

# La biocorrosion : nouvelles approches

Marie F. Libert et Olivier Bildstein

**Résumé** Les matériaux métalliques en milieu immergé sont sujets à des phénomènes de biocorrosion ou corrosion influencée par les microorganismes. Leur étude nécessite une approche multidisciplinaire qui s'intéresse aujourd'hui aux mécanismes de communication des bactéries au sein d'un biofilm, au développement de techniques électrochimiques locales et d'expériences intégrales *in situ*, ou encore au développement de modélisation mécanistique pour prédire la durabilité des matériaux sur le long terme.

**Mots-clés** **Biocorrosion, électrochimie, biofilm, vitesses de biocorrosion, modélisation.**

**Abstract** **The biocorrosion: new approaches**

Immersed metallic materials are concerned by microbial induced corrosion phenomena. Their study requires a multidisciplinary approach which focuses today on quorum sensing signal within biofilms, local electrochemical techniques, integrated *in situ* experiments, and mechanistic modelling to predict long term behavior of materials.

**Keywords** **Biocorrosion, electrochemistry, biofilm, biocorrosion rate, modelling.**

Si les phénomènes de corrosion sont largement étudiés depuis plusieurs siècles, c'est dans les années 1930-1950 que l'influence des microorganismes sur l'évolution de la corrosion est apparue dans la littérature. Cette action des bactéries ne conduit pas à une nouvelle forme de corrosion, mais peut en modifier les cinétiques. Dans un contexte anglophone, on utilise le terme « microbial induced corrosion (MIC) : corrosion influencée par les microorganismes. Pour simplifier, le mot « biodétérioration » a été proposé pour généraliser l'action des microorganismes sur tous types de matériaux (métallique, minéral, organique). Lorsque l'on considère uniquement les matériaux métalliques, comme ce sera le cas de cet article, c'est le terme biocorrosion qui reste usité.

Les phénomènes de biocorrosion sont des phénomènes complexes qui nécessitent une approche multidisciplinaire, avec cependant une spécialité scientifique qui réunit microorganismes et corrosion : l'électrochimie.

## Mécanismes de biocorrosion

Le métabolisme bactérien s'appuie sur des réactions d'oxydo-réduction entre une molécule réductrice (donneur d'électrons) et une molécule oxydante (accepteur d'électrons), réactions énergétiques pour les bactéries et comparables aux réactions électrochimiques anodiques ou cathodiques de la corrosion. Les bactéries influençant la corrosion ont ainsi différentes propriétés métaboliques : réduction de l'oxygène, des sulfates, des thiosulfates et du fer ferrique, et oxydation de matière organique, de sulfures, des ions ferreux, ou encore de l'hydrogène. De l'énergie est récupérée par ces réactions d'oxydo-réduction pour permettre la production de molécules complexes comme des protéines ou encore des substances polymères extracellulaires (EPS).

Le *tableau* page 106 rappelle quelques métabolismes des bactéries souvent impliquées dans les phénomènes de biocorrosion.

La biocorrosion englobe tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou indirectement par l'intermédiaire de leur métabolisme, soit

en attaquant la couche passivante, soit en stimulant les réactions anodiques ou cathodiques à la surface des métaux par différents mécanismes :

- oxydo-réduction des produits de corrosion de la couche passivante ;
- production d'acides ou de composés corrosifs (sous-produits des réactions d'oxydo-réduction : ammoniacale, sulfure...);
- production de protéines : enzymes biocatalyseurs des réactions ou molécules électroactives ;
- production d'EPS organisées en biofilms créant des gradients de substances chimiques (oxygène, acides, sulfures...) et capables de piéger des ions métalliques.

## Matériaux, milieux, microorganismes

L'identification des mécanismes possibles de biocorrosion est basée sur les interactions fortes entre matériaux, milieux et microorganismes [1]. Le développement de microorganismes dans l'environnement de surfaces métalliques est gouverné par les apports de nutriments fournis par le milieu – *i.e.* par la composition de l'eau dans laquelle sont immergés les matériaux : oxygène, sulfates, matière organique – ou par les matériaux – fer, hydrogène de corrosion, électrons. Il faut à cet égard citer de récents travaux démontrant l'accélération de la réaction cathodique par consommation directe des électrons à la surface de l'acier par des bactéries sulfato-réductrices (« sulfate reducing bacteria » : SRB) [2].

En ce qui concerne l'aspect matériau, la plupart des métaux et alliages sont sensibles à la biocorrosion : fer, aciers non ou faiblement alliés, aciers inoxydables, cuivre, aluminium et leurs alliages. Cependant, le titane et ses alliages sont particulièrement résistants à l'action des microorganismes, ce qui s'explique par la stabilité thermodynamique de leur couche passivante [3].

## Biofilm

Milieu, bactéries et surfaces colonisées sont aussi les acteurs mis en jeu dans la formation des biofilms bactériens

**Réactions d'oxydo-réduction catalysées par les bactéries fréquemment rencontrées dans les situations de biocorrosion.**

Famille bactérienne	Réducteur, donneur d'électrons Réaction anodique	Oxydant, accepteur d'électrons Réaction cathodique	Produits de la réaction
Bactéries ferro-oxydantes aérobies	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>
Bactéries sulfo-oxydantes aérobies	Fe <sup>2+</sup>	O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup>
Bactéries sulfato-réductrices anaérobies (SRB)	Molécule organique (acétate) H <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
Bactéries ferriréductrices anaérobies (IRB)	Molécule organique (acétate) H <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>

formés d'une matrice d'EPS impliquée dans l'accélération des phénomènes de biocorrosion par la formation de cellules de concentration chimique créant une interface hétérogène entre le milieu et le métal [1]. Ces EPS sont aussi à l'origine de la résistance des biofilms aux biocides.

Afin de limiter la formation des biofilms, des études sont menées pour inhiber les mécanismes de communication mis en œuvre par les bactéries comme la production de molécules du « quorum sensing » : signaux essentiels à l'établissement d'une communauté ordonnée en biofilm [4], ou encore la production de composés transporteurs d'électrons entre la bactérie et le métal sans nécessité de contact physique [5].

### Mesurer les vitesses de (bio)corrosion

Pour étudier les phénomènes de biocorrosion, les méthodes couramment employées en électrochimie telles que la mesure du potentiel de corrosion libre, ou encore le courant et la résistance de polarisation, la voltamétrie cyclique ou la spectroscopie d'impédance, ont été largement utilisées dans la littérature avec le défi d'y introduire des cultures de microorganismes dans des cellules électrochimiques stériles. Elles ont permis de conclure que la présence de bactéries aérobies – bactéries oxydant le fer – ou anaérobies – comme les SRB ou IRB (« iron reducing bacteria » : bactéries ferriréductrices) – augmentent la vitesse de corrosion d'un acier peu ou non allié d'un facteur de 2 à 5 (de 10 à 50 μm/an), le plus souvent sous forme d'une corrosion généralisée [6]. Mais des cas de corrosion localisée sévère ont aussi été observés (vitesse de corrosion localisée de plusieurs mm ou dizaines de mm/an) en présence de zones hétérogènes (en termes de pH, de concentration locale en oxygène ou en espèces chimiques comme les sulfures), avec formation

de piqûres (voir *figure*) [7-8]. Pour caractériser et mesurer cette réactivité aux interfaces, on préfère aujourd'hui des techniques électrochimiques locales (mesures d'impédance) qui permettent d'étudier des phénomènes se développant au sein de grandes structures mais localisés sur des petites surfaces (< 1 cm<sup>2</sup>) [9].

Les mesures des vitesses de corrosion sont généralement obtenues par ces méthodes électrochimiques associées à des mesures de pertes de masse des matériaux en présence ou non de microorganismes. Récemment, une approche géochimique utilisant les concentrations en éléments dissous (hydrogène, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), associées à une caractérisation des surfaces par spectroscopie Raman et microscopie électronique, ont permis de conclure quant aux mécanismes d'attaque des aciers par des IRB, à savoir la bioréduction de la magnétite (produit de corrosion contenant du Fe<sup>3+</sup>) couplée à la bio-oxydation de l'hydrogène de corrosion [10].

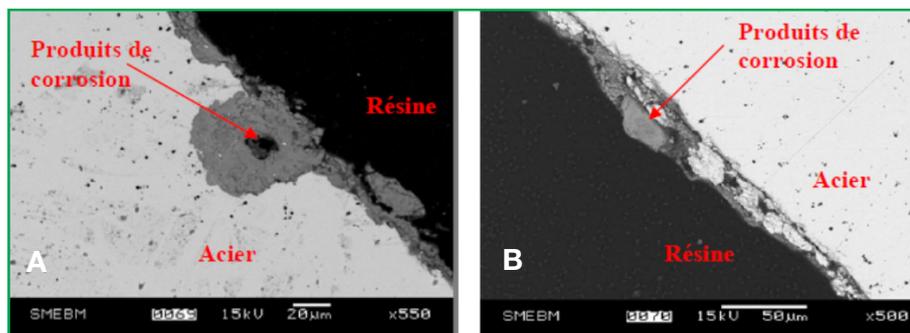
### Applications industrielles

Outre son aspect multidisciplinaire, il faut ajouter que la biocorrosion est un phénomène qui touche particulièrement les industries utilisant des matériaux métalliques en milieu immergé (corrosion aqueuse) : industrie d'extraction du gaz et du pétrole (systèmes de production et d'injection d'eau), centrales de production d'électricité (circuits de refroidissement), stockage profond d'énergie ou de déchets, installations portuaires... Récemment, le programme européen « Biocor » [11] a réuni de 2009 à 2013 seize partenaires, chercheurs et industriels, pour constituer, grâce à la formation par la recherche, un pool de futurs experts en biocorrosion capables d'apporter des solutions innovantes aux industriels. Ce programme s'est orienté vers des études de cas pratiques de biocorrosion dans le domaine du pétrole et de l'énergie, le partage de méthodologies et protocoles et la distribution d'échantillons de terrain pour des études en laboratoire. Ces études ont dans un premier temps utilisé des cultures pures de microorganismes permettant de mettre en évidence les chemins réactionnels reflétant la dynamique d'une espèce bactérienne, comme la réduction de la magnétite par des IRB [10], ou l'effet des sulfures produits par les SRB [1]. Par ailleurs, des études de laboratoire avec des populations mixtes issues de cas réels ont permis :

- de mettre en évidence l'impact de ces activités bactériennes, en étant attentif à l'interprétation des résultats qui doit tenir compte des conditions expérimentales car elles sont souvent plus favorables au développement des microorganismes qu'en milieu naturel (ajout de vitamines, excès de nutriments...);
- de développer de nouvelles applications (sondes de détection de processus métaboliques, support à l'évaluation du risque de biocorrosion) ou encore de tester des biocides ou des peintures antifouling.

### Perspectives

Pour aller plus loin dans la compréhension et la prédiction des phénomènes de biocorrosion, les études se tournent maintenant vers de nouvelles approches expérimentales et la modélisation numérique.



Sections polies de coupons d'acier montrant l'aspect de corrosion localisée en présence (A) ou en absence (B) de SRB (d'après [8]).

La réalisation d'expériences intégrales *in situ* doit être développée avec l'exposition d'électrodes dans le milieu naturel, la réalisation de boucles de circulation d'eau stérile ou avec microorganismes, en conditions aérées et désaérées, de manière à mettre en évidence les couplages entre les différents phénomènes et composants du système.

Les études de laboratoire, limitées actuellement par des cultures de bactéries de type discontinu, doivent être étendues à la réalisation de cultures en continu, en milieu anaérobie avec suivi électrochimique, ce qui pourrait constituer une avancée critique permettant à la fois de se rapprocher des systèmes réels et de faciliter la calibration des modèles numériques (en travaillant avec des paramètres physico-chimiques constants).

À cet égard, le développement de la modélisation mécanistique de la biocorrosion arrive à maturité et permet d'envisager la prédiction de la durabilité des matériaux sur le long terme (cf. travaux dans le cadre des stockages profonds [12]). Ces modèles intègrent en effet les paramètres spécifiques aux cinétiques bactériennes tenant compte des conditions redox, de la disponibilité en substrats énergétiques et nutritifs et de l'activité de l'eau [13-15]. Les principaux verrous scientifiques restent le nombre important de paramètres lié à ce type de modélisation et leur détermination, ainsi que la quantification de l'activité bactérienne effective dont le lien avec le nombre de cellules reste à mettre en évidence.

## Références

- [1] Libert M., Schütz M.K., Esnault L., Féron D., Bildstein O., *Bioelectrochemistry*, **2014**, *97*, p. 162.
- [2] Venzlaff H. *et al.*, *Corrosion Science*, **2013**, *66*, p. 88.
- [3] Féron D., Crusset D., *Corrosion Engineering Science and Technology*, **2014**, *49*, p. 540.
- [4] Haras D., Biofilms et altérations des matériaux : de l'analyse du phénomène aux stratégies de prévention, *Matériaux & Techniques*, **2005**, *93*, p. 27.
- [5] Lovley D.R. *et al.*, *Nature*, **1996**, *382*, p. 445.
- [6] Pitonzo B.J. *et al.*, *Corrosion*, **2004**, *60*, p. 64.
- [7] Li S.Y. *et al.*, *Corrosion*, **2001**, *57*, p. 815.
- [8] El Hajj H. *et al.*, *Physics and Chemistry of the Earth*, **2010**, *35*, p. 248.
- [9] Moreira R., Schütz M.K., Libert M., Tribollet B., Vivier V., *Bioelectrochemistry*, **2014**, *97*, p. 69.
- [10] Schütz M.K., Schlegel M.L., Libert M., Bildstein O., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*, p. 7483.
- [11] www.biocor.eu
- [12] Bildstein O., Claret F., Stability of clay barriers under chemical perturbations, In *Developments in Clay Science*, Elsevier, **2015**, *6C*.
- [13] Melchers R.E., *Bioelectrochemistry*, **2014**, *97*, p. 89.
- [14] King F., *Jom*, **2014**, *66*, p. 526.
- [15] King F., Kolar M., Stroes-Gascoyne S., Maak P., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII*, **2004**, *807*, p. 811.



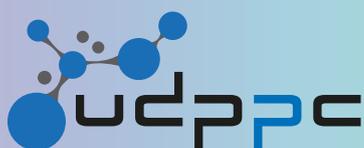
M.F. Libert

**Marie F. Libert** (auteur correspondant) et **Olivier Bildstein** sont ingénieurs de recherche au CEA, Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement\*.



O. Bildstein

\* Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement, CEA, DEN, DTN, SMTA, F-13108 Saint-Paul-lez-Durance.  
Courriels : marie.libert@cea.fr ; olivier.bildstein@cea.fr



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne  
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2008
- ◆ Pour les abonnés : 2009 → 2016



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

### Espace Labo

Textes statutaires et documents  
Gestion du laboratoire...

### Espace Collège

Programmes  
Liens intéressants

### Espace Lycée

Enquêtes  
Programmes...

### Documents thématiques

Autour de la classification périodique  
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)