

INFLUENCE DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LA CROISSANCE
DES BACTERIES SULFATO-REDUCTRICES ET SUR LA CORROSION
D'ACIERS DOUX DANS LES SEDIMENTS MARINS.

J. GUEZENNEC (1), M. THERESE (1), M. DOWLING (2)
and D. C. WHITE (2)

- (1) IFREMER Centre Brest BP 70 29263 PLOUZANE FRANCE
(2) I.A.M University of Tennessee Bldg, Suite 300
10515 Research Drive 37932 KNOXVILLE TN U.S.A.

La durée de vie des structures métalliques immergées en milieu marin est souvent liée à la mise en place d'une protection cathodique réalisée par anodes sacrificielles ou encore par courant imposé. Cependant, ce type de protection induit la formation de quantités non négligeables d'hydrogène susceptible d'être utilisé par un certain nombre de microorganismes tels les bactéries méthanogènes ou sulfato-réductrices comme source potentielle d'énergie.

Une expérience a été réalisée dans le but d'étudier les relations possibles entre différents potentiels de protection, la croissance de bactéries sulfato-réductrices et la corrosion d'aciers doux placés dans des sédiments marins à deux températures: la température ambiante (10°C) et une température supérieure (35°C). Des analyses chimiques, biochimiques, microbiologiques ainsi que des études électrochimiques incluant des tracés de courbes de polarisation et diagrammes d'impédance ont été réalisées sur des périodes d'exposition de 1 à 3 mois et pour des potentiels imposés de -800, -900, -1000 et -1100 mV/Ag. AgCl.

Les résultats obtenus indiquent une évolution de la structure de la communauté bactérienne à la surface des échantillons au cours des premiers millimètres de sédiments au dessus des plaques. Cette évolution bactérienne et principalement celle de bactéries sulfato-réductrices utilisant l'hydrogène cathodique comme source donneur d'électrons, est de nature à remettre en cause certains critères de protection cathodique habituellement préconisés en milieu marin et un potentiel de -900 mV/Ag. AgCl apparaît ainsi insuffisant pour protéger efficacement et durablement des structures métalliques placées dans un tel environnement.

I INTRODUCTION

La protection cathodique des structures métalliques placées en milieu marin peut être réalisée par l'intermédiaire d'anodes sacrificielles, soit encore par courant imposé. Un potentiel de -850mV/Cu.CuSO₄ est généralement considéré comme suffisant pour assurer une bonne protection des ouvrages (Booth et Tiller, 1986). Dans le cas de sédiments marins, ce potentiel doit cependant être abaissé du fait de la présence de l'activité de certains microorganismes comme les bactéries sulfato-réductrices ou méthanogènes.

Cependant la production d'hydrogène cathodique sur les surfaces protégées est susceptible de promouvoir le développement de ces microorganismes capables d'utiliser cet élément comme donneur d'électrons pour leur métabolisme. (Widdel et Pfennig, 1984).

L'objet de cette recherche a donc porté sur l'influence de la protection cathodique sur la croissance de bactéries sulfato-réductrices et sur la corrosion d'aciers doux dans des sédiments marins, à deux températures, une température ambiante voisine de 10°C et une température de 35°C.

Le développement des microorganismes en différentes zones de prélèvement a été suivi, à l'aide de méthodes microbiologiques et biochimiques, la corrosion des alliages étant quant à elle étudiée à l'aide de méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, impédances...) et chimiques (perte de poids, spectroscopie Mössbauer).

Cet article est une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus. Les informations concernant des méthodologies particulières ou des domaines d'analyses spécifiques font l'objet de communications plus détaillées.

II MATERIELS ET METHODES

Des échantillons d'acier doux de dimension 70x70x4 mm ont été placés dans des bacs en polypropylène et recouverts par 5 cm de sédiments marins prélevés à la station marine de Ste Anne du Portzic à Brest (figure 1).

Ces échantillons ont été polarisés respectivement à -800, -900, -1000 et -1100 mV/Ag. AgCl sur des périodes de 1, 2 et 3 mois. De manière identique, des échantillons ont été placés sans protection pour les mêmes périodes d'exposition.

Les évolutions du potentiel libre ou des densités de courant en fonction du temps ont été suivies journalièrement par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisitions de données.

Les analyses et observations biochimiques et microbiologiques ont été réalisées pour chaque période d'exposition en 3 zones (figures 2): une zone 1 correspondant à la surface de la plaque, une zone 2 correspondant

233

aux premiers millimètres de sédiments au dessus des échantillons et une zone 3 correspondant à l'ensemble du sédiment exception faite des premiers millimètres de surface.

Les analyses biochimiques sont basées sur l'étude des lipides bactériens et plus particulièrement sur l'étude des glycéro-phospholipides de la membrane cytoplasmique bactérienne. La présence d'acides gras liés à ces molécules de glycéro-phospholipides permet une étude plus approfondie de la structure de la communauté bactérienne présente dans les divers échantillons et par ailleurs certains de ces composés peuvent être considérés comme d'excellents biomarqueurs d'un groupe d'une espèce bactérienne. (White et al, 1981, Guezennec, 1986, Dowling et al, 1987).

Après arrêt de la polarisation cathodique, les plaques et les sédiments correspondant aux zones 2 et 3 ont été prélevés et les lipides immédiatement extraits pour analyses de la structure de la population bactérienne.

Ces lipides sont ensuite séparés en 3 grandes classes, et la fraction la plus polaire, comprenant notamment les phospholipides, est alors estérifiée.

Les esters méthyliques d'acides gras dérivés des diacylphospholipides sont ensuite purifiés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse et couplage chromatographie - spectrométrie de masse. La position de la double liaison ainsi que les isomères de configuration dans les acides monoinsaturés ont été déterminés par la méthode de dérivation au D.M.D.S. (Guezennec 1986)

III LES RESULTATS

Les analyses biochimiques et microbiologiques réalisées avant le début des expérimentations sur le sédiment marin, sont représentées dans les tableaux 1 et 2. La population de bactéries sulfato-réductrices y apparaît favorable, avant la mise sous protection cathodique, à la microflore aérobie. Les analyses biochimiques confirment cette faible contribution de bactéries sulfato-réductrices à la microflore bactérienne totale avec une présence réduite en i C17:1w7c, C17:1w8, 10Me C16:0 et C17:0 et C19:0).

Le potentiel libre des échantillons non protégés cathodiquement évolue selon trois phases distinctes : une première phase où les potentiels se stabilisent aux alentours de -800mV/Ag.AgCl, une phase correspondant à une augmentation de ces valeurs jusqu'à -650mV/Ag.AgCl et une troisième phase correspondant à une stabilisation autour de ce potentiel d'équilibre. (figure 3).

Les densités de courant varient en fonction du temps selon les potentiels imposés. A -900mV/Ag.AgCl, on observe une augmentation de la densité de courant cathodique après 20 jours de polarisation. Aux potentiels plus cathodiques, la densité de courant diminue progressivement en fonction du temps. (figure 4).

Les diagrammes d'impédance ont été réalisés 24 heures et 15 jours après arrêt de la polarisation cathodique. Selon le temps d'exposition et le potentiel de protection imposé, les allures de diagrammes varient. Ainsi, à potentiel libre et à -800mV/Ag.AgCl, il est observé une seule demi boucle aux hautes fréquences. A -900mV/Ag.AgCl, après deux mois d'exposition, il n'est plus possible de déterminer une seconde boucle capacitive aux basses fréquences. Aux potentiels les plus cathodiques, les valeurs de résistance de transfert calculées à partir de cette seconde boucle varient selon le potentiel imposé et le temps d'exposition. (figure 6).

IV DISCUSSIONS

L'évolution du potentiel d'abandon des échantillons non protégés cathodiquement traduit la corrosion de ces alliages dans le milieu considéré. L'augmentation de potentiel observée après 20 jours d'exposition correspond à une activité des bactéries sulfato-réductrices se traduisant par la formation d'un film de sulfures de fer à la surface des échantillons. Ce film passif limite la corrosion de l'alliage en protégeant le métal des conséquences d'une nouvelle activité bactérienne. Cependant, le suivi du potentiel montre des fluctuations d'équilibre sur des périodes d'exposition plus longues illustrant des ruptures localisées du film passif, et/ou une modification de stoechiométrie ou de structure de ce film passif.

A potentiel imposé, la densité de courant cathodique augmente après 20 jours à -900mV/Ag.AgCl traduisant ainsi une activité bactérienne sur les surfaces protégées. Les fluctuations de densité de courant observées tout au long des expérimentations peuvent être attribuées à la formation et à la stabilité des produits de corrosion sur les surfaces. Cette activité bactérienne est vérifiée par les analyses de lipides à la surface des échantillons et dans la zone 2 de prélèvement. Les diagrammes d'impédance réalisés 24 heures et 15 jours après arrêt de polarisation indiquent une allure de courbe identique à celle observée à -800mV/Ag.AgCl et à potentiel libre. Le retrait des échantillons des sédiments confirme la corrosion de l'alliage et la présence sur sa surface de quantités importantes de produits de corrosion.

La diminution progressive du courant cathodique enregistrée pour les potentiels les plus électro-négatifs de -1000mV/Ag.AgCl et -1100mV/Ag.AgCl correspond à la formation d'un dépôt calco-magnésien à la surface des échantillons, conséquence de l'alcalinisation du milieu par réduction de l'O₂ ou des protons, et par voie de conséquence de la diminution de la surface active des échantillons.

Ce qui apparaît cependant remarquable à ces potentiels cathodiques reste l'évolution de la structure de la population bactérienne au niveau des plaques et de la zone 2. D'importantes quantités d'acides gras caractéristiques de bactéries sulfato-réductrices tels les acides 10Me C16:0 et cy C17:0 (Dowling et al 1987) présents chez *Desulfobacter* sp et i C17:1w7c chez *Desulfovibrio* sp sont analysés, principalement dans la zone 2.

Dès arrêt de la protection cathodique, les observations réalisées sur les échantillons retirés du milieu sédimentaire confirment l'absence de produits de corrosion sur les surfaces considérées à l'exception du potentiel de $-100\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ où il est observé, mais sur des faibles surfaces, la présence de sulfure de fer. La présence de dépôt calco-magnésien sur ces échantillons protégés cathodiquement confirme le bon fonctionnement de la polarisation cathodique.

L'évolution des potentiels d'équilibre observée durant 15 jours après arrêt de polarisation (fig.5) ainsi que les diagrammes d'impédance montrent l'impact de cette population sulfato-réductrice sur le comportement des matériaux.

Ainsi à $-110\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ le potentiel d'équilibre après arrêt de polarisation évolue rapidement pour se stabiliser à des valeurs proches de $-650\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, soit des valeurs identiques à celles observées à potentiel libre après 3 mois d'exposition. Par ailleurs, l'allure des diagrammes d'impédance, 24 heures après arrêt de la polarisation, est représentative d'un métal sur lequel s'initient des phénomènes de corrosion. Après 15 jours sans protection cathodique, à la formation d'une couche passivante correspond une augmentation de la résistance de transfert.

Ce phénomène reste également valable pour le potentiel de $-1000\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ où l'on notera cependant après 2 mois d'expérimentation une diminution de la résistance de transfert 15 jours après arrêt de la protection cathodique. Cette différence peut être attribuée à la nature des produits de corrosion formés sur les échantillons et à une instabilité de certains composés selon le potentiel considéré. Les analyses réalisées par spectroscopie Mössbauer ont montré la présence dans les produits de corrosion de sulfures de fer mais aussi d'un composé en proportion importante identifié comme étant de la rouille verte II (GR II : $\text{Fe SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$). Les proportions de rouille verte II/ FeS varient selon le temps d'exposition et le potentiel. (Genin et al, 1988).

V CONCLUSIONS

Aux vues de l'ensemble de cette étude associant des méthodes biochimiques, microbiologiques, chimiques et électrochimiques, il ressort plusieurs remarques importantes quant à l'utilisation de la protection cathodique sur des aciers doux placés dans des sédiments marins.

Un potentiel de $-900\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ apparaît comme insuffisant pour assurer une protection durable dans le temps d'aciers doux placés dans un environnement favorable à la croissance de bactéries sulfato-réductrices. Les potentiels plus cathodiques de -1000 et surtout $-1100\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ assurent une bonne protection des allages considérés mais, favorise la croissance à la surface des échantillons d'une microflore sulfato-réductrice capable d'utiliser cet hydrogène comme source d'énergie pour son métabolisme et, par voie de conséquence, celle d'autres microorganismes vivant en parfaite synergie avec les précédentes.

Cette croissance de bactéries sulfato-réductrices a pour conséquence une corrosion accélérée des surfaces dès l'arrêt de polarisation, mettant ainsi en évidence le danger que peut présenter dans certaines circonstances une polarisation incomplète ou même stoppée de structures métalliques placées dans des sédiments marins. La recherche et l'utilisation de biomarqueurs bactériens caractéristiques de certains métabolismes comme la réduction des sulfates en sulfures a permis de suivre l'évolution de la structure de la population bactérienne au voisinage des échantillons en fonction du temps et du potentiel de polarisation.

Il convient cependant d'ajouter que bien d'autres métabolismes bactériens sont susceptibles d'initier des phénomènes de corrosion et que, dans le cadre de ces expérimentations, si l'impact des bactéries sulfato-réductrices sur le comportement des matériaux est mis en évidence, le rôle joué par d'autres microorganismes, non recherchés dans cette étude, ne doit pas être négligé.

Cette expérimentation réalisée également à une température plus élevée (35°C) a permis de soulever certains points actuellement en cours d'études, comme la mise en évidence d'un nouveau composé dans les produits de corrosion identifié comme étant de la rouille verte II et dont le rôle dans les mécanismes ou cinétiques de corrosion reste encore mal déterminé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) G.H BOOTH and A.K TILLER. Corr Science Vol 8 p 583 (1968)
- (2) N.J.E. DOWLING, J. GUEZENEC, D.C WHITE: Facilitation of corrosion of stainless steel exposed to aerobic seawater by microbial. Biofilms containing both facultative and absolute anaerobes. Microbial Problems in the offshore oil industry Aberdeen, April 1986. pp 27-38.
- (3) J.M GENIN, J. GUEZENEC, OLOME:(1986) Mössbauer effect evidence of the existence of green rust 2 transient compound from bacterial corrosion. (To be published in Corrosion).
- (4) J. GUEZENEC : La colonisation bactérienne des surfaces métalliques exposées en milieu marin. Utilisation des lipides bactériens. These de Doctorat Université Paris VI. (1986).
- (5) F. WIDDEL, N. PFENNING. Dissimilatory sulphate or sulphur reducing bacteria. In : Bergey's manual of systematic Bacteriology. Vol 1. 1984.
- (6) D.C WHITE, W.M DAVIS, J.S NICKELS, J.D KING and R.J. BOBBIE. Determination of the sedimentary biomass by extractable lipid phosphate *Oecologia* 40, 51-62 1979.

Microflore aérobie	1.4 10 ⁶ bact/g poids sec
anaérobie	4.3 10 ³ bact/g poids sec
Bactéries sulfato-réductrices	2 10 ³ bact/g poids sec

Tableau 1 : Analyses microbiologiques de sédiments au temps to.

IC14:0	0.87	IC17:0	1.26
IC14:1	4.11	ac17:0	0.79
IC15:1w7	0.33	IC17:1w8	1.22
ac15:1w7	0.09	IC17:1w6	1.07
IC15:0	6.52	IC17:0	1.73
ac15:0	6.52	IC18:2	0.97
IC15:1w8	0.24	IC18:0	0.28
IC15:1w6	0.19	IC18:1w9c	4.02
IC15:0	2.95	IC18:1w7c	9.84
IC16:1w7c	0.13	IC18:1w7t	0.66
IC16:0	1.61	IC18:1w5c	0.30
IC16:1w9c	0.61	IC18:0	4.49
IC16:1w7c	11.90	cyC19:0	0.15
IC16:1w7t	0.59	C20:4	0.77
IC16:1w5c	1.35	C20:5	0.08
IC16:0	32.37	C20:1w9	0.33
IC17:1w7c	0.35	C20:1	0.15
10MeC16:0	0.77	C20:0	0.38

Tableau 2 : Distribution d'acides gras dans le sédiment au temps to.