# La corrosion induite par les microorganismes en milieu marin

#### Jean Guezennec

Ancien Directeur de recherche de l'Ifremer

a corrosion peut être définie comme l'interaction physico-chimique entre un matériau et son milieu environnant et conduisant à une altération de ce matériau. Dans le cas des métaux et alliages, il est aussi possible de la définir comme un retour à leur état le plus stable, voire à leur état originel de minerais, sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, de sulfures, de carbonates ou d'autres sels. Mais, le terme corrosion a une signification plus large, et ne s'applique pas qu'aux seuls alliages métalliques. On parle également de « corrosion » du verre, du béton, des céramiques, des polymères, de toute surface pouvant subir une altération sous l'effet de paramètres physico-chimiques et biologiques.

La corrosion métallique peut se présenter sous différentes formes : corrosion généralisée ou localisée, corrosion sélective, corrosion par aération différentielle, corrosion galvanique, corrosion caverneuse, corrosion intergranulaire, corrosion par piqûration, corrosion-érosion, corrosion sous contrainte, fragilisation par l'hydrogène ou encore corrosion biologique et corrosion induite par les microorganismes (CIM).

#### Qu'est-ce que la CIM (Corrosion induite par les microorganismes)?

a corrosion induite (influencée) par les microorganismes est définie comme la dégradation des matériaux, liée à la présence physique et à l'activité métabolique de ces organismes sur les surfaces, selon des mécanismes mettant en jeu, soit des réactions électrochimiques à l'interface métal-solution, soit chimiques (production de métabolites agressifs, etc.). De nombreux secteurs industriels sont concernés par cette forme de dégradation des matériaux :

# Dossier

### La corrosion induite par les microorganismes en milieu marin

l'industrie pétrolière et la géothermie, les installations portuaires, les centrales nucléaires, les systèmes de distribution d'eau potable ou les systèmes de collecte et d'évacuation d'eaux usées, les structures portuaires, le transport maritime, les échangeurs thermiques et ouvrages de désalinisation, l'industrie agro-alimentaire, le secteur médical, etc.

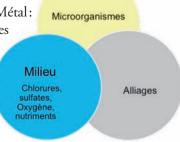
Le coût de la corrosion, toutes formes confondues, est estimé, pour la plupart des pays industrialisés, de 3 à 5 % du PIB, mais un coût qui ne tient pas compte de problèmes environnementaux et surtout des coûts humains (blessures, maladies, décès). Il est difficile de chiffrer la seule corrosion bactérienne (CIM) mais elle pourrait représenter jusque 20 % (soit 1 cas sur 5!) des cas avérés de corrosion.

Les corrosions associées à la présence de microorganismes sont parfois à l'origine de catastrophes humaines et écologiques (destructions de plate-forme offshore, fuites dans des conduites de gaz, effondrements de ponts et structures métalliques,). Des fuites dans les pipelines en Alaska (Prudhoe Bay, 2006), conduisant à terme à un arrêt d'exploitation, ont été analysées comme liées à la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR), avec une réduction de 70 à 80 % de l'épaisseur des pipes et des fuites d'hydrocarbures. Un cas plus récent est celui d'un stockage de méthane en Californie (Alison Canyon), avec une corrosion également initiée par des microorganismes, conduisant à la fuite de près de 100 000 tonnes de méthane dans l'atmosphère. La corrosion de structures portuaires à l'interface eau-sédiments est souvent le fait de ces mêmes bactéries sulfato-réductrices, ou, parfois, la résultante d'une synergie entre ces bactéries génératrices de sulfures et l'oxydation de ces mêmes sulfures en acide sulfurique par des bactéries thio(sulfo)-oxydantes.

#### Quels en sont les principaux mécanismes?

ette forme de corrosion est la résultante de trois paramètres (Microorganismes/Milieu/Métal: « 3M »). Et dans la grande majorité des cas, un élément essentiel dans l'initiation de cette corrosion est l'adhésion bactérienne sur les surfaces et la formation d'un biofilm.

Les 3 éléments nécessaires à une corrosion bactérienne





### **Dossier Brest**



#### Qu'est ce qu'un biofilm?

ous les microorganismes ont tendance à se fixer naturellement sur toutes surfaces naturelles ou artificielles formant alors des agrégats, tapis microbiens, micro-colonies et biofilms. Un biofilm crée, pour les bactéries qui y contribuent, un environnement spécifique et des conditions de croissance différentes de celles des bactéries planctoniques. En milieu marin, ce biofilm constitue la première des séquences qui vont conduire à la formation du micro puis *macrofouling* (macro-encrassement ou macro-salissure).



Biofilm en milieu marin a) adhésion bactérienne



#### Quelles conséquences ?

es conséquences de la présence de ce biofilm peuvent être importantes comme :

- a) la réduction de l'échange thermique dans le cas des échangeurs de chaleur (la seule présence d'un biofilm bactérien d'une épaisseur de 100 μm peut induire une perte de 30% à 50 % du transfert thermique!)
- b) la modification des conditions hydrodynamiques avec les pertes de charge, résistances à l'avancement et coûts associés en terme de consommation d'énergie,
  - c) des pertes de propriétés optiques,
- d) dans le domaine de l'aquaculture avec risque de développements/ concentration de bactéries pathogènes,
  - e) le blocage de fonctions mécaniques,
  - f) le colmatage des filtres et membranes de filtration,
  - g) et, enfin, un risque accru de bio-détérioration et de corrosion.

Au sein de ce biofilm, l'action des microorganismes sur le comportement des matériaux peut se voir de deux manières :

- a) une action directe, c'est à dire une action liée à leur métabolisme comme une production d'acides inorganiques (acide sulfurique, acide nitrique, ...), ou organiques (ex ; acide acétique),
- b) une action indirecte liée à l'adhésion de bactéries et la présence physique d'un biofilm sur les surfaces.

#### Actions liées à la présence physique du biofilm

ne corrosion localisée peut être initiée du fait de la seule présence physique du biofilm. Une distribution hétérogène sur les surfaces ou son détachement partiel est de nature à créer des cellules dites « d'aération différentielle ». Le biofilm agit comme une barrière à la diffusion de l'oxygène, et en cas d'hétérogénéité, cette diffusion varie entre les surfaces couvertes et non couvertes par ce biofilm. Il s'en suit un « effet pile », la cathode correspondant à une zone de forte diffusion de l'oxygène, et l'anode à une zone de faible diffusion de l'oxygène

La conséquence en est le risque de l'initiation d'une corrosion localisée.

Eau de Mer Principe de l'initiation d'une cor-0, rosion localisée sous un biofilm Corrosion sous biofilm formé dans la zone thermiquement affectée (ZAT) au niveau d'une soudure Les zones de soudure peuvent être à l'origine de développement de biofilms et de corrosions localisées. Les différences de composition chimique entre le métal et la zone thermiquement affectée (ZAT) de même que les irrégularités de surface sont responsables de la formation de biofilms et de l'initia-

tion de corrosions localisées spécifiquement dans cette zone.

## Corrosions pouvant être liées au métabolisme bactérien : production de métabolites

u fait de leur métabolisme, de nombreux microorganismes contribuent de manière directe ou indirecte à la corrosion des métaux en milieu naturel. Parmi les microorganismes les plus souvent impliqués dans les cas avérés de corrosion, en conditions aérobies et anaérobies, il faut principalement citer :

a) les bactéries du cycle du soufre (ex : bactéries sulfato-réductrices (BSR) et bactéries thio-oxydantes) (SOB),



### **Dossier Brest**



- b) les bactéries méthanogènes (cas d'Alison Canyon) avec production de méthane,
  - c) les bactéries produisant des acides organiques (APB),
- d) les bactéries du cycle de l'azote (bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes) (NRB et NOB) et,
- e) les bactéries oxydant (ou réduisant les métaux) (fer/manganèse) (MOB et MRB).

#### Quelques exemples (concrets) pour illustrer cette corrosion

es bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont très souvent observées dans des cas avérés de corrosions très sévères en milieu naturel. Ces bactéries réduisent les ions sulfate (SO42-) en ions sulfures. L'hydrogène sulfuré, produit par ces bactéries, va se combiner avec les ions ferreux pour donner naissance à du sulfure de fer très corrosif (FeS)

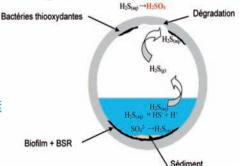
Ces microorganismes anaérobies sont présents dans les sédiments, boues, circuits d'évacuation, mais également dans les biofilms matures, lorsque la diffusion de l'oxygène vers la surface des matériaux devient limitée. Cette barrière de diffusion de l'oxygène, que constitue le biofilm, a pour conséquence la création d'un fort gradient de concentration en cet élément et de zones non oxygénées au niveau de la surface, zones favorisant alors le développement de ces bactéries sulfato-réductrices.

La présence de bactéries sulfo-oxydantes (BSO) a parfois été mise en évidence dans des canalisations d'eau de mer. Ces microorganismes ont la capacité

Corrosion initiée sur acier doux par des bactéries sulfato-réductrices (production de sulfures)

canalisations, une symbiose entre ces bactéries utilisant le sulfure d'hydrogène et les bactéries sulfato-réductrices générant ces ions sulfures. d'oxyder les ions sulfures et sulfure d'hydrogène en acide sulfurique induisant de facto une dégradation des matériaux.

HaSing HaSOI



Synergie entre BSR et BSO dans une canalisation eau de mer avec production d'acide sulfurique

La production d'acides organiques (ex ; acide acétique) par des microorganismes présents dans un biofilm est également un phénomène observé dans de nombreux cas de corrosion. Cette production peut conduire à une dimi-

# Dossie

# La corrosion induite par les microorganismes en milieu marin

nution très significative du pH à l'interface Biofilm/Métal. Et, un tel environnement peut alors altérer la formation ou la stabilité d'un film protecteur, comme le sont les films d'oxydes sur les alliages passivables.

Le milieu marin est un milieu pouvant être agressif vis-à-vis des matériaux de par sa chimie. Mais, il ne faut pas oublier que c'est aussi un milieu vivant et cette composante biologique doit être prise en compte considérant les risques encourus et, notamment, ceux liés à l'initiation de corrosions localisées par les microorganismes (CIM). La présence d'un biofilm sur les surfaces a de multiples conséquences, de la formation du fouling au risque de processus de dégradation des matériaux. Cette corrosion, liée à la présence de ces biofilms, n'est toujours pas prise en compte par les ingénieurs et concepteurs, soit par manque de connaissances, soit encore du fait qu'elle ne constitue pas un phénomène continu mais peut s'inscrire dans une démarche d'initiation d'un processus de corrosion. Pourtant, cette forme de corrosion, parfois insidieuse, est la cause de dégâts considérables et représente une part significative du coût global de la corrosion. Les solutions existent par un choix approprié des matériaux, en fonction des conditions environnementales, traitements de surfaces ou moyens de lutte contre la formation de biofilms.

