l'oxydation complète du substrat carboné aboutit à la formation de CO<sub>2</sub>. C'est le cas de *Desulfobacterium autotrophicum*, *Desulfomonas* ou *Desulfobacter*.

Pour ces deux groupes, le sulfate est réduit en sulfure. (Langumier, 2011 ; Marchal, 1999)

**Tableau III.1.** Genres bactériens sulfurogènes, (Marchal, 1999).

Genres	Caractères principaux
	<b>GROUPE 1 : Réducteurs de sulfate n'oxydant pas l'acétate</b>
<i>Desulfovibrio</i>	Bâtonnets incurvés non sporulés, flagelles polaires, Gram négatif
<i>Desulfomicrobium</i>	Bâtonnets mobiles non sporulés, gram négatif
<i>Desulfovtulus</i>	Vibrions mobiles, Gram négatif
<i>Desulfotomaculum</i>	Bâtonnet droits ou incurvés mobiles endosporulés
<i>Archaeoglobus</i>	Archaeon hyperthermophile
<i>Desulfobulbus</i>	Ovoïde, gram négatif
<i>Thermodesulfobacterium</i>	Bâtonnets courts, thermophiles
	<b>GROUPE 2 : Réducteurs de sulfate oxydant l'acétate</b>
<i>Desulfobacter</i>	Bâtonnets non sporulés
<i>Desulfobacterium</i>	Bâtonnet présentant des vésicules de gaz
<i>Desulfococcus</i>	Cellules sphériques non mobiles, gram négatif, utilisent les acides gras C <sub>1</sub> à C <sub>14</sub>
<i>Desulfonema</i>	Longs filaments mobiles, Gram négatif, non sporulés, utilisent les acides gras de C <sub>1</sub> à C <sub>12</sub>
<i>Desulfosarcina</i>	Cellules en amas, gram négatif, utilisent les acides gras de C <sub>1</sub> à C <sub>14</sub>
	Vibrions mobiles de Gram négatif

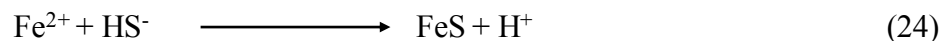
<i>Desulfoarculus</i>	<b>Réducteurs de soufre (voie dissimulatrice)</b> Bâtonnet Bâtonnet Bâtonnet
<i>Desulfuromonas</i>	
<i>Desulfurella</i>	
<i>Campylobacter</i>	

Les accepteurs d'électrons sont également nombreux pour les BSR, ils peuvent utiliser le sulfate, le thiosulfate, le sulfite, le soufre élémentaire mais aussi les nitrates et les nitrites. En plus de ces capacités métaboliques, certaines BSR sont aussi aptes à réaliser des fermentations (Marchal, 1999)

Le métabolisme des BSR conduit à la génération de sulfures selon la réaction suivante :



Au pH de l'eau de mer, l'espèce  $\text{HS}^-$  prédomine et ces ions sulfures précipitent avec les ions ferreux en sulfures de fer selon la réaction suivante (Langumier, 2011) :



On distingue la MIC chimique (MICC) et CIM électrique (MICE), deux processus probables entraînent la corrosion du fer dans les environnements anoxiques contenant du sulfate (Figures III.7et III.8).

**La MIC chimique** (MICC) du fer par le sulfure d'hydrogène provenant de la réduction du sulfate microbien se produit avec des substrats organiques « naturels » par contre au **MIC électrique** (MICE), les SRB corrodent le fer en utilisant directement le métal. Cela se produit toujours par absorption directe d'électrons et chez un nombre limité des souches de BSR récemment découvertes, (Telegdi et al. 2018).

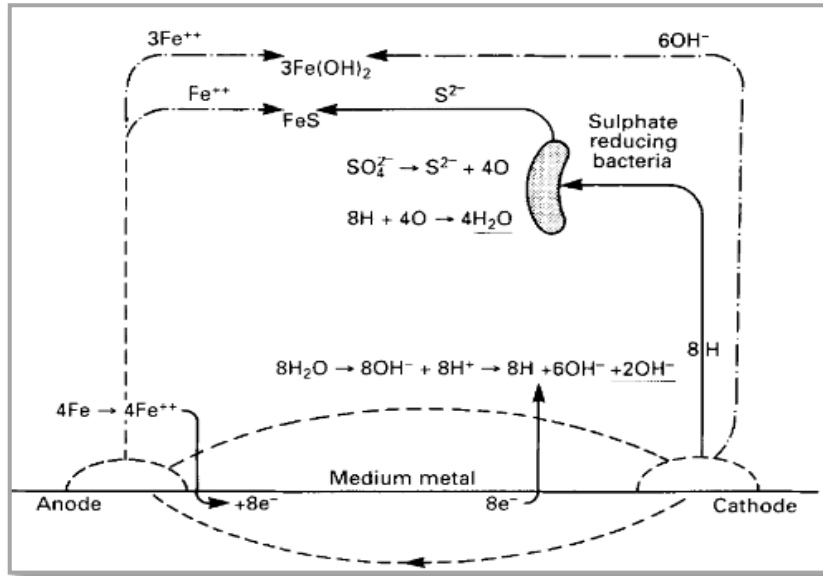


Figure III.7. Influence des BSR sur la corrosion du fer (Watkins,1994).

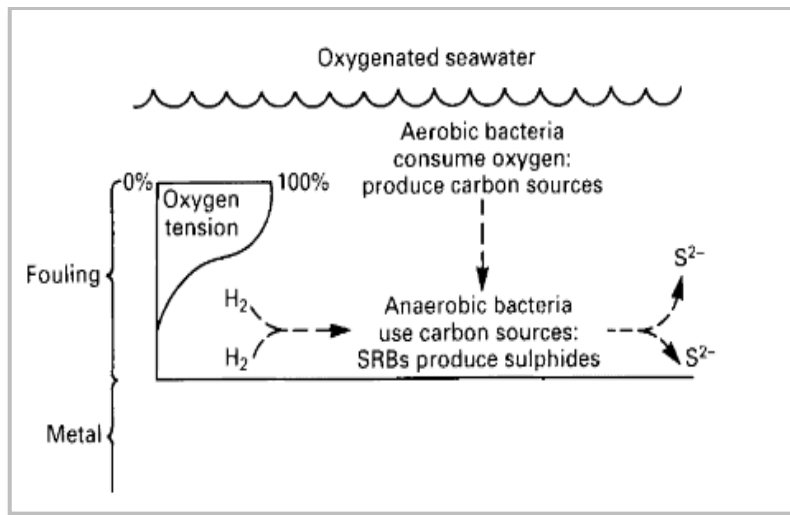
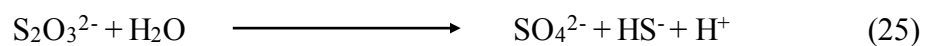


Figure III.8. Les variations à travers le biofilm (Watkins, 1994).

**III.5.4 Bactérie thiosulfato-réductrices (BTR)**

Thiosulfato-réduction est un processus biologique significativement important dans les environnements sédimentaires anoxique, et qui se déroule en l'absence de l'activité des microorganismes sulfato-réducteurs.

Le rôle du thiosulfate pour les BTR s'apparente à celui du sulfate pour les BSR. La réduction du thiosulfate suit la réaction suivante :



Dans les zones anoxiques, l'oxydation complète du thiosulfate diminue pendant que la réduction du thiosulfate augmente avec la profondeur des sédiments.

Dans les zones oxiqes, le thiosulfate peut être oxydé par des espèces chimiolithotrophe (tel que *Thiobacillus*) en acide sulfurique

On trouve des BTR qui appartiennent au :

- Genre *Clostridium*
- Genre *Thermoanaerobacter*, *Thermoanaerobacterium*, *Thermoterrabacterium*, *Moorella* ,et *Fervidobacterium* .
- Microorganismes d'*Archea* qui réduisent le thiosulfate comme le genre *Thermoproteus* , *Pyrobaculum* et *Pyrodictium*

Les microorganismes BTR ont été isolés de différents biotopes tel que gisement pétrolière, de sédiments, de digesteurs, de sources terrestres chauds, (Langumier, 2011).

### III.5.5 Bactéries sulfo-oxydantes (BSO)

Les microorganismes sulfo-oxydants comprennent des bactéries chimiolithotrophes qui se trouvent en milieu aérobie et des bactéries photosynthétiques qui sont capables d'oxyder les composés soufrés en milieu anaérobie. Ces deux types de bactériens sont capables d'assimiler le carbone du CO<sub>2</sub>, tout en oxydant des composés minéraux tels que les sulfures, le soufre élémentaire, le thiosulfate ou le sulfite, afin de générer de l'énergie.

*Parmi les bactéries photosynthétiques on distingue :*

- Les Chlorobiales : sont des bactéries vertes (*Chlorobium*, *Prosthecochloris*), oxydent le soufre et le sulfure et accumulent du soufre élémentaire à l'extérieur de la cellule.
- Les bactéries pourpres peuvent oxyder le soufre et le sulfure jusqu'au stade sulfate, les composés soufrés intermédiaires ainsi formés s'accumulent au sein de la cellule
- Les bactéries phototrophes sulfureuses pourpres peuvent également se développer à l'obscurité ou en micro-aérophilie et sont sensibles à des concentrations en sulfure supérieures à 4 mM.
- Les bactéries phototrophes sulfureuses vertes colonisent les habitats très riches en sulfure
- Bactéries vertes non-sulfureuses, appartenant au phylum des *Chloroflexi*

La plupart des BSO connues sont mésophiles et peuvent vivre à des pH allant de 1 à 9. Cependant certaines espèces sont thermophiles modérées ou extrêmes, (Langumier, 2011). Les BSO provoquent également la biodétérioration des égouts en béton, qui se produit lorsque

les microorganismes vivant dans le biofilm formé sur les sections non submergées du béton excrètent de l'acide sulfurique, qui est nocif pour le béton, (Telegdi et *al.*, 2017).

### III.5.6 Méthanogènes.

Les bactéries méthanogènes sont anaérobies strictes et donc bloquées dès que quelques fractions de ppm d'O<sub>2</sub> dissous sont présentes. Elles sont caractérisées par la présence de coenzymes ou de facteurs très spécifiques tel le facteur F420 dont les propriétés de fluorescence permettent leur mise en évidence sous microscope avec lampe UV. En plus les bactéries méthanogènes du réservoir d'huile métabolisent l'H<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub>, l'acétate, les méthylamines ...etc. avec production de méthane, ([B], 2019).

Les principaux genres sont cités dans la Tableau III.2 :

**Tableau III.2.** Genres de bactéries méthanogènes, (Piemont, 2019).

Genre	Substrat
<i>Methanobacterium</i>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>
<i>Methanobrevibacter</i>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>
<i>Methaanococcus</i>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>
<i>Methanosarcina</i>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> / acétate
<i>Methanotherix</i>	Acétate

### III.5.7 Bactéries ferri-réductrices (BFR)

Sont des communautés bactériennes aéro-anaérobies facultatives ou anaérobies strictes, utilisent le Fe (III) comme accepteur d'électrons pour leur respiration. Les donneurs d'électrons sont nombreux tels que les produits de fermentation (hydrogène, acétate, lactate, alcools...), les acides organiques, les acides gras à longue chaîne ou encore les composés aromatiques (Langumier, 2011).

Parmi ces bactéries deux genres sont des modèles d'étude privilégiée puisque leur culture est possible en aérobie et elles sont peu exigeantes, les fortes densités bactériennes et leur capacité à réduire le Fe(III).

- **Le genre *Geobacter*** (famille des *Geobacteraceae*) semble être plus abondant dans les environnements sédimentaires où ils ont la capacité d'oxyder l'acétate en CO<sub>2</sub>.

- Le genre *Shewanella* : sont des bactéries moins répandues dans l'environnement sédimentaire, des bactéries à coloration de Gram négative, aéro-anaérobie facultatives, non sporulantes, mobiles et mesurant entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  de long et 0,4 et 0,7  $\mu\text{m}$  de diamètre obtenues sa forme solide (Figure 17), le Fe(III) ne peut diffuser dans la bactérie pour y être réduit. Plusieurs mécanismes permettant le transfert d'électrons vers l'oxyde de Fe(III), (Figure 18) :
  - (i) Directement par les cytochromes de type c de la membrane externe.
  - (ii) Indirectement via des navettes à électrons ou sidérophores ou à distance, par nanowires qui peuvent permettre l'accessibilité à distance des bactéries au substrat solide en facilitant le transfert d'électrons au travers du biofilm par les cellules immobilisées.
  - (iii) Indirectement via la solubilisation du Fe (III) par des chélateurs organiques (e.g. l'EDTA, acide éthylène diamine tétra-acétique, ou le NTA, acide nitrilotriacétique), (Baptiste, 2015).

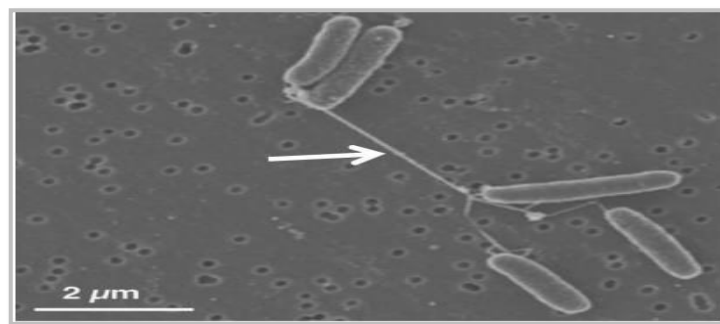


Figure III.9. Nanowires de *Shewanella odeinensis* MRI (flèche), (Baptiste, 2015).

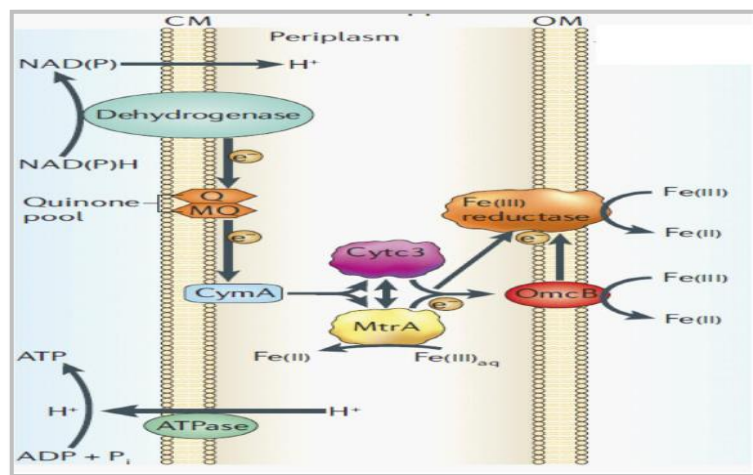


Figure III.10. Chaîne respiratoire de *Shewanella* pour la respiration du Fe(III), (Baptiste, 2015).\* CM : membrane cytoplasmique ; OM : membrane externe ; CymA : cytochrome c tétramérique de la membrane cytoplasmique ; Cytc3 : cytochrome c périplasmique ; MtrA : cytochrome c périplasmique décahémiq ; OmcB : cytochromes B de la membrane externe ; Q/MQ : quinone et e<sup>-</sup> : électron.

La Figure III.10 illustre la chaîne respiratoire de *Shewanella* pour la respiration du Fe(III). L'enzyme fer-réductase est supposée contenir deux types de cytochromes *c* extra-membranaire, OmcB et l'OmcA qui permettent à travers un système complexe de réseau des protéines de transporter les électrons à partir de la membrane cytoplasmique vers l'espace périplasmique, puis à travers la membrane externe vers la surface extérieure de la cellule où l'enzyme fer réductase catalyse le transfert d'électrons directement à la surface d'un minéral de fer III, (Leite, 2013).

### III.5.8 Bactéries Ferro-Oxydantes (BFO).

L'oxydation chimique du fer ferreux aqueux dépend du pH et de la concentration en oxygène : le taux d'oxydation augmente lorsque le pH et la concentration en oxygène augmentent. A un pH acide (pH < 4), l'oxydation chimique du fer ferreux n'est plus significative et il est alors oxydé en fer ferrique par les BFO acidophiles pour obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance. Elles utilisent pour la plupart le CO<sub>2</sub> comme source de carbone. Ce processus conduit à la précipitation d'oxydes de fer (FeOOH et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les BFO acidophiles sont les plus étudiées, elles sont capables d'utiliser le Fe(II) comme donneur d'électron et l'oxygène O<sub>2</sub> en tant qu'accepteur. Elles sont présentes dans des environnements variés, elles vivent à un pH inférieur à 1 jusqu'à un pH proche de 5,5 et à des températures pouvant dépasser 65°C. Les plus connues BFO appartiennent majoritairement aux genres *Acidithiobacillus* (*Thiooxidans* et *Ferroxidans*), *Acidiphilium* et *Leptospirillum*.

Lors des phénomènes de biocorrosion, ce processus entre en jeu en induisant des colmatages ou une diminution de la perméabilité par la production d'hydroxydes ferriques difficilement solubles

Dans les environnements aqueux à pH neutre (pH 6 à 8), en présence d'une faible concentration d'oxygène (< 2 mg. L<sup>-1</sup>), le taux d'oxydation chimique diminue et les BFO neutrophiles sont capables d'utiliser le fer ferreux comme source d'énergie. On les retrouve dans des environnements variés comme les eaux usées, les racines de plantes, les stalactites ou encore les sources hydrothermales mais en saturé en oxygène (8 mg. L<sup>-1</sup>), l'oxydation chimique du fer est rapide et les populations bactériennes ne représentent pas une part significative de l'oxydation, (Leite, 2013).

### III.5.9 Bactéries productrices de boue extracellulaire.

Ce genre de bactérie est trouvé en présence ou à l'absence d'oxygène, elle produit divers tapis extracellulaires de boue d'haute densité, couvrant des surfaces partiellement ou totalement solides, elles se développent de manière irrégulière sur la surface du métal. La boue formée empêche la diffusion d'oxygène créant des cellules de concentration d'oxygène. Leurs effets défavorables sont la protection des anaérobies (SRB) et des aérobies (bactéries oxydantes de fer ou manganèse ou soufre), élimination des ions métalliques dérivés de la surface du métal, et un colmatage massif des pores à l'intérieur des pipelines. On trouve certaines bactéries regroupées et connus sous le nom des bactéries formant des boues inclus *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Arcobacter* et *Bacillus* (Telegdi et al., 2017).

### III.5.10 Bactéries productrices d'acide (BPA) .

Ce sont des bactéries qui peuvent libérer des métabolites agressives, plus corrosives comme des acides organiques (par exemple l'acide acétique, succinique, butyrique) et des acides inorganiques comme l'acide sulfurique ainsi que des nutriments pour d'autres espèces (exemple: l'acide gras utilisé par BSR). Les BPA sont la cause majeure de corrosion en raison de leurs activités fermentaires qui baissent le pH local dans les biofilms comme les bactéries *Thiobacillus*, *Thiothrix* et *Beggiatoa spp* productrices des acides inorganiques tels que : l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , l'acide nitrique  $HNO_3$ , l'acide sulfureux  $H_2SO_3$ , l'acide nitreux  $HNO_2$  et l'acide carbonique  $H_2CO_3$  (Telegdi et al., 2017).

## III.6 Les mécanismes de biocorrosion due à l'action des bactéries sulfurogène

Le mécanisme le plus connu pour expliquer la corrosion anaérobie impliquant les Bactéries sulfurogènes (BSR et BTR) est la précipitation du sulfure de fer (FeS), qui catalyse ensuite la réduction du proton en hydrogène moléculaire créant des zones cathodiques à côté de zones anodiques composées de fer (Fe) conduisant à une pile galvanique qui provoque la formation de piqûres à la surface du métal, (Mehanna, 2009).

Différents mécanismes sont proposés : Dépolarisation cathodique par hydrogénase ou par sulfure d'hydrogène et Dépolarisation anodique

### III.6.1 La dépolarisation cathodique par hydrogénase

Le mécanisme le plus ancien qui a été proposé pour expliquer la corrosion induite par les BSR est celui de la dépolarisation cathodique. La base de cette théorie a été initialement formulée en 1934 par von Wolzogen Kühr et van der waals. Qui ont identifié BSR comme la



**Tableau III.3.** Formes cristallines de sulfure de fer, (Marchal, 1999).

Noms	Formules	Structures
Mackinawite	FeS <sub>(1-x)</sub>	Tétragonal
FeS cubique	FeS	Cubique
Troilite	FeS	Hexagonal
Pyrrhotite	Fe <sub>(1-x)</sub> S	Hexagonal /monoclinique
Greigite	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Cubique
Smythite	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Hexagonal
Sulfure ferrique	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
Marcasite	FeS <sub>2</sub>	Orthorhombique
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	Cubique

### III.6.3 Mécanisme de King et Miller.

La théorie du mécanisme proposée par King et Miller en 1971 indique que le sulfure de fer peut réagir avec l'hydrogène cathodique c'est-à-dire que la dépolarisation est causée par le sulfure de fer plutôt que des BSR. L'hydrogène serait adsorbé sur le FeS plutôt que sur le Fe, et les électrons transférés sur le FeS dépolariseraient l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire, permettant au BSR de l'utiliser via l'hydrogénase.

Dans ce mécanisme, la réaction électrochimique est la réaction principale qui fonctionne à proportion égale pour le Fe et le FeS, et le rôle du SRB était principalement de permettre la régénération du FeS, plutôt que la réaction cathodique elle-même, (Enning and Garrelfs, 2014).

### III.6.4 Dépolarisation anodique.

Les sulfures produits par des BSR ont une influence sur l'anode que sur la cathode, au cours du processus de corrosion, lorsqu'ils peuvent catalyser les réactions anodiques par sulfuration d'anode. La libérations des ions sulfures S<sup>2-</sup> par les BSR favorise La dissociation du métal et fait précipiter les ions Fe<sup>2+</sup> pour former des zones de sulfure de fer, (Dupont, 2005). Les réactions de ce mécanisme sont résumées comme suit, (Telegdi et *al.*, 2017) :

Anodic reaction	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^{-}$
Water dissociation	$8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^{+} + 8\text{OH}^{-}$
Cathodic reaction	$8\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{H}_2$
Anodic depolarization	$3\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^{-} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_2$
Hydrogen oxidation	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$
Dissociation of hydrogen sulfide	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{H}^{+}$
Anodic depolarization	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$
The overall reaction	$4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^{-}$

La vitesse de la réaction anodique est limitée par la présence des ions ferreux (ou ferrique) et accélérée par les ions sulfures, (Mehanna, 2009).

### III.6.5 AUTRES MECANISMES :

- **L'action du biofilm :**

Le biofilm est un élément clé de biocorrosion et par leur déposition sur l'interface entre le milieu marin et le métal (par exemple : l'acier), il modifie les conditions à la surface. Les bactéries aérobies du biofilm consomment l'oxygène provoquant un gradient d'oxygène, ce gradient va favoriser les phénomènes de corrosion par aération différentielle. En addition de l'impact de l'hétérogénéité de biofilm (des zones denses en bactérie et d'autres sont pauvres) créant des différences électrochimiques à la surface du métal c'est-à-dire des effets de pile galvanique entre des zones anodiques où la corrosion va s'accélérer et des zones cathodiques où la corrosion va être ralenti. Donc l'effet négatif du biofilm est souvent lié au métabolisme des populations bactériennes qui s'y sont développées, (Langumier, 2011).

- **Production de phosphine corrosive :**

Plusieurs auteurs attribuent un rôle significatif aux phosphates et leurs dérivés dans le processus de biocorrosion comme Iverson (1984) qui montre que les BSR peuvent libérer la phosphine  $\text{PH}_3$  produit à partir des phosphate  $\text{PO}_4$ , ensuite la phosphine va réagir avec les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pour former des phosphures de fer ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ). Les sulfures de fer forment un dépôt protecteur mais lorsque ce dépôt est imparfait, il laisse aux phosphures de fer la possibilité de se former et de stimuler la corrosion, (Langumier, 2011; Mehanna, 2009).

- **Corrosion sous contrainte « stress corrosion cracking (SCC)» :**

Ce type de corrosion est dû à des contraintes dont le matériau en présence d'un milieu corrosif « stress corrosion », le « cracking » s'initie généralement au niveau des piqûres. La présence d'une activité microbienne peut augmenter drastiquement la corrosivité du milieu et par suite jouer un rôle dans la propagation de la corrosion par SCC. Au cours de la corrosion de l'acier au carbone, dans un milieu contenant des chlorures, des sulfates et des BSR, les deux atomes d'hydrogène générés par la réaction de réduction de l'eau ou des protons ne peuvent se recombinaison pour donner du dihydrogène gazeux. En effet, les ions sulfures, issus du métabolisme des BSR, réduisent la vitesse de recombinaison des deux atomes d'hydrogène en milieu chloruré. Ces atomes d'hydrogène se diffusent alors à l'intérieur de l'acier et s'accumulent dans les imperfections structurales du cristal pour former du dihydrogène gazeux. Ces molécules gazeuses sont trop volumineuses pour pouvoir diffuser à l'extérieur du métal, ce qui augmente les pressions à l'intérieur du métal (pressions très élevées de l'ordre de  $10^4$  atm) et endommage l'acier, (Mehanna, 2009).

- **Réduction cathodique biocatalytique des sulfates.**

Cette théorie affirme que l'existence de biofilm du BSR sur une surface d'acier nécessite l'énergie pour assurer leur croissance et leur maintenance. Mais quand il y'a un manque de donneurs d'électrons (par exemple un manque de carbone organique dû à une limitation de la diffusion) les cellules sessiles au bas d'un biofilm BSR utilisent un autre donneur d'électrons qu'est le fer élémentaire pour l'oxydation de sulfate, et la production de l'énergie.

Dans la réaction anodique, le fer est oxydé et les électrons sont libérés et utilisés après pour la réaction cathodique " réduction du sulfate", (Enning and Garrelfs, 2014).

Anode	$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$ (iron dissolution)
Cathode	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (BCSR)

- **La modification d'inhibiteurs ou de revêtements protecteurs :**

Certaines bactéries peuvent utiliser ces produits dans leur métabolisme, et ainsi les détruire. C'est par exemple, le cas de celles qui transforment les nitrates (*inhibiteurs de corrosion*) en nitrites ou ammoniacque, (Helie, 2000).

## **Partie 2: Matériels et Méthodes**

---

## **IV. 1. Introduction**

L'étude et l'évaluation périodique de la contamination des effluents des champs pétroliers par les bactéries de la corrosion doivent être faite obligatoirement, afin d'assurer une longue durée de vie des équipements et des installations et pour éviter le remplacement d'un équipement corrodé, les arrêts de production, les dommages environnementaux, les risques concernant la santé et la sécurité.

L'évaluation de la contamination des effluents par les bactéries de la corrosion permet de réaliser des mesures en temps réel et en continu afin de prévenir la corrosion sans surdosage ou sous-dosage des inhibiteurs de corrosion.

## **IV. 2. Prélèvement d'échantillons (effluents des champs pétroliers)**

Les eaux usées huileuses (effluents) ont été collectées dans un réservoir flottant amarré dans le port industriel de l'Algérie. Ces eaux usées seront initialement collectées dans un jerrycan (30 L), bien mélangées, puis subdivisées en bouteilles Schott et expédiées au laboratoire. Une bouteille de 1 litre Schott contenant les eaux usées a été stockée à 4 ° C à l'arrivée (<48 h) avant la construction expérimentale d'incubation. Les eaux usées ont été utilisées directement comme source de milieu et d'inoculum pour évaluer la stabilité biologique des carburants et l'impact potentiel sur la corrosion de l'acier au carbone (Liang et *al.*, 2017).

## **IV. 3. Incubations**

Les eaux usées huileuses ont été distribuées dans des flacons de sérum stériles de 70 ml. L'oxygène a été retiré des échantillons d'eaux usées par un barbotage avec un gaz inerte l'azote N<sub>2</sub>. Un coupon en acier au carbone a été suspendu dans les incubations avec un fil de quartz. La concentration initiale de sulfate dans la phase aqueuse a été ajustée à 10 mM par l'amendement d'une solution mère stérile anoxique. Des incubations de témoins négatifs stériles ont été préparées avec des eaux usées huileuses autoclavées. Les bouteilles d'incubation ont été fermées avec des bouchons en caoutchouc butyle noir et fixées avec des sertissages en aluminium. L'espace de tête initial était constitué d'environnements chargés de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> sans O<sub>2</sub> (Liang et Suffita, 2015).

#### IV. 4. Évaluation de la corrosion

Les coupons en acier au carbone (C1080) ont un diamètre, 9,53 mm. Les fosses de corrosion ont été identifiées comme des dommages en profondeur d'au moins 50  $\mu\text{m}$  sous le plan moyen et d'un diamètre  $\geq 25 \mu\text{m}$ .

#### IV. 5. Caractérisation physico-chimique des effluents

Les principaux paramètres physico-chimiques caractéristiques de ces eaux sont déterminés par les méthodes standards d'analyse.

Paramètres mesures	Appareils/méthodes utilisés
pH	pH-mètre
La conductivité	Conductimètre
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et Cl <sup>-</sup>	Chromatographie ionique
Fe <sup>2+</sup>	Dosage de la ferrozine
les sulfures	Méthode au bleu de méthylène

#### IV. 6. Inhibition de la corrosion

La lutte contre la corrosion, l'entartrage et les développements microbiologiques est associée aux traitements d'eau dans les circuits industriels par des inhibiteurs de la corrosion.

Dans ce présent travail, l'effet des différentes concentrations de chaque type de biocide, ont été étudiés. Toutes les expériences ont été réalisées dans des flacons de 100 mL contenant 70 mL de milieu de culture de Baar et inoculés avec la culture mixte de SRB (10% v / v).

Dans un premier temps, une expérience de surveillance a été menée pour examiner la croissance microbienne sur 35 jours dans le milieu de culture (tests de contrôle) et fixer la durée des tests ultérieurs avec les biocides (tests de biocides). Avant inoculation, une solution de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,50 g / L, préalablement filtrée à travers une membrane Millipore (taille des pores = 0,45  $\mu\text{m}$ ), a été ajouté au milieu de culture afin de fournir une source de fer.

Les expériences avec les biocides ont été menées en utilisant la même procédure décrite ci-dessus. Le biocide a été ajouté au milieu de culture avant l'inoculation. De l'azote gazeux a été utilisé pour purger le milieu et éliminer l'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) au moment exact où les échantillons étaient immergés dans les bouteilles. Après la préparation du système, les bouteilles ont été incubées à 30 ° C pendant la période d'incubation. Sur la base de

l'expérience témoin, les tests biocides ont été réalisés pendant 7 jours. La quantification cellulaire a été réalisée en utilisant la méthode du nombre le plus probable (NPP), (Santos da Silvaa *et al.*, (2019).

# Partie 3: Discussion

---

## V.1. Introduction

Vu la pandémie du COVID-19, nous n'avons pas pu réaliser des travaux pratiques sur des échantillons corrodés et sur des eaux résiduaires pris des champs pétroliers pour l'évaluation de la contamination des effluents et pour l'étude de l'inhibition de l'activité bactérienne au niveau de ces derniers. Ce chapitre concernera donc la discussion des résultats rapportés dans la littérature par des auteurs qui travaillent sur ce domaine d'étude.

## V.2. Évaluation de la corrosion

La biocorrosion de l'acier au carbone dans des conditions anaérobies est liée à une microflore autochtone complexe. Une étude récente (Lyles et *al.*, 2014) a démontré que les souches bactériennes *Syntrophus aciditrophicus* et *Desulfovibrio sp.* G11 induisent une corrosion plus prononcée de l'acier au carbone que celle en coculture syntrophe avec la souche *Methanospirillum hungatei JF-1*.

Lorsque le sulfate est disponible comme accepteur d'électrons terminal majeur, le taux d'élimination du sulfate dans les incubations d'eaux usées est trop élevé (Liang et *al.*, 2017).

## V.3. Les inhibiteurs de la corrosion

Les micro-organismes sont capables de modifier les conditions électrochimiques à l'interface métal / solution par formation de biofilm. La présence de biofilms facilite généralement l'initiation d'une corrosion localisée mais cet effet peut être inversé par l'inhibition de la corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui, ajoutés à l'eau ou tout autre fluide de process, réduisent la vitesse de corrosion. Ils sont classés habituellement en : inhibiteurs anodiques, cathodiques, organiques « Filmants » et absorbeurs d'oxygène, suivant leur mode d'action. L'efficacité de la plupart des inhibiteurs de corrosion est considérablement influencée par les caractéristiques chimiques de l'eau et les conditions physiques comme la température et la vitesse d'écoulement (Videla, 2011).

Une nouvelle souche antagoniste autochtone dénommée B21 *Bacillus sp.* (EMBL, FR671419) a été isolée par Gana, M. L. (2011a), à partir d'une eau de gisement du champ pétrolier d'In-amenas. L'effet inhibiteur de la souche B21 contre la corrosion au sein de l'industrie pétrolière causé par les BSR et BTR a été comparé avec succès à celui d'un

inhibiteur chimique (biocide à base de THPS). Gana, M. L. (2011b), a démontré également le caractère inhibiteur exercé par deux souches de référence appartenant au genre *Bacillus* sur les bactéries sulfatoréductrices (BSR) et les bactéries thiosulfatoréductrices (BTR).

Des biocides naturels ont été utilisés par plusieurs auteurs. Santos da Silva *et al.*, (2019) ont utilisés l'huile d'ail *Alhonat Nativa*, un biocide naturel prometteur, qui peut remplacer des produits commerciaux plus toxiques. Djouahra-Fahem *et al.*, (2019) ont évalué l'effet de l'extrait méthanolique obtenu à partir de *Daphné gnidium* contre la biocorrosion de l'acier au carbone API5LX60 causée par les bactéries sulfato-réductrices (SRB) présentes dans un échantillon d'eau obtenu à partir d'un séparateur de champ pétroliers algérien. Un effet positif de l'extrait méthanolique de *D. gnidium* comme inhibiteur de corrosion a été obtenu.

Agarryen *et al.* (2019) ont également étudié l'inhibition de la biocorrosion de l'acier doux en l'absence et en présence de biocides verts l'extrait de peau de papaye de *Carica*, l'extrait de peau de *Musa paradisiaca* et l'extrait de feuille de *Moringa oleifera*. Chacun de ces extraits fonctionnait comme des inhibiteurs « biocides verts » dans l'environnement pétrole, l'efficacité d'inhibition de la biocorrosion de chaque extrait augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et du temps d'exposition.

# Conclusion

---

La biocorrosion est un mécanisme assez complexe et dépendant de plusieurs facteurs tels que la disponibilité des nutriments, les interactions microbiologiques, la composition en substances polymériques extracellulaires (EPS).

Elle peut se produire sur des périodes de temps plus longues dues au changement des conditions environnementales ou des conditions du métabolisme bactérien.

Les bactéries peuvent se développer au niveau des installations métalliques, comme elles peuvent aussi contaminer les effluents des champs pétroliers (de production, de transport ou de raffinage de pétrole).

Ces effluents sont confrontés à la corrosion à cause de leur composition en métaux, en matières minérales et organique et d'autres éléments favorables à la formation de biofilm qui entraîne après le déclenchement de corrosion.

Les eaux résiduaires de l'industrie pétrolière influencent négativement sur l'environnement vu la toxicité des éléments hydrocarbures qu'elles contiennent donc elle nécessite des traitements avant de leur réutilisation ou leur rejet.

L'épuration de ces eaux passe premièrement par un prétraitement comprend des procédés comme le dégrillage, dessablage, déshuilage et dégraissage suivis des traitements physico-chimiques puis des traitements biologiques par boues activées ou un procédé de BRM (bioréacteur à membrane).

## BIBLIOGRAPHIE

- Agarry, S. E., Oghenejoboh, K. M., Aworanti, O. A., Arinkoola, A. O. (2019), "Biocorrosion inhibition of mild steel in crude oil-water environment using extracts of *Musa paradisiaca* peels, *Moringa oleifera* leaves, and *Carica papaya* peels as biocidal-green inhibitors: kinetics and adsorption studies", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 206, - Issue 1.
- Al-Attar, A., Alomair, O., (2005), "Evaluation of upstream petroleum agreements, exploration and production costs". *OPEC Energy Review*, Vol. 29: 4, pp. 243-266.
- Aliouat, M., Rouissat, M., (2015). " Etude de la corrosion bactérienne des aciers API – 5L grade B pour pipelines Utilisés dans le transport d'eau ", Mémoire en Science et Génie des Matériaux, Ecole nationale supérieure des mines et métallurgie Annaba.
- Amara Zenati, A., (2014), Étude du comportement des aciers API 5L X60 sollicités par contraintes mécaniques et milieu de sol Algérien Simulé, Thèse de doctorat : *Génie Mécanique*. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen
- Baptiste, M.,(2015), "Influence de l'activité bactérienne ferro-oxydante et ferriréductrice sur les propriétés minéralogiques et micromécaniques du minerai de fer dans le contexte des mines abandonnées de Lorraine", Thèse de doctorat : Mécanique - Génie Civil, Université de Lorraine.
- Beech, I., Sunner, J., (2004), " Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals". *Current Opinion in Biotechnology*, vol.15: 6, p181–187.
- Belleneger, F., (2002), " Etude et contrôle de la corrosion feuilletant des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement », thèse de doctorat : microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux, école doctorale de matériaux de Lyon.
- Boumersbach, P., Dumont, C., Millet, J. P., (2005 ), "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada).
- Brinis, N., (2009), "Application polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier ,synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants", Mémoire de magister en génie procédés option génie chimique ,université A. Mira-Bejaia-Algérie.
- Cecilia, A., Pinho Medeiros, A., (2016) ,"Etude expérimentale de la formation des biofilms sous conditions hydrodynamiques contrôlées", Thèse de doctorat : mécanique des fluides, Energétique, Procédés. Université grenoble alpes cote
- Coy, C., (2013), "biocorrosion de l'acier au carbone dans les systèmes d'injection de l'eau dans l'industrie du pétrole et du gaz nouveaux modèles expérimentaux issues du terrain", Thèse de doctorat : génie de procédés et de l'environnement, Université de Toulouse.
- Dajoux, M. E., (2006), "Corrosion des aciers faiblement alliés en eau de mer naturelle ,Influence des éléments d'alliage et des bactéries», Thèse de doctorat : Chimie des Matériaux, Université DE CAEN.
- Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A.W., Abdul Aziz A.R. (2011), "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 89, pp. 95–105.

- Djouahra-Fahem, D., Angar, Y., Gana, L. M., Khoukhi, F. & Kebbouche-Gana, S. (2019), "A Comprehensive Study on Crude Methanolic Extract of *Daphne gnidium* L. as Effective Corrosion Inhibitors of Mild Steel Induced by SRB Consortium", *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, Vol.5, N: 18.
- Dorion, J-F., Hadjigeorgiou, J. (2020). "Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) of Ground Support", *Geotechnical and Geological Engineering*, Vol. 38, pp. 375–387.
- Dupont, M. I.,(2005),"De microbiologie dans la compréhension des phénomènes de corrosion microbienne", Mémoire d'habilitation à diriger des recherches : science de matière du rayonnement et de l'environnement, Université des sciences et technologies de Lille.
- Dutkiewicz, A., Rasmussen, B., Buick, R. (1998), "Oil preserved in fluid inclusions in Archaean sandstones". *Nature*, Vol.395, pp. 885-888.
- Edward, C., Graham C.,(2008), " Microbial contamination and associated corrosion in fuels, during storage, distribution and USE". *Advanced Materials Research*, Vol.38:11, p 257-268.
- Enning,D., Garrelfs.J.,(2014),"Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem". *Applied and Environmental Microbiology*, vol .80: 10, p.1226–1236.
- Feugeas, F., Magnin, J., Cornet,A., Rameau, J.,(1997), " Corrosion influencée par les micro-organismes : influence du biofilm sur la corrosion des aciers, techniques et résultats recents", *Journal de Physique III France*, vol.7:3, p 631-663.
- Gana, M. L. (2011b), *Etude de l'inhibition de la croissance des bactéries de la corrosion isolées des eaux des champs pétrolière par des composés chimiques et biologiques*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique.
- Gana, M. L., Kebbouche-Gana, S., Touzi, A., Zorgani, M. A., Pauss, A., Lounici ,H., & Mameri, N.(2011a), "Antagonistic activity of *Bacillus* sp. obtained from an Algerian oilfield and chemical biocide THPS against sulfate-reducing bacteria consortium inducing corrosion in the oil industry", *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, Vol.38, pp. 391–404.
- Gartland ,O.P., (1998), "Choosing the right positions for FSM corrosion monitoring on oil and gas pipelines", *CorrOcean ASA Paper*, Nace, Houston.
- Harzallah,W.,(2006),"Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d’Inhibiteurs Organiques",Mémoire de magister : Physique appliquée , Université Mohamed Khider de Biskra.
- Helie, M., (2000), "matériaux métalliques-phénomènes de corrosion ", Thèse de doctorat : Génie des Matériaux, université d'Evry -Val d'Essone.
- Hilaire, (1998),"biodétérioration de polymère". Edition EDP science paris, p 130.
- Ihaddadene, L., (2018),"Etude de la corrosion et la protection des pipelines de reseau de collecte d’huile de la region tft – secteur nord", Mémoire de master : génie de l'environnement, Université A. M. OULHADJ – Bouira.
- Kane, R,D., Srinivasan ,S., (1996 ) ,"Experience survey on corrosion monitoring and mitigation technique for sweet well production", CLI International, INC HOUSTON TX.
- Krause, P. R. (1994), "Effects of an oil production effluent on gametogenesis and gamete performance in the purple sea urchin (*Strongylocentrotus purpuratus stimpson*)", *Environmental Toxicology and Chemistry (ETC)*, Vol 13:7, pp 1153-1161.
- Langumier, M., (2011)," Biodétérioration des structures portuaires en acier : synergie entre la physico-chimie du fer en milieu marin et les micro-organismes sulfurogènes", Thèse de doctorat : Microbiologie, Université de La Rochelle.
- Leite D. S. M .R.,(2013), "Étude électrochimique des mécanismes de la biocorrosion à l'interface de l'acier au carbone en présence de bactéries ferri-réductrices et hydrogénotrophes dans le contexte de stockage des déchets nucléaires", Thèse de

- doctorat : Génie des Procédés et Technologies Avancées, université de Pierre et Marie Curie.
- Liang, R., Duncan, K. E., Le Borgne, S., Davidova, I., Yakimov, M. M., Suffita, J. M. (2017), "Microbial activities in hydrocarbon-laden wastewaters: Impact on diesel fuel stability and the biocorrosion of carbon steel", *Journal of Biotechnology*, Vol.256, pp. 68-75.
- Liang, R., Suffita, J.M., (2015), *Protocol for evaluating the biological stability of fuel formulations and their relationship to carbon steel biocorrosion*. In: Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lima, C., Relvas, S., Barbosa-Póvoa, A. P. F.D. (2016), "Downstream oil supply chain management: A critical review and future directions", *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 92: 2, pp. 78-92.
- Lin, J., Ballim, R.,2012. "Biocorrosion control: Current strategies and promising alternatives", *African Journal of Biotechnology*, vol .91: 11, p. 15736-15747.
- Lyles, C.N., Le, H.M., Beasley, W.H., McInerney, M.J., Suffita, J.M., (2014), "Anaerobic hydrocarbon and fatty acid metabolism by syntrophic bacteria and their impact on carbon steel corrosion". *Front. Microbiol.* 5.
- Marchal, R., (1999)," Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer". *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 54 :10 ,p. 649-659.
- Meddahi, K., (2014),"contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et inhibiteur de dépôt", mémoire de magister : Génie des polymère,université M'hamed Bougara-Boumerdes.
- Mehanna, M., (2009),"The Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*", Thèse de doctorat : Génie des Procédés et de l'environnement, Université de Toulouse.
- Rasheed, P. A., Jabbar, K. A., Rasool, K., Pandey, R. P., Sliem, M. H., Helal, M., Mahmoud, K. A. (2019), "Controlling the biocorrosion of sulfate-reducing bacteria (SRB) on carbon steel using ZnO/chitosan nanocomposite as an eco-friendly biocide", *Corrosion Science*, Vol. 148, pp.397-406.
- Robert, J.A., Cezary, B. (2015), "Specification of waste oil generated at ships in terms of its use as fuel", *Logistika noka*, Vol 3, pp. 1928 – 1935.
- Saha, D. (2012), "Petroleum exploration and global oil scenario". *Science and culture*, Vol. 78: 1-2, pp. 29-36.
- Sainson, S., (2007), "Inspection en ligne des pipelines", Editions TEC & DOC.
- Santos da Silva, P., Ferreira de Sennaa, L., Gonçalves M. M. M., Baptista do Lagoa, D. C. (2019), "Microbiologically-Influenced Corrosion of 1020 Carbon Steel in Artificial Seawater Using Garlic Oil as Natural Biocide", *Materials Research.*; Vol. 22(4): e20180401.
- Sato, N. (2012), *Basics of Corrosion Chemistry, in Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, First Edition. Wiley-VCH Verlag Gmb H and Co. KGa A.
- Telegdi, J., Shaban, A., Trif, L. (2017),"Microbiologically influenced corrosion (MIC)", *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, vol. 24:15, p.199-214.
- Telegdi,J., Shaban,A., Vastag,G., (2018), "Biocorrosion-Steel". *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Vol 7: 14, p.28–42.
- Tissot, B. P., Welte D. H. (1978). *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, 2nd ed. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, p.70.
- Uhlig, H., (1970), *Corrosion et protection*, Ed Dunod, Paris, p 156.

Videla, H.A. (2011), "Biocorrosion and microbial corrosion inhibition. A review», 18th international corrosion congress.

Watkins, B. S., (1994). *Microbiologically Influenced Corrosion Handbook*, 1er edition Woodhead publishing Ltd, Cambridge, England, pp23-33.

Xu, P., Ou, Y., Wei Z., (2020), "Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Presence of Escherichia coli and Pseudomonas fluorescens Biofilm in Reclaimed Water", *Frontiers in Water-Energy-Nexus*, pp.141-143.

**Site web:**

[A] <http://www.materialsperformance.com/articles/chemical-treatment/2015/08/a-closer-look-at-microbiologically-influenced-corrosion> > *materials performance* > MIC of pilings in the Duluth Superior Harbor in Duluth. (2020)

[B] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/quelles-eaux-a-traiter-pourquoi/les-effluents-industriels/industries-du-petrole> > suez > industries du pétrole. (2019)

[C] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/formation-du-petrole> > *img* > Connaissance des énergies (2015)

[D] [http://www.mainpress.com/fra/dossier\\_pompen/pdf/corrosionpiques.pdf](http://www.mainpress.com/fra/dossier_pompen/pdf/corrosionpiques.pdf) > *img* > Pumps and process magazine > affabulations et malentendus concernant la corrosion par piques et la corrosion cavernuse (2010)

# GLOSSAIRE

---

**Alliage** : une combinaison de deux ou plusieurs métaux, ou d'un métal et d'un d'autre élément (ex : carbone).

**Acier** : est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone.

**Acier inoxydable** : appelé acier inox ou inox, est un acier avec plus de 10.5% de chrome dont la propriété est d'être peu sensible à la corrosion et de ne pas dégrader en rouille.

**Anoxie** : est une diminution de l'oxygène dissous ou présent et biodisponible dans le milieu.

**Anode** : électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons).

**Bactéries anaérobies stricte** : sont des bactéries incapable de croître en présence d'oxygène, il leur est toxique.

**Bactéries aéro-anaérobies facultatives** : sont des bactéries capable de se développe en présence d'oxygène.

**Ballaste** : compartiment d'un navire que l'on remplit plus ou moins d'eau de mer, afin de l'équilibre.

**Catagenèse** : processus de craquage thermique du kérogène conduisant à la formation de pétrole et de gaz.

**Craquage** : (cracking en anglais) désigne en pétrochimie, la thermolyse du pétrole et de ses dérivés liquides.

**Craquage catalytique** : procédé permettant de convertir à haute température des produits pétroliers lourds en produits légers en présence d'un catalyseur.

**Cokéfaction** : l'un des procédés de raffinage permet la transformation des résidus lourds issus de la distillation du pétrole et de craquage en produit pétrolier légers et en coke.

**Colmatage** : est le phénomène par lequel un système poreux ou filtrant se retrouve obstrué, bouché, jointé, empêchant le passage du fluide qui pouvait le traverser.

**Cathode** : électrode où se produit une réaction électrochimique de réduction (adsorption d'électrons).

**Co-Facteur F420** : transporteur d' $H_2$ , responsable d'une autofluorescence bleu-vert quand les cellules méthanogènes exposées à une lumière ultraviolet à une longueur d'onde de 420.

**Cytochromes** : sont des coenzymes intermédiaires de la chaîne respiratoire.

**Débris organique** : des déchets végétaux ou animaux en décomposition.

**Diagenèse** : désigne l'ensemble des processus physico-chimique et biochimique par lesquels les sédiments sont transformés en roches sédimentaires.

**Déballastage** : est l'opération qui consiste à vider les ballasts d'un navire.

**Distillation atmosphérique** : c'est la première étape du raffinage, il consiste à séparer les fractions d'hydrocarbures contenus dans le pétrole brut, les unes des autres.

**Distillation sous vide** : après une première distillation atmosphérique, la fraction des produits lourds est envoyée dans une autre colonne « colonne de distillation sous vide ».

**Dessalage** : une opération essentielle en raffinerie consiste à l'éliminer de pétrole les sels et les eaux libre résiduelle par un dessaleur.

**Electrode** : est un conducteur électronique ou ionique captant ou libérant des électrons.

**Électrolyte** : des éléments chimiques porteurs d'une charge positive ou négative.

**Gisement pétrolifère** : champ pétrolifère délimite une zone où est enfouie une grande quantité de pétrole et où une tentative pour l'en extraire peut être faite en creusant des puits.

**Hydrocraquage** : est un procédé de raffinage permettant de transformer en présence d'hydrogène des hydrocarbures lourds en produits légers à basse teneur en soufre.

**Hydrodésulfuration** : procédé de raffinage destiné à réduire très fortement la teneur en soufre de carburants tels que le kérosène ou le gazole.

**Métal noble** : un métal capable de résister à de nombreuses formes d'oxydation (résistance à l'eau et au dioxygène) et de corrosion.

**Milieu oligotrophe** : est un milieu pauvre en nutriments.

**Pipeline** : tuyau servant au transport à grande distance et en grande quantité de fluides (pétrole, gaz, naturel ...).

**Pétrochimie** : ensembles des technologies étudiant ou utilisant le pétrole ou le gaz naturel pour fabriquer des composés chimique synthétiques.

**Plancton** : ensemble des espèces aquatiques (en eau douce ou dans l'océan) qui sont entraînées par le courant.

**Phytoplancton** : est l'ensemble des organismes du plancton appartenant au règne végétal, de taille très petite ou microscopique qui vivent en suspension dans l'eau.

**Viscoréduction** : est un procédé de raffinage du pétrole qui vise à transformer les résidus en coupes légères pour avoir une meilleure valorisation.