

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté des sciences

Département de chimie



Mémoire présenté par

BENAICHOUCHE Samiha

DILMI Fatma Zohra

En vue d'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : **Chimie des produits naturels**

Titre

***Production et caractérisation d'un biosurfactant :
application comme inhibiteur de corrosion***

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Pr. H.Boutoumi	Président	Université de Blida 1
Mme F.Ferradji	Examinatrice	Université de Blida 1
Dr. R.Mehdaoui	Promotrice	Université de Blida 1
Mme K.Mokdad	Co-Promotrice	Université de Blida 1

Promotion 2018-2019

REMERCIEMENT

*Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer notre
profonde et nos vifs remerciements :*

*Avant tout, nous remercions **ALLAH** pour nous avoir donné la
force et la patience pour mener à terme ce travail.*

*A nos parents qui nous ont toujours encouragés et soutenus durant
toutes nos études.*

*A notre promotrice Dr.R.Mehdaoui et a notre co-promotrice Mme
K.Mokdad, chaque une pour sa disponibilité et l'aide
précieuse qu'il nous a offert pour l'élaboration
de ce travail.*

*Aux membres du jury, pour avoir accepté de juger notre travail.
A tous les enseignants du département de chimie.*

Dédicace

Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers ma mère, à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi.

Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. 'Allah yrahmo !'

Je ne saurais oublier de dédier ce travail à toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes frères : Imed Eddine , Oussama , Abd-Elmoumen et M. Amine.

A Ma binôme Samiha qu'elle participe tout ou long de ce projet.

A l'ensemble des étudiantes du master CPN pour l'ambiance Chaleureuse de travail.

A tous ceux qui ont consacré du temps, de l'énergie et de la patience.

Fatma Zohra

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est scarifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère et mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et me protéger.

Dieu les garde et les protégé.

A mes adorables soeurs : Amel et Anfel.

A mes chers frères : Mohammed, Abdelhak et Aymene.

A ma nièce Ruya et sa maman Maroua.

A ma binôme Fatma Zohra qu'elle participe tous ou long de ce projet.

A toutes mes collègues de ma promotion

A toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'étude.

Samíha

الملخص

يهدف هذا العمل الى تثبيط تآكل الفولاذ المعدني في وسط كلوريد الصوديوم (3%) بواسطة عامل حيوي ناتج عن سلالة محبة للحرارة معزولة عن تربة رملية ملوثة بالهيدروكربونات البترولية (منطقة حاسي مسعود ، جنوب الجزائر) باستخدام المياه الناتجة عن استخراج زيت الزيتون كمصدر للكربون.

يتعلق الجزء الأول بإنتاج المادة الفعالة بيولوجيا في وسط استزراع يحتوي على مياه نباتية كمصدر للكربون وتوصيف هذا الأخير، وتكشف النتائج التي تم الحصول عليها ما يلي: (أ) أن إنتاجية المادة الفعالة هي 0.15 جم/ لتر. (ب) المستحضر الحيوي المنتج له توتر سطحي قدره 32 (م ن م) و التركيز الحرج للمذيلات قدره 750 مجم / لتر. (ج) التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء يبين ان المفاعل الحيوي ذو طبيعة غليكوليبيدية.

تم تكريس الجزء الثاني لاختبار تأثير هذا المفاعل الحيوي في حماية الصلب من التآكل في وسط كلوريد الصوديوم بواسطة فقدان الكتلي.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المستحضر الحيوي له كفاءة مثبتة تساوي 68.88 % لدرجة حرارة 25 درجة مئوية في تركيز قدره 0.08 مجم / لتر.

الكلمات المفتاحية : التآكل, مثبت, عامل حيوي.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion d'un acier métallique en milieu NaCl (3%) par un biosurfactant issue d'une souche thermophile (*Bacillus licheniformis*) isolée à partir d'un sol sableux contaminé par les hydrocarbures pétroliers (région de Hassi Messaoud, sud algérien), en utilisant la margine comme source de carbone.

La première partie concerne la production du biosurfactant dans un milieu de culture contenant la margine comme source de carbone ainsi que la caractérisation de ce dernier, Les résultats obtenus révèlent que : **a)** le rendement de la production du biosurfactant est de 0,15 g/l ,**b)** le biosurfactant produit a démontré une tension superficielle de 32 mNm et une concentration micellaire critique de 750 mg/l. **c)** la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré que le biosurfactant est de nature Glycolipidique.

La deuxième partie a été consacrée à tester l'effet de ce biosurfactant dans la protection de l'acier contre la corrosion en milieu NaCl par la gravimétrie.

Les résultats obtenus montrent que le biosurfactant a une efficacité inhibitrice égale à 68.88% pour une température 25° C et une concentration de 0,08 g/l.

Mots clés: inhibiteur, corrosion, biosurfactant.

Abstract

This work concerns the inhibition of the corrosion of a metal steel in NaCl medium (3%) by a biosurfactant resulting from a thermophilic strain (*Bacillus licheniformis*) isolated from a sandy soil contaminated with petroleum hydrocarbons (region from Hassi Messaoud, southern Algeria), using the margin as a source of carbon.

The first part concerns the production of biosurfactant in a culture medium containing the margin as a source of carbon and the characterization of this last. The results obtained reveal that: **a)** the production yield of the biosurfactant is 0.15 g/l. **b)** the biosurfactant produced demonstrated a surface tension of 32 mNm and a critical micellar concentration of 750 mg / l. **c)** Fourier transform infrared spectroscopy has shown that the biosurfactant is of a Glycolipidic nature.

The second part was devoted to test the effect of this biosurfactant in the protection of steel against corrosion in NaCl medium by gravimetry.

The results obtained show that the biosurfactant has an inhibitory efficiency equal to 68.88% for a temperature of 25° C and a concentration of 0,08 g/l .

Keywords: corrosion, inhibitor, biosurfactant.

SOMMAIRE

Remerciement.	
Dédicace.	
.الملخص	
Résumé.	
Abstract.	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Introduction.....	1

CHAPITRE I : LA CORROSION ET LA PROTECTION PAR INHIBITION

I.1. Définitions de la corrosion.....	3
I.2. Types de corrosion.....	3
I.2.1. Corrosion chimique.....	3
I.2.2. Corrosion bactérienne.....	4
I.2.3. Corrosion électrochimique.....	4
I.3. Différents formes de la corrosion	4
I.4. Facteurs influençant la corrosion	6
I.4.1. Effet de la température.....	6
I.4.2. Effet d'acidité.....	6
I.5. Protection contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs.....	7
I.5.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion	7
I.5.2. Propriétés essentielles des inhibiteurs de corrosion.....	7
I.5.3. Utilisation des inhibiteurs.....	7
I.5.4. Type d'adsorption.....	8
I.5.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibitrice	9
I.5.6. Classes des inhibiteurs de corrosion.....	10
I.6. Méthodes d'évaluation de la corrosion	16
I.6.1. Gravimétrie (la perte de masse)	16
I.6.2. Courbes de polarisation	17

CHAPITRE II : PRESENTATION DES BIOSURFACTANTS

II.1. Définition des biosurfactant.....	19
II.2. Structure de biosurfactant	19
II.3. Classification des biosurfactants	20
II.3.1. Selon le poids moléculaire	20
II.3.2. Selon la nature biochimique	20
II.4. Production des biosurfactants	21
II.5. Microorganismes producteurs de biosurfactants	23
II.6. Paramètres influençant la production des biosurfactants.....	24
II.6.1. Influence de la source de carbone	24
II.6.2. Influence de la source d'azote	25
II.6.3. Influence des éléments minéraux et des ions du milieu de culture	25
II.6.4. Effet du pH	25
II.6.5. Effet de la Salinité.....	26
II.6.6. Effet de la température	26
II.6.7. Vitesse d'agitation et de l'aération	26
II.7. Propriétés des biosurfactants.....	26
II.7.1. Caractéristiques techniques excellentes	26
II.7.2. Stabilité thermique et chimique	27
II.7.3. Caractéristiques écologiques	27
II.8. Application des biosurfactans	27

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Production de biosurfactant	28
III.1.1. Isolement et origine de la souche utilisée pour la production des biosurfactants	28
III.1.2. Préparation de la préculture bactérienne	28
III.1.3. Préparation du milieu de culture	28
III.1.4.Extraction du biosurfactant	29
III.1.5. Techniques de mesure de la production du biosurfactant	29

III.1.6. Caractérisation du biosurfactant	29
III.2. Etude de l'inhibition de la corrosion du biosurfactant.....	30
III.2.1. Polissage	30
III.2.2.Préparation des solutions	30
III.2.3. Gravimétrie	31

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Production de biosurfactant	33
IV.1.1. Caractérisation des biosurfactants	34
IV.2. Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion	36
IV.2.1. Effet de la concentration inhibitrice	36
IV.2.2.Isotherme d'adsorption du biosurfactant sur la surface de l'acier	39
Conclusion générale.....	41
Références	

Liste des figures

Figure I.1 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B)anodiquesinterférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	10
Figure I.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	11
Figure I.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir desdroites de Tafel	16
Figure II.1: Structure d'un tensioactif.....	18
Figure II.2 : Schéma récapitulatif du test d'émulsion (%)......	22
Figure III.1: Dispositif expérimental de la gravimétrie.....	31
Figure IV.1 : Teste de déplacement de pétrole.....	34
Figure IV.2 : Spectres de FTIR de biosurfactant.....	35
Figure IV.3: Détermination de la CMC du biosurfactant.....	36
Figure IV.4 : Variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3% à 25 °C.....	38
Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3%.....	38
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans NaCl 3% en présence du biosurfactant à 25 °C.....	39
Figure IV.7: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans NaCl 3% en présence du biosurfactant à 25 °C.....	40

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents types de corrosion.....	5
Tableau I.2 : facteurs influençant la corrosion.....	6
Tableau II.1 : Principaux types de biosurfactants produits par différents microorganismes.....	23
Tableau II. 2 : Différents domaines d'application des biosurfactants.....	26
Tableau IV.1: vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différentes concentration de biosurfactant, pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3% pendant 24h à 25 °C.....	37

INTRODUCTION

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1], par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [2,3], etc....

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact. La protection d'un métal peut se faire à l'aide de différentes méthodes. Il existe sur le marché de très nombreux moyens de protection contre la corrosion, qui sont principalement développés pour l'industrie. Nous pouvons citer plusieurs solutions qui ont été utilisées pour résoudre ce problème : la protection par revêtements, protection électrochimique et l'utilisation des inhibiteurs [4]. On s'intéresse plus particulièrement aux composés dits inhibiteurs de corrosion et à leur classification. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse de corrosion [5].

La plupart des composés synthétiques et les surfactants d'origine chimique présentent une bonne action anticorrosive, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement [4]. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les produits naturels sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Pour cette raison, les scientifiques se sont intéressés aux surfactants produits par des organismes vivants appelés spécialement les biosurfactants [6].

Les biosurfactants sont des molécules tensioactives produites par certains microorganismes. Ceux-ci possèdent de nombreuses propriétés telles que la haute biodégradabilité, la non toxicité, la meilleure fonctionnalité dans des conditions extrêmes (pH acides, salinités et températures élevées, etc.) [7]. Ils peuvent être produits sur des substrats renouvelables [8], ce qui permet leur utilisation dans différents domaines d'application tels que l'environnement, l'industrie pétrolière, l'agronomie [9].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la production et la caractérisation du biosurfactant produit par *Bacillus licheniformis*, et l'étude de l'efficacité inhibitrice du biosurfactant dans la protection d'un acier en milieu salin NaCl 3% par l'utilisation des méthodes gravimétriques.

Pour mener cette étude nous avons adopté la démarche suivante

Le premier chapitre, est consacré aux différentes connaissances relatives au phénomène de la corrosion, les différents types et formes, ainsi que la présentation des inhibiteurs comme des moyens de protection.

Le deuxième chapitre présente un rappel sur les propriétés, la classification et l'application des biosurfactants.

Dans le troisième chapitre, traite les matériels et méthodes expérimentaux utilisés au cours de ce travail.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu salin, en présence des différentes concentrations des biosurfactants. Les résultats expérimentaux et les discussions, sont regroupés dans ce chapitre

Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

CHAPITRE I
LA CORROSION ET LA
PROTECTION PAR
INHIBITION

La corrosion est le phénomène de la dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

I.1. Définition de la corrosion :

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux, et humide lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides. [10,11].

I.2. Types de corrosion :

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grands types :

I.2.1. Corrosion chimique :

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

Réaction purement chimique entre la surface du matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple oxydation de l'acier (attaque par l'oxygène à haute température) [12].

I.2.2. Corrosion bactérienne :

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent 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 (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

I.2.3. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

Ce type de corrosion fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.

Elle correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- ✓ la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- ✓ la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

Tel que la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [13].

I.3. Différents formes de la corrosion :

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles cinq types principaux ont été identifiés (Tableau I.1) [14].

Tableau I.1 : Différents types de corrosion [14].

Formes	Caractéristiques	Exemples
<p>1.Uniforme</p> 	<p>Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante.</p>	<p>Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodiques; polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique.</p>
<p>2.Localisée</p> 	<p>Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble.</p>	<p>Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion inter granulaire.</p>
<p>3. Corrosion par piqûres</p> 	<p>Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation</p>	<p>Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques.</p>
<p>4. Dissolution sélective</p> 	<p>Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage</p>	<p>Dézincification des laitons (Cu- Zn).</p>
<p>5. Corrosion sous contrainte</p>	<p>Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique</p>	<p>Corrosion- Érosion, corrosion sous tension, corrosion par fatigue</p>

I.4. Facteurs influençant la corrosion :

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif est susceptible d'être activée par deux paramètres importants : la température et le pH, qui ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse [15].

I.4.1. Effet de la température:

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions [16].

I.4.2. Effet d'acidité:

Le pH de l'électrolyte est un agent qui influe négativement les réactions électrochimiques de la corrosion. La vitesse de la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [17].

On peut regrouper les facteurs de la corrosion en plusieurs classes selon l'action de milieu, la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant (Tableau I.2) :

Tableau I.2 : facteurs influençant la corrosion [14].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les Conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif -Teneur en Oxygène -pH du milieu -Température -Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des Revêtements protecteurs

I.5. Protection contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu [18]. La protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie [19].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs [20].

I.5.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [21].

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) « un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [22].

I.5.2. Propriétés essentiels des inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [23] :

- Abaisser la vitesse de corrosion de métal tout en conservant la caractéristique physicochimique de ce dernier.
- Être stable en présence d'autres constituants de milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu.
- Être stable à la température d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.

I.5.3. Utilisation des inhibiteurs :

Bien que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application [24] :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations);
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.5.4. Type d'adsorption :

Les inhibiteurs d'adsorption se sont ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal. L'adsorption de ces composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont connus à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique, ils sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [25].

a) Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons [25]

- Les liaisons de Van der Waals (toujours présentes),
- Les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur)
- Les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène).

La physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [25].

b) Adsorption chimique (Chimisorption) :

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent, conduit à une efficacité inhibitrice très importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [26].

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [26] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La meilleure efficacité généralement est constatée pour les inhibiteurs fixés par chimisorption, elle est souvent obtenue par des composés organiques (diamines, diphosphines, amino-alcools) [27].

I.5.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibitrice :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, El awardy...etc.

Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

a) Isotherme de langmuir :

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k C \quad (I.1)$$

θ : taux de recouvrement.

K : le coefficient d'adsorption .

C_{inb} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [28] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

b) Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inb} \quad (I.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation du taux de recouvrement θ en fonction de $\ln C_{inb}$, cette variation doit être linéaire.

Les constantes chimiques de vitesse sont en fonction de θ , il y a une attraction ou répulsion entre l'espèce adsorbée à la surface, ou a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_{inb} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.5.6. Les classes des inhibiteurs de corrosion :

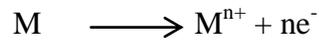
Les inhibiteurs de corrosion sont classés selon plusieurs critères, nous pouvons citer selon [29] :

- Le mécanisme d'action électrochimique;
- Les mécanismes d'interface ;
- Le domaine d'application ;
- La nature des produits.

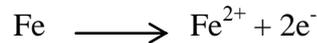
a) Selon le mécanisme d'action électrochimique :

La nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions [24] :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Exemple :



- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Ou :



❖ Inhibiteurs anodiques:

Les inhibiteurs anodiques agissent sur la dissolution de l'acier et ils réduisent la vitesse de corrosion par la formation d'une couche barrière sur le métal en bloquant les sites anodique (Figure I.1(B)). En matière de corrosion localisée les inhibiteurs anodiques les plus couramment utilisées est le nitrite de calcium, nitrite de sodium, benzoate de sodium et le chromate de sodium [30].

❖ Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques agissent par la formation d'une couche barrière sur le métal en bloquant les sites cathodiques (Figure I.1(A)) par la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^{+} en milieu acide [31].

❖ Inhibiteurs mixtes :

L'inhibiteur mixte travaille sur les deux types anodiques et cathodiques, il diminue la vitesse des deux réactions par la formation d'un film sur la surface métallique en bloquant à la fois les sites anodiques et cathodique [32].

b) Selon les mécanismes d'interface:

❖ Précipitation des films protecteurs de sel :

L'inhibition dans ce cas est due à la précipitation des films de sel insoluble à la surface métallique. Les inhibiteurs conduisant à la précipitation des films de sel insolubles sont habituellement des inhibiteurs cathodiques car la diffusion d'oxygène vers les sites

cathodiques est limitée ou bloquée. Toutefois, il est également anodique et inhibés par le film de sel (Exemple : Inhibiteur à base de zinc) [27].

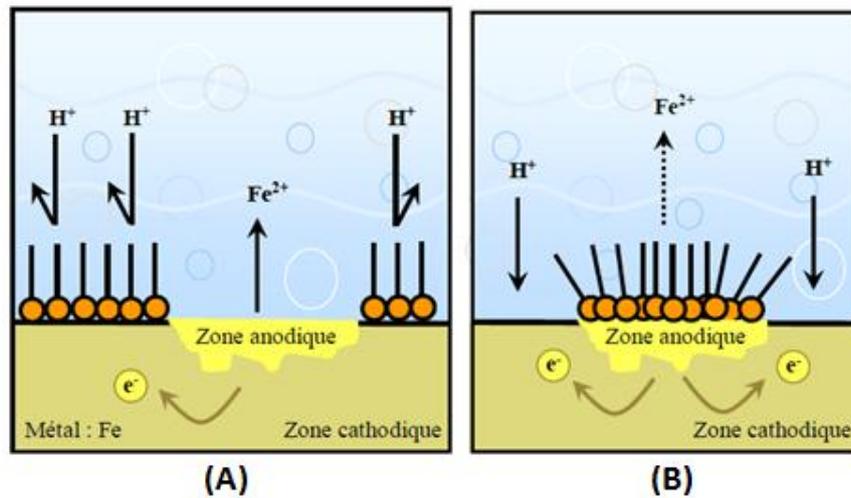


Figure I.1 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [33].

❖ **Précipitation des films ou polymérisation :**

Ce mécanisme d'inhibition est basé sur la formation de couches en surface par précipitation ou polymérisation. La couche formée sur le substrat métallique agit comme une barrière pour les espèces impliquées dans la réaction cathodique (oxygène) abaissant la corrosion. Les polyphosphates et organophosphates sont des inhibiteurs typiques conduisant à la précipitation d'un film. Ces derniers adhèrent aux sites cathodiques en empêchant l'accès de l'oxygène à ces endroits (Un exemple de ce type de mécanisme est l'inhibition par le diphénylphosphate).

❖ **Passivation :**

La passivation est un mécanisme qui se produit à la surface métallique elle peut être obtenue par des espèces oxydantes comme les chromates, les nitrates et les molybdates [27].

c) Selon le domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

❖ **Inhibiteur pour milieu acide :**

Sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de matériau.

❖ **Inhibiteur pour milieu neutre :**

La corrosion de milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous, servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

❖ **Inhibiteur pour phase gazeuse :**

Sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machine, etc. [34]

d) Selon la nature de l'inhibiteur :

❖ **Les inhibiteurs minéraux :**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibitions (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Zn^{2+} , Ca^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-) [35].

❖ **Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques ont connu un développement de plus en plus élevé avec le temps en termes d'inhibiteur de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée à celles de l'inhibiteur inorganique pour des raisons d'écotoxicités essentiellement. Le mode de protection de ces produits s'effectue par la fixation d'au moins un hétéro atome (l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore) sur la surface des métaux. [29].

❖ **Les inhibiteurs verts :**

Les inhibiteurs verts sont souvent des huiles ou bien des extraits obtenus par des plantes : des écorces, des racines, des feuilles, des graines, ... etc., [20] Ils ont aussi obtenus à partir des bactéries. Ces inhibiteurs ont un caractère non toxique et biodégradable.

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour examiner leur potentiel d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, S et O; ont montré une efficacité d'inhibition significative ; mais, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme agents anticorrosion. Très récemment

de nombreuses molécules écologiquement inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares [36,37] aux composés organiques [38].

Ainsi de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits naturels pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs.

➤ **Les biosurfactants comme inhibiteurs de corrosion :**

Les tensioactifs sont définis comme étant des molécules organiques amphiphiles d'origine naturelle ou plus souvent synthétique comprenant deux groupements, un hydrophile et l'autre hydrophobe.

Le groupement hydrophile ou tête polaire est constituée d'un seul ou de plusieurs groupements polaires, ionique ou non ioniques, contenant des hétéroatomes tel que N, O, S ou P, qui se trouvent dans des groupes amines, alcool, sulfonates, phosphate, etc... [29].

Le groupement hydrophobe ou lipophile est constitué d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaire, ramifiées ou aromatique. Ce groupe hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène [33].

Varvara Shubina et al., ont trouvés que des biosurfactants de nature lipopeptidique extraites de cellules bactériennes gram négative ont un effet d'inhibition sur la corrosion de l'acier au carbone en solution simulée de pores de béton avec addition de chlorures. L'observation des courbes de polarisation a montré que l'inhibiteur influe les deux réactions de la corrosion (inhibiteur de type mixte). Le rendement d'inhibition de la corrosion (IE) égale à 58,6%. [39]

BOUKHATEM A. et AOUF R. ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier API X52 en milieu NaCl (30 g/L) en présence de l'extrait de la prodigiosine (0,1 g/L) produite par une souche de *Serratiamarcenscens* isolée à partir d'un aliment fermenté traditionnel Algérien. Elles ont trouvées que l'inhibiteur réagit autant qu'inhibiteurs mixtes à 24 °C, anodique à 50 °C et cathodique à 80°C pour la même concentration ; Et que l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale de 99,27 % pour une concentration de 10 % à une température de 24°C . A des températures élevées, la prodigiosine n'a pas d'effet inhibiteur par contre, même à faibles concentrations, la prodigiosine favorise la corrosion [40].

Punniya kotti Parthipan et al., ont étudié l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone (API 5LX) dans une solution saline (35 g/L), et ils ont trouvés que l'ajout d'un

biosurfactant glycolipidique (10 mg) réduit fortement la perte de poids et la vitesse de corrosion. C'est un bon inhibiteur de corrosion avec une efficacité d'inhibition entre 80 et 87%. Le biosurfactant glycolipidique peut être utilisé comme inhibiteur microbien et même pour minimiser la corrosion [41].

Le biosurfactant produit par *P.fluorescens 495* a une efficacité inhibitrice contre la corrosion d'un acier dans un milieu NaCl (0.15 M), ce qui est confirmé par Catherine Dagbert et all. [42].

Kiana Alasvand Zarasvand et all, ils ont testés plusieurs biosurfactants de différentes souches bactériennes comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone, et ils ont trouvés que le biosurfactants produit par *Pseudomonas* inhibe la corrosion par formation d'une couche protectrice lors de l'adsorption sur la surface [43].

On peut regrouper les classes des inhibiteurs de corrosion dans la figure se dissous (Figure I.2) :

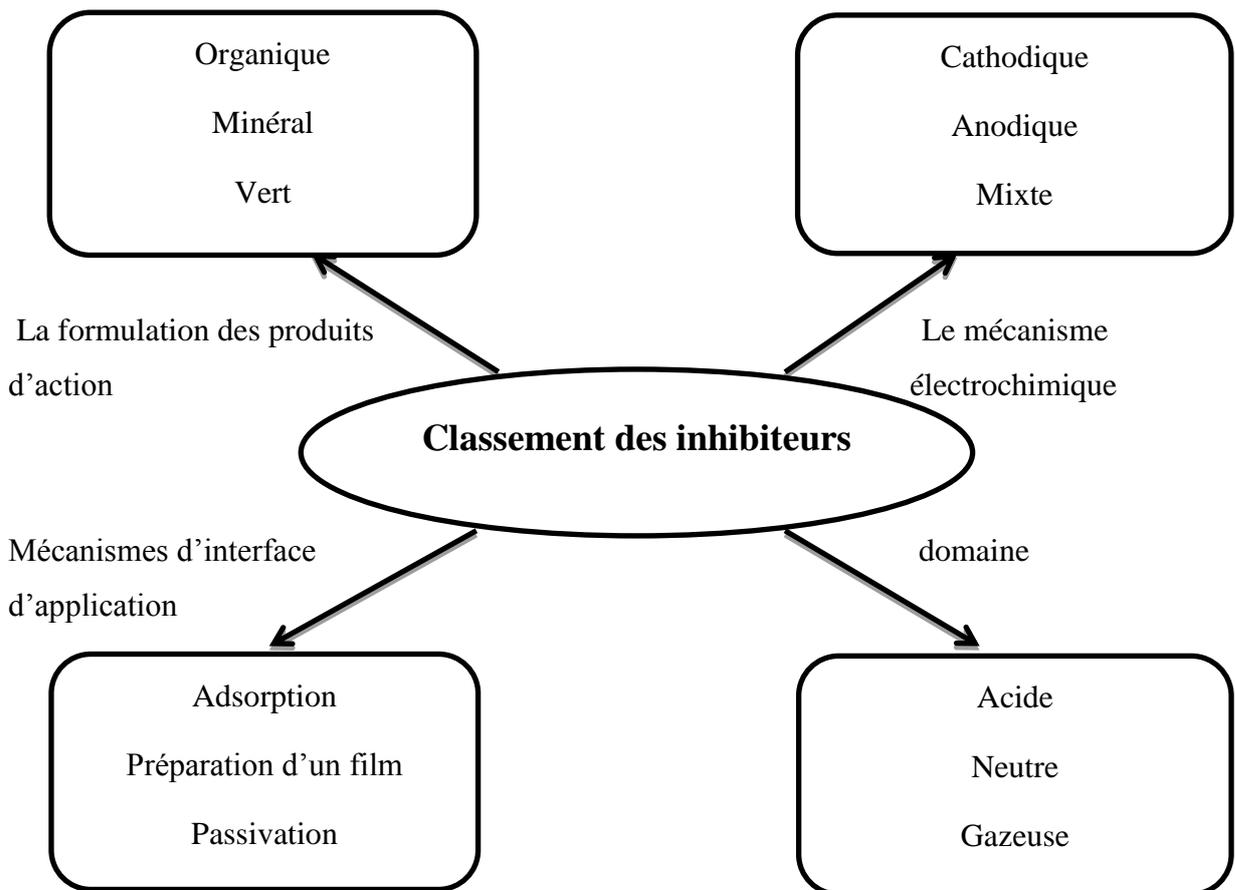


Figure I.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion [34]

I.6.Méthodes d'évaluation de la corrosion :

Afin d'estimer l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion d'une pièce métallique, on utilise les méthodes d'évaluations de la corrosion. Ils sont très nombreuses, nous cite les deux méthodes suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les courbes de polarisation.

I.6.1. Gravimétrie (la perte de masse) :

La mesure de perte de masse est une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔM ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [29], et la vitesse de corrosion du métal est évaluée à partir de la détermination de la quantité d'ions métaux passé dans la solution corrosive pendant le temps t d'immersion et traduite en perte de masse par cm^2 et par heure h .

La vitesse de corrosion est déterminée par la formule suivante :

$$w = \frac{\Delta M}{S \times t} \quad (\text{I.3})$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (\text{I.4})$$

ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t . S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

La valeur de l'efficacité inhibitrice ($EI(\%)$) est donnée par la formule suivante:

$$EI(\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (\text{I.5})$$

Où w_0 et w représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [29].

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte en masse, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent des méthodes plus complètes puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système [44].

I.6.2. Courbes de polarisation :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de courant (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

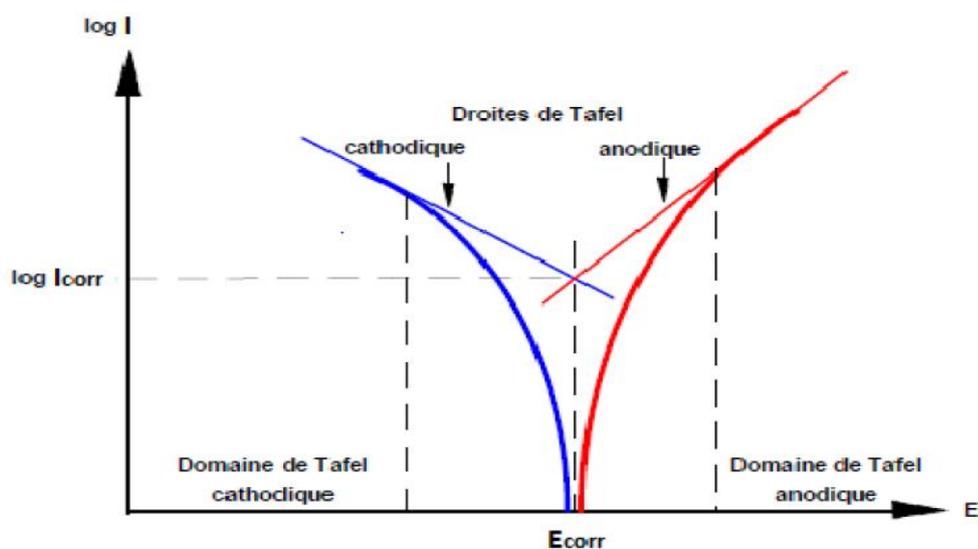


Figure I.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

CHAPITRE II
PRESENTATION
DES BIOSURFACTANTS

II.1. Définition des biosurfactants :

Les biosurfactants (ou surfactants biologiques) sont définis comme étant des molécules amphiphiles actives aux surfaces et produites par des cellules vivantes : des levures, bactéries et champignons. Leur structure dépend du type de microorganisme, de la nature du substrat et des conditions de la production [40,41]. Ils sont capables de s'accumuler à l'interface entre deux phases non miscibles comme l'huile et l'eau, tout en réduisant la tension de surface, et par conséquent, ils permettent à celles-ci de se mélanger et de s'interagir plus facilement.

II.2. Structure de biosurfactant :

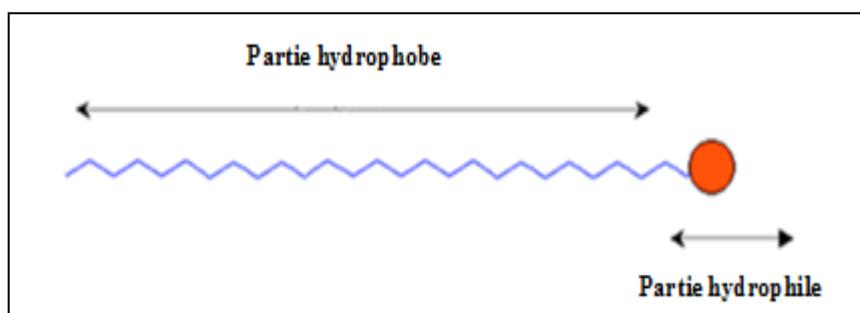


Figure II.1: Structure d'un tensioactif

Les biosurfactants sont constitués d'une partie hydrophile polaire et d'une partie hydrophobe apolaire (figure II.1). Leur structure dépend du type de microorganisme, de la nature de substrat et des conditions de production. Généralement, le groupement hydrophile (soluble dans l'eau) est constitué par une variété de groupements fonctionnels d'acides aminés, protéines, peptides cycliques, acides carboxyliques, polysaccharides et (mono ou di) alcool gras ; et le groupement hydrophobe non polaire (soluble dans l'huile) est une chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou insaturée (C_8 à C_{22} : linéaire ou ramifié), un acide gras à longue chaîne, hydroxy-acide gras ou α -alkyl- β -hydroxy-acide gras [42-45]. La portion hydrophile de la molécule permet de distinguer quatre types de tensioactifs chimiques [43, 46] : les cationiques qui possèdent une charge positive ; les

anioniques, agents de surface possédant un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions chargés négativement ; les non ioniques, sans charge et les amphotères (zwitterioniques) qui possèdent deux groupements hydrophiles. La partie hydrophobe, quant à elle, influe sur la chimie du surfactant par l'aromaticité, le nombre d'atomes de carbone et le degré de ramification [46].

II.3. Classification des biosurfactants :

Les biosurfactants sont classés selon leur composition chimique, poids moléculaire, propriétés physico-chimiques, mode d'action et origine microbienne.

II.3.1. Selon le poids moléculaire :

a) Faible poids moléculaire :

Sont très mobiles à l'interface et ils sont efficaces pour diminuer les tensions de surface et interfaciale. En conséquence, ils recouvrent rapidement l'interface huile-eau fraîchement créé pendant l'émulsification. Dans cette catégorie, nous avons principalement les monoglycérides, les 17 lécithines et les lysolécithines, les glycolipides et les saponines, les alcools gras et les acides gras[47].

b) Haut poids moléculaire ou polymères :

Connus comme bioémulsifiants qui sont plus efficaces à stabiliser le complexe huile-eau émulsion sans une réduction importante de la tension de surface. Ils contiennent les groupes de protéines ou des lipopolysaccharides et des polysaccharides (hydrocolloïdes) [47].

II.3.2. Selon la nature biochimique :

Universellement, un biosurfactant typique est soit anionique ou neutre, il se compose de tête hydrophile (principalement des acides aminés, peptide ou phosphate cyclique, hydrate de carbone comme mono / disaccharides, polysaccharides) et une queue hydrophobe (essentiellement des acides gras insaturés, saturés, linéaires, ramifiés ou hydroxylés) [44,48, 49,50].

Pour cela on distingue cinq grandes classes de biosurfactants : Les glycolipides, les lipopeptides, les phospholipides, les liposaccharides et les lipides neutres [51].

- a) **Les glycolipides** : sont constitués d'hydrates de carbone en combinaison avec une longue chaîne d'acides aliphatiques ou d'acide hydroxyaliphatiques[51]. Les glycolipides les plus étudiés sont les rhamnolipides, les tréhalolipides et les sophorolipides.
- b) **Les lipopeptides** : sont composés d'un lipide attaché à une chaîne polypeptide.
- c) **Les phospholipides**: sont formés de groupements alcool, phosphate et de chaîne lipidique. Healy et Bognolo [51,52] indiquent qu'ils sont présents dans tous les microorganismes.
- d) **Les lipopolysaccharides**: ou polymériques sont constitués d'une ou plusieurs unités saccharides et d'acides gras. Ce sont les biosurfactants possédant la masse molaire la plus élevée.
- e) **Les acides gras et lipides neutres**: sont d'origine végétale, animale ou microbienne.

Du fait de leur forte production et de leurs propriétés tensioactives importantes, les biosurfactants les plus communs et les plus étudiés sont les glycolipides et les phospholipides [44, 53, 54].

II.4. Production des biosurfactants :

Les microorganismes producteurs de biosurfactants se développent de manière aérobie dans un milieu aqueux contenant une ou plusieurs sources de carbone comme des hydrates de carbone, des huiles ou des hydrocarbures [52,55]. La structure et les caractéristiques d'un biosurfactant dépendent des conditions de croissance, de la source de carbone utilisée et du type de microorganisme.

Les diverses applications de biosurfactants nécessitent une méthode facile, rapide et fiable pour découvrir les bactéries productrices de biosurfactants. Les techniques utilisées pour évaluer la production du biosurfactant sont : le test de déplacement d'huile, l'activité hémolytique et la tension de surface et l'indice d'émulsification E_{24} (%).

a) Activité hémolytique :

L'hémolyse sur gélose au sang a été largement utilisée pour le criblage de bactéries productrices des biosurfactants. Cette technique a été découverte par Bernheimer et al. [56] elle a été déjà utilisée pour quantifier la surfactine [57] et les rhamnolipides [58].

b) Tension de surface :

Le phénomène de tension de surface peut être expliqué en termes d'énergie, c'est une mesure de l'énergie libre de surface par unité de surface nécessaire pour apporter une molécule au sein d'une phase à la surface. Augmenter la surface d'un liquide coûte de l'énergie, pour minimiser cette dernière, la plus part des liquides prennent la forme de la plus petite des surfaces. Car c'est la forme sphérique qui présente la surface la plus petite par rapport aux autres formes de volumes, en effet, la tension de surface est donnée par la relation : $\gamma = \frac{W}{\Delta A}$ (W : travail ou l'énergie qu'il faut fournir (à température et pression constantes) pour accroître la surface du liquide d'une quantité. ΔA : La tension de surface s'exprime en J/m^2 ou mN/m).

Le criblage des microorganismes producteurs des biosurfactants repose sur la mesure de tension superficielle du milieu de croissance, un bon biosurfactant entraîne une réduction minimale de la tension superficielle.

c) Test de déplacement de pétrole :

Cette technique est définie comme un test qualitatif de criblage des souches productrices des biosurfactants. Cette méthode est basée sur la caractéristique du biosurfactant à changer l'angle de contact à l'interface huile-eau. La pression de surface du biosurfactant est capable de déplacer l'huile. Les solutions contenant plusieurs biosurfactants sont incapables de former des gouttes stables et par la suite un étalement total est observé sur la surface huileuse, tandis que, les solutions dépourvues de biosurfactants vont conserver la forme déposée sur la surface huileuse. Cette méthode est facile à réaliser, simple, sensible et reproductible. Cependant, cette technique n'est pas corrélée à la réduction de la tension de surface pour confirmer sa fiabilité. [59]

d) Activité émulsifiante :

L'émulsification est pratiquement estimée par l'indice d'émulsification E_{24} , la méthode est résumée dans la figure (II.2).

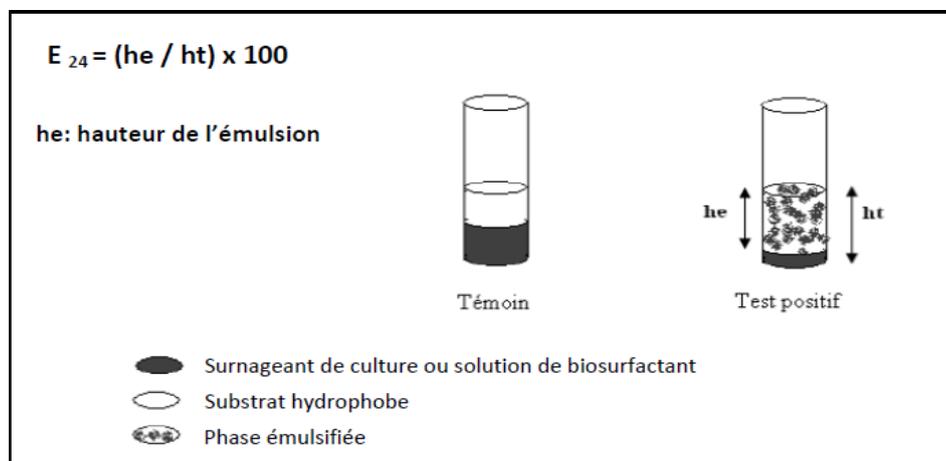


Figure II.2 : Schéma récapitulatif du test d'émulsion (%)

I.5. Microorganismes producteurs de biosurfactants :

Les biosurfactants sont principalement produits par des micro-organismes se développant de manière aérobie dans un milieu aqueux contenant une ou plusieurs sources de carbone, comme les hydrates de carbone, les huiles ou les hydrocarbures. Ces microorganismes sont en général des levures, des champignons ou des bactéries (Tableau II.1).

Le principal rôle physiologique du biosurfactant est de permettre aux microorganismes de se développer sur des substrats insolubles en réduisant la tension interfaciale entre l'eau et le substrat, rendant ce dernier plus facilement accessible [60].

Les bactéries utilisées pour produire les biosurfactants sont en général issues de sols contaminés par des molécules hydrophobes comme les hydrocarbures. Elles sont donc isolées de leur milieu naturel pour être ensuite cultivées en laboratoire. Ceci permet de faire des tests pour choisir la meilleure source de carbone et d'optimiser les milieux de culture afin d'obtenir un taux de production maximum.

Tableau II.1 : Principaux types de biosurfactants produits par différents microorganismes.

Microorganismes	Type des biosurfactants	Références
<i>P.fluorescens</i>	lipopeptidique	[39]
<i>Serratiamarcescens</i>	prodigiosine	[40]
<i>P. mosselii F01</i>	glycolipidique	[41]
<i>Bacillus licheniformis</i>	Peptidolipides	[61]
<i>Bacillus subtilis</i>	Surfactine	[62]
<i>Bacillus velezensis</i>	Peptidolipides	[63]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> CPCL	Rhamnolipides	[64]
<i>Rhodococcus</i> sp. ST5	Glycolipides	[65]
<i>Rhodococcus</i> sp. 33	Polysaccharides	[66]

II.6. Paramètres influençant la production des biosurfactants:

Le type et la quantité des biosurfactants produits varient avec la composition du milieu (source de carbone ou autres nutriments) et les conditions de culture (température, agitation, pH, etc.).

II.6.1. Influence de la source de carbone :

La source de carbone est l'un des paramètres influençant la production des biosurfactants, soit par induction, soit par diminution de la quantité produite.

La revue bibliographique a montré que des sources de carbone solubles dans l'eau (glycérol, glucose, mannitol ou éthanol) sont utilisées pour produire des rhamnolipides : cependant les rendements semblent être inférieurs à ceux obtenus sur des substrats insolubles [66,67] comme des n-alcanes ou de l'huile d'olive.

En effet, les bactéries ont la capacité de croître sur des substrats hydrophobes. Par exemple, une souche de *Pseudomonas aeruginosa* 19SJ a produit des biosurfactants sur un substrat constitué de phénanthrène ou de naphthalène [68],

II.6.2. Influence de la source d'azote :

De nombreuses études ont montré que la synthèse de rhamnolipides se produisait lorsqu'il y avait un excès de carbone dans le milieu ou lorsque l'azote était en quantité limitée [44, 67,69]. Pour avoir des rendements de production optimums, il est nécessaire d'avoir un rapport C/N optimum, et surtout que l'azote soit un facteur limitant pour favoriser la production de biosurfactants. Par exemple, Guerra-Santos et al. [70] ont obtenu une production maximale pour un rapport C/N variant de 16/1 à 18/1, alors qu'ils n'ont pas observé de production pour des rapports inférieurs à 11/1, où l'azote n'est pas limité.

II.6.3. Influence des éléments minéraux et des ions du milieu de culture :

La limitation de la concentration des éléments minéraux et ions peut avoir aussi un effet sur la production des biosurfactants au niveau quantitatif et qualitatif. Ainsi on peut observer une augmentation de la production en rhamnolipides en limitant l'apport en fer, en phosphate [71, 72, 44]. On note aussi une meilleure production de tréhalolipides si on limite l'apport en ions métalliques, en phosphate et en chlorure de sulfate.

L'addition du fer et du manganèse dans le milieu de culture stimule la production de biosurfactants chez *Bacillus subtilis*[73,44] et *Rhodococcus* sp.[65]. Il semblerait qu'une concentration limitante en ions magnésium, calcium, potassium sodium ou éléments traces induise une augmentation de la production [70].

II.6.4. Effet du pH :

Desai et Banat [44] indiquent que pour une souche de *Pseudomonas aeruginosa*, le pH du milieu de culture doit se situer entre 6,0 et 6,5. A des pH inférieurs ou supérieurs, la production de biosurfactants chute rapidement. D'autres souches comme *Norcardiacorynbacteroides* sont in affectées par des pH variant de 6,5 à 8,0. Mata-Sandoval *et al.* [60] ont montré que suivant le pH, les rhamnolipides produits avaient une structure différente et s'organisaient différemment. Par exemple, à un pH de 5,5, la structure était de forme lamellaire alors qu'à des pH supérieurs, des vésicules étaient formées. Le pH du milieu joue un rôle important dans la production de sophorolipides [74,75].

II.6.5. Effet de la Salinité :

La concentration en sels influence la production des biosurfactants, cependant, des concentrations supérieures à 10% n'affectent pas certains biosurfactants, bien qu'il soit observé une légère diminution sur les concentrations micellaires critiques [41, 65].

II.6.6. Effet de la température :

Les biosurfactants produits par des souches thermophiles résistent à des températures élevées ; les propriétés physico-chimiques des biosurfactants, produits par *Bacillus sp.* A des températures supérieures à 40 °C, si bien que la tension de surface, la tension interfaciale et l'efficacité de l'émulsification restent stables après autoclavage à 120 °C pendant 15 min [65,76].

L'augmentation de la température provoque des altérations dans la composition des biosurfactants produits chez *Arthrobacterparaffineus*[65] et *Pseudomonas sp* DSM2874 [77].

II.6.7. Vitesse d'agitation et de l'aération :

Chez les levures, il semble que la production des biosurfactants augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et de l'aération [65]. Les milieux de culture sont agités lors de la production. Pour les bactéries, une augmentation de la vitesse d'agitation induit une augmentation des vitesses de cisaillement et donc un rendement moindre. L'effet inverse est observé lorsque les organismes producteurs sont des levures [44]. La disponibilité de l'oxygène peut également affecter la production à travers son effet sur l'activité cellulaire ou la croissance.

II.7. Propriétés des biosurfactants :

Les biosurfactants possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques, mais ils ont plusieurs avantages :

II.7.1. Caractéristiques techniques excellentes :

- Diminution de la tension interfaciale ($\approx 0,1$ dy/cm) ;
- Diminution de la tension de surface (≈ 27 dy/cm) ;
- Emulsifiants (50- 100%) ;
- Pouvoir moussant (mousse stable) ;
- CMC (concentration micellaire critique) (20- 200 mg/l) ;
- Pouvoir antibiotique ou fongicide.

II.7.2. Stabilité thermique et chimique :

Plus stables que les tensio-actifs chimiques : pH (2-10), salinité (5- 20%) et température (4-100 °C).

II.7.3. Caractéristiques écologiques :

- Biodégradables et non toxiques ;
- Temps de stockage long ;
- Production à partir des déchets industriels (effluents des huileries, graisse animale, lactosérum, déchets riches en amidon,) en diminuant leur effet polluant et conduisant à une réduction du coût de production.

II.8. Application des biosurfactants :

Compte tenu de leurs propriétés, les biosurfactants sont utilisés dans de nombreux domaines (tableau II.2)

Tableau II. 2 : Différents domaines d'application des biosurfactants [48]

Fonction	Champ d'application
Inhibiteur de corrosion	Environnement
Emulsifiant et dispersant	Cosmétique, peinture, produit alimentaire
Solubilisant et microémulsions	Pharmaceutique, articles de toilette
Agent mouillant et pénétrant	Pharmaceutique, industrie textile, peinture
Détergent	Nettoyants ménagers, produits de l'agriculture
Agent moussant	Cosmétique, articles de toilette
Agent épaississant	Peintures
Agent séquestrant des métaux et Aide à la croissance bactérienne	Minerais, traitement des huiles usagées pour boues des stations d'épuration, fermentation
Désémulsifiant	Traitement des déchets
Dispersant	Séparation des mélanges goudron /pétrole ou goudron/eau
Récupération de ressources	Récupération assistée de pétrole

CHAPITRE III
MATERIELS
ET MEYHODES

III.1. Production de biosurfactant :

III.1.1. isolement et origine de la souche utilisée pour la production des biosurfactants :

La souche bactérienne utilisée est de gram positive, thermophile et de type respiratoire aérobie, isolée d'un sol sableux provient d'un borbier pétrolier contaminé par les hydrocarbures de la région de Hassi-Messaoud (sud d'Algérie).

III.1.2. Préparation de la préculture bactérienne :

Les souches conservées à 4 °C ont été ensemencées sur milieu liquide LB et puis incubées à 45 °C pendant 16 h pour avoir un bon trouble de croissance ($DO_{600}=1$). Ces dernières cultures ont servi à inoculer les milieux qui seront employés pour suivre la production des biosurfactants.

- Composition du milieu liquide LB : Le milieu de culture riche utilisé est le milieu Luria-Bertani (LB) dont la composition par litre est la suivante: 5 g extrait de levure, 10 g tryptone et 10 g NaCl.

III.1.3. Préparation du milieu de culture :

Les expériences ont été réalisées dans des flacons de 500 ml contenant 100 ml de milieu minimum « MM », additionné de 0.5% de la margine comme source unique du carbone. Ce milieu liquide est inoculé avec 5% de la préculture. L'incubation s'effectue à 45 °C sous une agitation de 150 tr/min 24 heures.

- Composition du milieu minimum: Le milieu de culture liquide utilisé est à base de sels minéraux et milieu minimum (MM), sa composition (g/l) est : NH_4Cl (0,4), K_2HPO_4 (0,3), NaCl (10), $MgCl_2$ (0,33), $CaCl_2$ (0,05), extrait de levure (0,1). Le pH est ajusté entre $7,1 \pm 0,2$. Ensuite, le milieu est stérilisé à 120 °C pendant 20 min.

III.1.4.Extraction du biosurfactant :

Après 24h d'incubation de la souche cultivée sur milieu MM additionné par la margine 0,5% . Le bouillon de culture a été centrifugé à 4000 tr/min pendant 20 min. Le précipité est récupéré par centrifugation à 4000 tr/min pendant 20 min. L'extraction a été effectuée une fois à l'aide d'acétate d'éthyle (grade analytique=99%). Le solvant a été ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif de marque HEIDOLPH .

III.1.5. Techniques de mesure de la production du biosurfactant :

Les diverses applications de biosurfactants nécessitent une méthode facile, rapide et fiable pour la sélection de bactéries produisant des biosurfactants. La production de biosurfactants est toujours détectée par la mesure de : l'hydrophobicité de la surface cellulaire [78], test de déplacement d'huile, l'indice d'émulsification (E_{24}) et la tension de surface [79].

a) Tension de surface :

Dans le but de suivre l'évolution de la production de biosurfactant synthétisé par la souche performante et de déterminer de façon indirecte la concentration de biosurfactant produit dans le milieu, des mesures de tension de surface ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre. Pratiquement, un volume de 15 ml de culture a été prélevé et centrifugé (8000 tr/min pendant 20 min). Le surnageant est récupéré pour la mesure de la tension de surface, entre chaque mesure, la plaque de platine a été rincé avec de l'acétone. Trois lectures ont été effectuées pour chaque échantillon. L'unité de la tension de surface est le $mN.m^{-1}$.

b) Test de déplacement de pétrole :

Dans une boîte de Pétri contenant 10 ml d'eau distillée, un volume de 100 μ l de pétrole brut est étalé sur toute la surface de l'eau distillée. Ensuite, 10 μ l du surnageant de culture ont été légèrement placés au centre du film de pétrole. Le diamètre (cm) de la surface halo claire est mesuré après 30 secondes. Plus le diamètre est large, plus la production en biosurfactant est importante .

III.1.6. Caractérisation du biosurfactant :

a) Analyse par FTIR :

L'échantillon est préparé par micropastillage KBr de 1 ou 2 mm et à une concentration d'environ 0.01% (0.5mg d'échantillon/49.5mg de KBr) en masse et soumis à une pression de $1bars/cm^2$. La pastille ainsi formée est analysée à l'aide d'un appareil de marque JASCO

FT/IR-4100. Les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés entre 400 et 4000 cm^{-1} et enregistrés par un logiciel SPECTRAMANAGER avec une résolution de 8 cm^{-1} d'où les spectres obtenus représentent $T = f(\gamma)$ avec T : transmittance, γ : nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .

b) Concentration micellaire critique :

La concentration micellaire critique (CMC) a été déterminée par la méthode de dilution en mesurant la tension superficielle à chaque dilution, puis en traçant la courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de la solution du biosurfactant brut. La concentration du biosurfactant, au delà de laquelle la tension de surface n'a pas changé, a été définie comme la CMC.

III.2. Etude de l'inhibition de la corrosion du biosurfactant :

Cette partie est consacrée à la description du dispositif de mesures et condition opératoire utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice du biosurfactant sur la corrosion de l'acier dans un milieu salin NaCl 3%.

III.2.1. Polissage :

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries. Ensuite, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée puis séchés par papier filtre.

III.2.2. Préparation des solutions :

a) Solutions électrolytiques :

La solution électrolytique a été obtenue comme suit:
30g de NaCl (99%) a été dissoudredans un litre d'eau distillée pour obtenir une solution de NaCl 3%. La solution électrolytique obtenue a été stockés dans des bouteilles en verre.

b) Solutions inhibitrices :

L'inhibiteur utilisé dans ce travail, c'est le biosurfactant. L'intervalle des concentrations utilisées est entre 0,01g/l et 0,1g/l, qui sont préparées à partir des dilutions de la solution mère de concentration 0,5g/l.

III.2.3.Gravimétrie :

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

a) Dispositifs :

- Un bain marie été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée.
- Des béccher de 100 ml.
- Des pinces en plastique utilisés pour maintenir les échantillons.
- Des papiers abrasifs de granulométrie croissante (220 jusqu'au 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision.



Figure III.1: Dispositif expérimental de la gravimétrie

b) Protocole :

Cette méthode ne nécessite pas un appareillage compliqué. Son principe consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur (le biosurfactant).

Les dimensions des échantillons d'alliage utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

Les pièces métalliques, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 100ml contenant une solution de NaCl 3%, sans et avec l'addition de l'inhibiteur dans différentes conditions (voir figure III.1). La valeur de l'efficacité inhibitrice

est donnée par la moyenne de 3 essais effectués dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure III.1

c) Mesure de la vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminée par la formule suivante :

$$w = \frac{\Delta M}{S \times t} \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{h)} \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

ΔM : la perte de masse en g ;

M_1 (g) : la masse de l'échantillon avant l'essai ;

M_2 (g) : la masse de l'échantillon après l'essai.

S : la surface exposée en cm^2 ;

t : le temps d'exposée dans la solution en heure.

d) L'efficacité inhibitrice :

L'efficacité inhibitrice ($E\%$) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

w et w_0 représentent les vitesses de corrosion de matériau étudié respectivement en présence et en absence d'inhibiteur.

CHAPITR IV
RESULTATS
ET DISCUSSIONS

IV.1. Production du biosurfactant :

La souche bactérienne aérobie thermophile utilisée dans ce travail a été isolée à 45 °C à partir des sols contaminés par le pétrole brut de la région de Hassi-Messaoud (sud d'Algérie) [48]

La récupération du biosurfactant dépend principalement de : la charge ionique, la solubilité dans l'eau ou dans les solvants organiques et de la localisation (extracellulaire, intracellulaire ou lié à la cellule). La majorité des biosurfactants sont secrétés dans le milieu.

En effet, la séparation par l'extraction à l'acétate d'éthyle donne un rendement en biosurfactant de 0,15 g.l⁻¹. Le précipité obtenu est une poudre cristalline soluble dans l'eau et/ou le méthanol, de couleur marron.

La structure et les caractéristiques d'un biosurfactant dépendent des conditions de croissance et de la source de carbone utilisée. On obtient souvent un bon rendement avec un substrat insoluble.

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier, immergé dans une solution NaCl 3% en présence et en absence d'inhibiteur (biosurfactnat), ont été obtenus par la technique de perte de poids. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et des graphes.

L'étude de la capacité productrice de biosurfactant par la souche bactérienne est basée sur : la mesure de la tension de surface et du diamètre de la surface halo claire (test de déplacement de pétrole). Les résultats expérimentaux montrent clairement que la plus grande réduction de la tension de surface (32 mN.m⁻¹) est obtenue après un jour d'incubation, à cette valeur de TS, le diamètre de la surface halo clair étaient de 9 cm (figureIV.1).

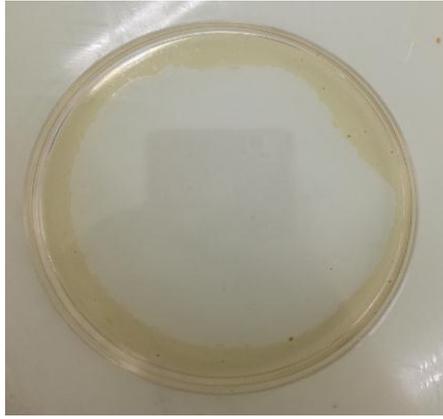


Figure IV.1 :Teste de déplacement de pétrole

IV.1.1.Caractérisation du biosurfactant :

a) Caractérisation structurale de biosurfactant :

Analyse FTIR (Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) :

La spectroscopie d'absorption d'infrarouge permet de connaître la nature des différents groupements chimiques présents dans le biosurfactant donc de prédire leurs structures (figure IV.2).

La composition moléculaire de biosurfactant évaluée par FTIR a révélé la présence de plusieurs bandes provenant de la contribution des différents groupes fonctionnels appartenant à des lipides, des protéines et d'autres.

- La bande d'absorption de 3425 cm^{-1} résulte des vibrations d'élongation des liaisons N–H dans les amides.
- Les bandes d'absorption de 2922 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} ont été assignées à la vibration d'étirement des groupes des aliphatiques CH_x.
- La bande de haute absorbance située à 1717 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C=O dans les esters, aldéhydes ou l'acide carboxylique. L'absorbance dans cette région signifie la présence de groupement carbonyle dans la partie peptidique de la molécule,
- Deux bandes à 1446 cm^{-1} et 1389 cm^{-1} sont dues à l'absorption des vibrations CH et aux déformations des groupes CH₂ et CH₃.

- Les bandes à 1241 cm^{-1} et de 1046 cm^{-1} ont été affectées aux liaisons (CO) et (CN) qui s'étendent par vibration.

Le biosurfactant peuvent être de nature glycolipidique. D'autres moyens analytiques comme la LC-MS et l'analyse RMN seront nécessaires pour confirmer l'exactitude de la nature des biosurfactants .

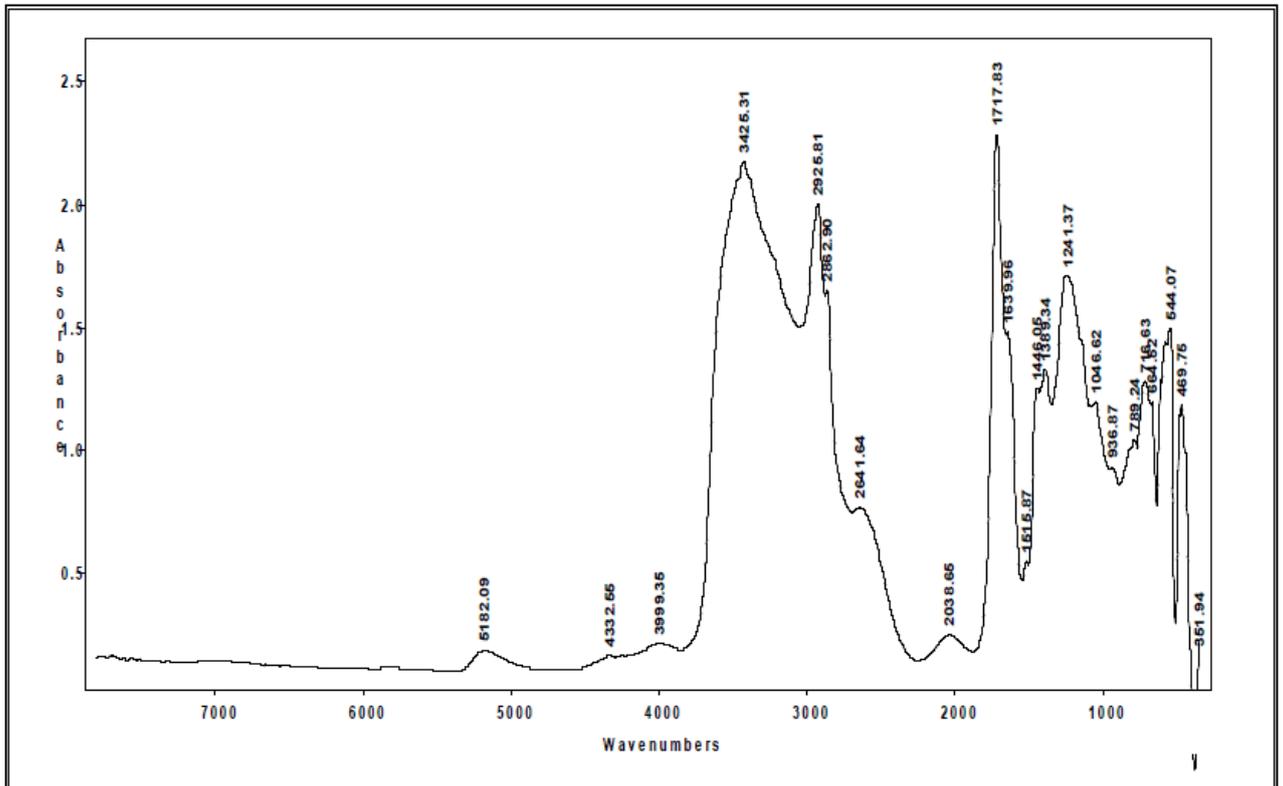


Figure IV.2: Spectres de FTIR de biosurfactant

b) Détermination de la concentration micellaire critique :

La valeur de la concentration micellaire critique dépend de plusieurs paramètres : la longueur de chaîne (partie hydrophobe), la nature de la tête hydrophile, la température, la salinité et le pH.

Les tensions superficielles ont été déterminées pour différentes concentrations de biosurfactant (50 mg.l^{-1} à $2,5\text{ g.l}^{-1}$). A partir d'une certaine concentration, la tension superficielle demeure constante: la solution est saturée en biosurfactant et des micelles se forment. Cette concentration seuil est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure sous dessous (figure IV.3).

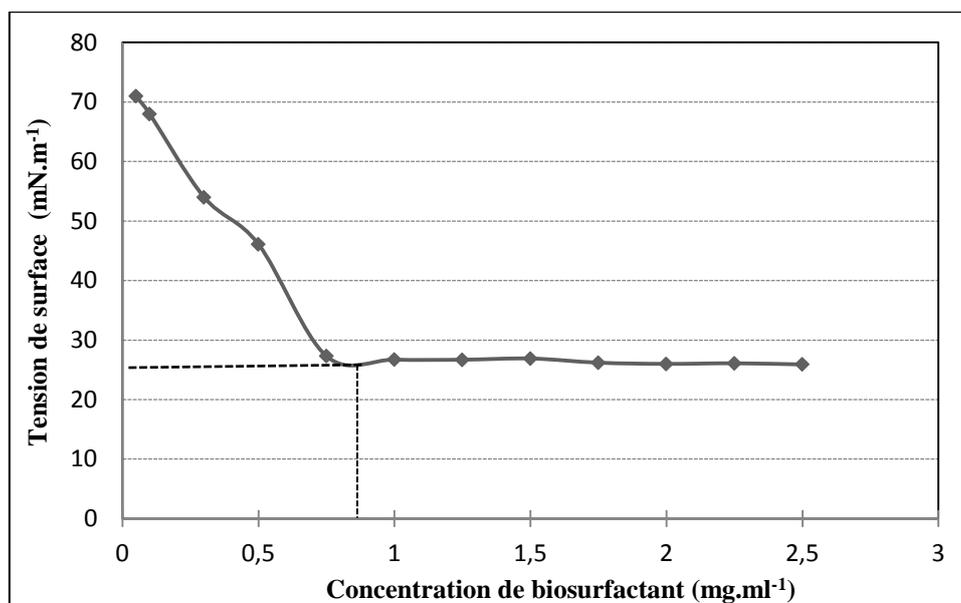


Figure IV.3 : Détermination de la CMC du biosurfactant

Les résultats expérimentaux montrent que l'activité de surface est inversement proportionnelle à la concentration de biosurfactant pour des valeurs inférieures à 750 mg.l^{-1} , au-delà, la tension de surface garde une valeur presque constante ($25,9 - 27,3 \text{ mN.m}^{-1}$). Par conséquent, la CMC du biosurfactant est de 750 mg.l^{-1} . L'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration de biosurfactant est illustrée par la figure IV.3.

Cependant, il est important pour plusieurs applications de biosurfactants d'établir leur CMC, en effet, au-dessus de cette concentration, les biosurfactants n'ont pas un effet supplémentaire prévue sur l'activité de surface.

IV.2. Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion :

IV.2.1. Effet de la concentration inhibitrice :

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du biosurfactant sur la corrosion de l'acier en milieu NaCl. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration sur la corrosion de l'acier.

Les conditions expérimentales utilisées sont :

- Concentration de NaCl 3%.
- La température de la solution, 25°C

- La gamme de concentration du biosurfactant entre 0,02 et 0,08 g/l.

L'étude de l'influence de la concentration de biosurfactant sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 25°C durant 24h. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \text{ (IV.1)}$$

Le tableau IV.1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion **W** et de l'efficacité inhibitrice (**E%**) déterminées par gravimétrie pour différentes concentration du biosurfactant en milieu chlorure de sodium 3%.

Tableau IV.1: vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différentes concentration de biosurfactant, pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3% pendant 24h à 25 °C.

C (g/l)	S (cm ²)	ΔM (g)	W (g/s.h)	E %
0	9.4300	0.0025	1,104 .10 ⁻⁵	-
0.02	9.4300	0.0017	7,511 .10 ⁻⁶	31.19
0.04	9.3944	0.0014	6,209 .10 ⁻⁶	43.75
0.06	9.1470	0.0011	5,005 .10 ⁻⁶	54.66
0.08	9.7052	0.0008	3,434 .10 ⁻⁶	68.88

Les résultats de l'étude comparative portés dans le tableau (IV.1) permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier. Et pour une concentration de 0,08 g/l, présente une efficacité d'environ 68,88%.

L'analyse des résultats du tableau (IV.1) nous montre clairement que l'inhibiteur testé possède une activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5 %.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croit avec la concentration.

Ce comportement pourrait être attribué à l'interaction du biosurfactant avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

Les courbes de l'évaluation de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice $E\%$ de l'acier doux en milieu NaCl 3%, lors de l'ajout de l'inhibiteur synthétisé à différentes concentration sont représentés dans les figures (IV.4) et (IV.5).

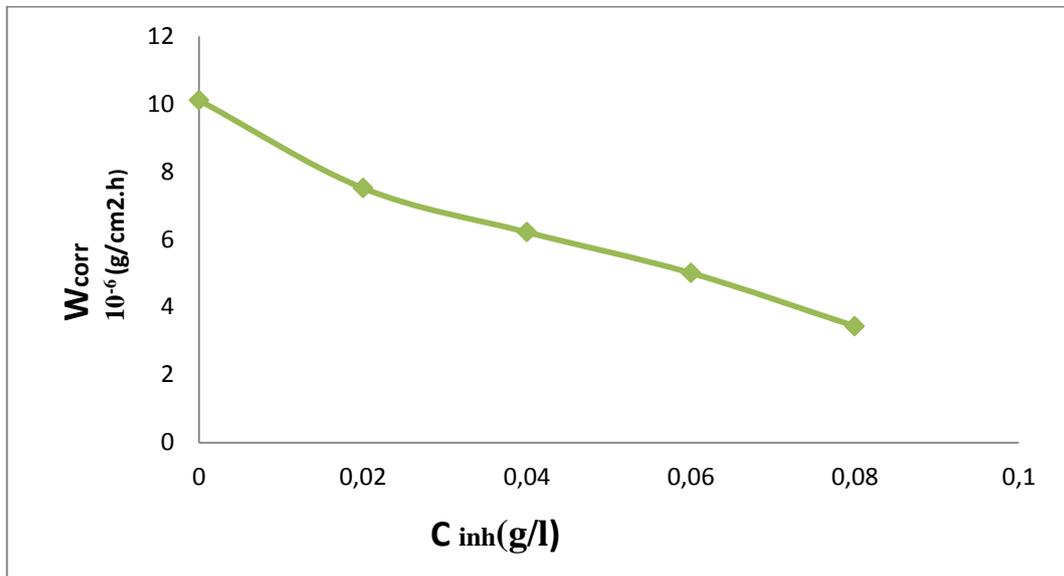


Figure IV.4 : Variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3% à 25 °C

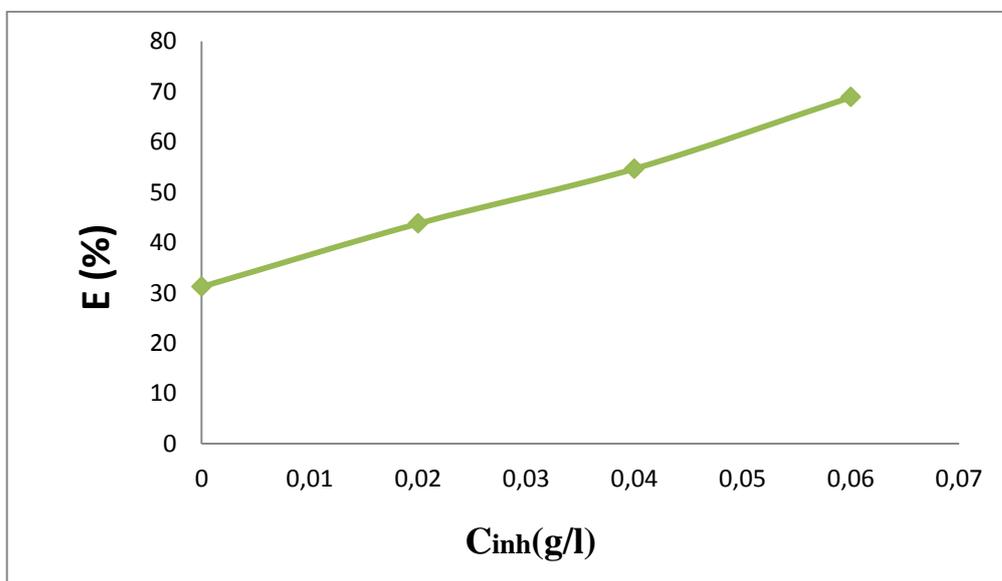


Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3%.

IV.2.2. Isotherme d'adsorption du biosurfactant sur la surface de l'acier :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ est définie par la relation suivante [28]:

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \quad (\text{IV.2})$$

θ est utilisé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de la substance tensioactive synthétisée. Ainsi, différentes isothermes correspond Langmuir et Temkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = kC \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (\text{IV.3})$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inb} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (\text{IV.4})$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (C_{inb}) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les courbes d'isotherme d'adsorption de Langmuir et Temkin de l'acier dans NaCl 3% en présence du biosurfactant à 25°C sont dans les figures (IV.6) et (IV.7).

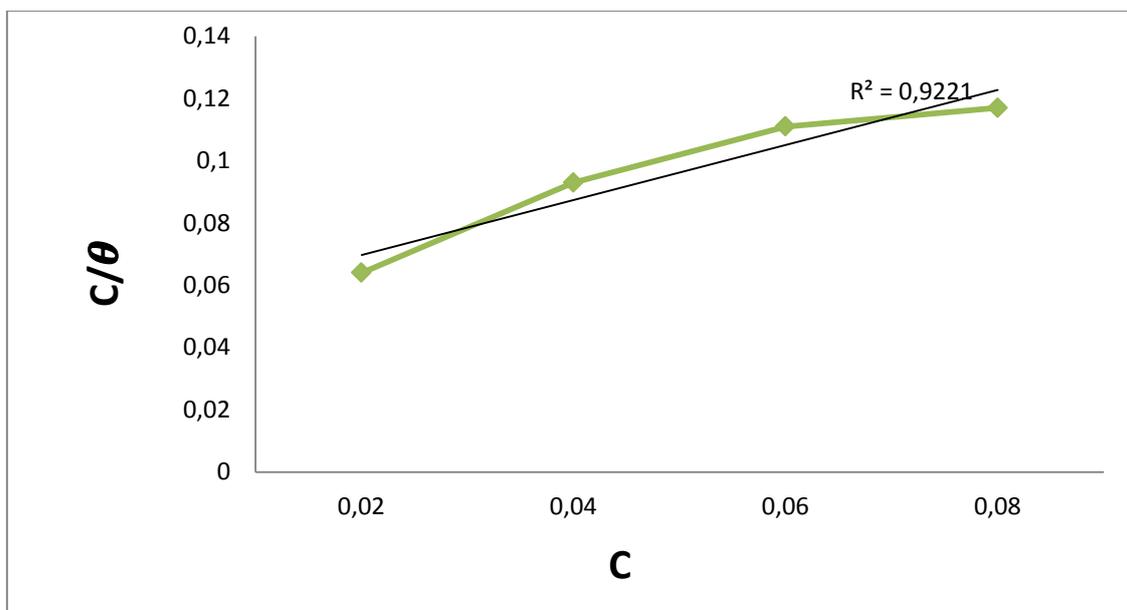


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans NaCl 3% en présence du biosurfactant à 25°C.

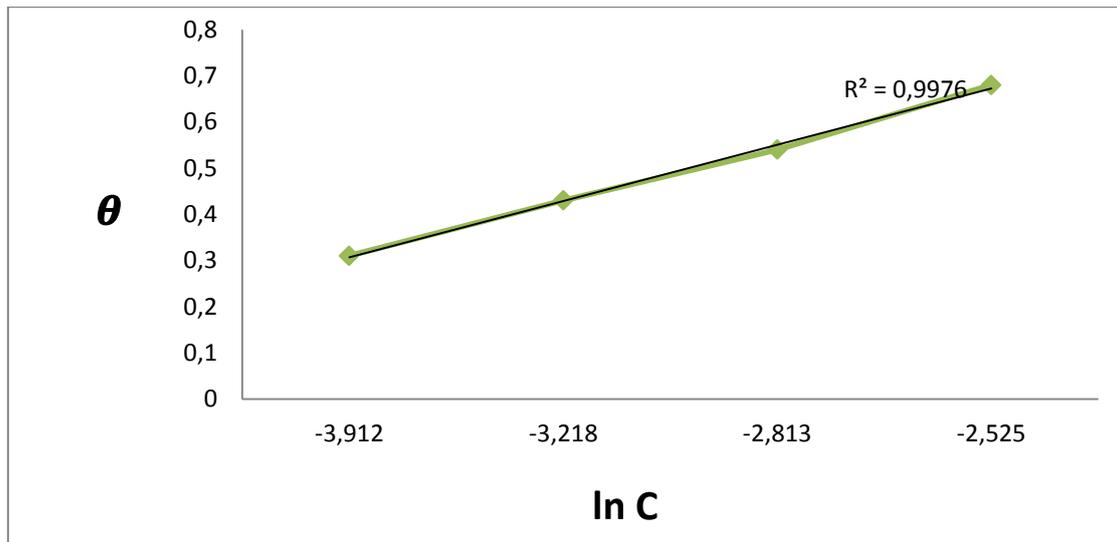


Figure IV.7: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans NaCl 3% en présence du biosurfactant à 25°C.

La courbe θ en fonction de $\ln C$ est linéaire pour la biosurfactant (figure IV.5), cela montre que l'adsorption du biosurfactant sur la surface de l'acier en milieu NaCl obéit à l'isotherme d'adsorption Temkin (il y a une attraction ou répulsion entre l'espèce adsorbée et la surface).

❖ **Les paramètres thermodynamiques :**

l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - R.T.Ln(55K)$$

En utilisant l'équation (IV.4), la valeur de $K = 3.96$ L/g.

La valeur 55 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [80] donc l'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G^{\circ}_{ads} = - 13.33$ KJ/mol.

Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} voisines de -20 KJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) ; alors que celles proches de -40 KJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et les surfaces métalliques (adsorption chimique) [81,82]. La valeur de ΔG°_{ads} calculée est supérieure à -20 KJ/mol, indiquant que le biosurfactant est physiquement adsorbé sur les surfaces métalliques.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce présent travail, nous avons essayé étudié l'efficacité inhibitrice d'un biosurfactant issue d'une souche thermophile (*Bacillus licheniformis*) isolée à partir d'un sol sableux contaminé par les hydrocarbures pétroliers (région de Hassi Messaoud, sud algérien) à partir de la margine comme source de carbone .Sur la tenue à la corrosion de l'acier dans le milieu chlorure de sodium 3% par la méthode gravimétrique.

La première partie de l'étude s'est intéressée à la production et la caractérisation du biosurfactant. Les résultats obtenus ont révélé que le biosurfactant produit a démontré une tension de surface de 32 mN /m, une CMC était 750 mg.l⁻¹. la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré que le biosurfactant est de nature glycolipidique .

Le deuxième partie de l'étude a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de biosurfactant bruts sur l'acier en milieu NaCl 3%.

Les résultats obtenus démontrent que :

- Le biosurfactant possède un pouvoir inhibiteur intéressant contre la corrosion de l'acier doux en milieu NaCl 3% à 25°C, il atteint les valeurs de l'ordre 68,88% à la concentration 0,08 g/l.
- L'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans le milieu diminue la vitesse de corrosion.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur.
- L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Temkin,
- La valeur d'énergie libre standard ΔG°_{ads} est égal à -13,33 KJ/mol à 25°C, indique que le biosurfactant est physisorbés sur la surfaces de l'acier.

REFERENCES

- [1] Hussin M.H. et Kassim M.J. "Materials Chemistry and Physics" 125 (2011) 461–468.
- [2] Abiola O.K. et James A.O. "Corrosion Science" 52 (2010) 661–664.
- [3] Hussin M. H., Kassim M. J., Razali N.N., Dahon N.H. et Nasshorudin D., Arabian Journal of Chemistr, (2011).
- [4] Ostovari A., Hoseinie S.M., Peikari M., Shadizadeh S.R. et Hashemi S.J., Corrosion Science, 51 (2009) 1935–1949.
- [5] Abiola O.K. et Tobun Y., Chinese Chemical Letters, 21 (2010) 1449–1452.
- [6] Das, P., Mukherjee, S., Sen, R. "Improved bioavailability and biodegradation of a model polyaromatic hydrocarbon by a biosurfactant producing bacterium of marine origin", *Chemosphere*, 72(2008) 1229–1234.
- [7] Makkar, R.S., Cameotra, S.S., Banat, I.M. "Advances in utilization of renewable substrates for biosurfactant production", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2011) 1–5.
- [8] Dziegielewska, E., Adamczak, M. "Evaluation of waste products in the synthesis of surfactants by yeasts", *Chem. Pap.*, 67(2013) 1113–1122.
- [9] Sachdev, D.P., Cameotra, S.S. "Biosurfactants in agriculture", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 97(2013) 1005–1016.
- [10] Bardal E. «Corrosion and protection» (2004).
- [11] Normad B. et Balland B. « prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique », presses polytechniques, (2004).
- [12] Coeuret F. et Storck A. « Elément de Génie Electrochimique, Technique & Documentation », Lavoisier, (1993).
- [13] Ropital F. « Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques », Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [14] Uhlig H.H. «Corrosion and Corrosion Control», Wiley, New York, (1971).
- [15] khoukhi F. « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) », Université M'hamed Bougara – Boumerdes , Thèse de Doctorat (2008).
- [16] Vivaliya K. « Influence de la temperature sur la corrosion electrochimique des aciers », Ecole polytechnique de Thiès , Master (1988).
- [17] Tarek A. «Oil recovery mechanism and the material balance equation» 726, Butterworth-Heinemann, (1946).
- [18] Audisio S., Mazille H. et Sinicki C. « Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel », Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon (1984).

- [19] Constantin F. « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon-France, Université De Pitești-Roumanie (2011) 146 P.
- [20] Benmessaoud.D, Zertoubi.M, Irhzo.A et Azzi.M « Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique », Revue (2013) 855-866
- [21] Fiaud.C. Inhibiteurs de corrosion, techniques ingénieur, COR1005, M 160.
- [22] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965) 79.
- [23] Gérard Béranger hanrimazille « Corrosion et anti-corrosio », mécanique et ingénierie des matériaux, France, (2002).
- [24] FAUSTIN M. « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane. 168P.
- [25] R. Driver,R.J. Meakins, "Tafel slopes and Chemical Structure of Inhibitors of the Acid corrosion of Steel", J.Brit. Corros.Sci. 9 (1974) 233-243.
- [26] N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [27] Andreatta F., Lanzutti A. et Fedrizzi L. «Corrosion behaviour of AA8xxx aluminium fins in heat exchangers», article (2016).
- [28] H.Hamitouche "étude de l'efficacité inhibitrice de quelque tensioactif, synthétisés à partir de coupe pétrolières algériennes, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines",mémoire de magistère, USDB (2005).
- [29] Hamani H. « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff » These de doctorat, setif, Université Ferhat Abbas (2015).
- [30] Dariva C.G. and Galio A.F. «Corrosion Inhibitors, Principles, Mechanisms and Applications», InTech (2014).
- [31] Said M. « Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d'un acier en milieu acide », Université de Mentouri Constantine, faculté des science, Magister (2009).
- [32] Daniyal M. and Asif R. «Use of Corrosion Inhibitors for Steel Protection in Cementitious Composites» Revue, International Journal of Advanced Engineering Research and Science (2016).
- [33] Bentiss F. « synthèse organiques, Etudes des propriétés inhibitrice de la corrosion et propriétés complexantes », Université Chouaib Doukkali (2006).
- [34] Harik C. « Effet inhibiteur de tensioactif synthétisé à partir de gasoil algérien sur la corrosion de l'acier doux », Mémoire, Université Blida 1, (2017) 47 P.

- [35] Boukhatem A. Aouf R. « Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *Serratiamarcescens* » Memoire de master, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef (2016).
- [36] Gassa L.M., Vilche J.R., Ebert M., Juttner K. et Lorenz W.J., *Journal of Applied Electrochemistry*, 20 (1990) 677
- [37] ES-Salah K., Keddou M., Rahmouni K., Shrirri A. et Takenouti H. «Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac», *ElectrochimicaActa*, vol. 49, 2771-2778 (2004).
- [38] Bommersbach P. « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [39] V. Shubina, L. Gaillet, T. Chaussadent, T. Meylheuc et J. Creus " Biomolecules as a sustainable protection against corrosion of reinforced carbon steel in concrete", *Journal of Cleaner Production*, (2015).
- [40] A. Boukhatem et R. Aouf " Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *Serratiamarcescens* " ,memoire de fin d'etudes,(2016).
- [41] P. Parthipan, D. Sabarinathan, S. Angaiah, A. Rajasekar " Glycolipid biosurfactant as an eco-friendly microbial inhibitor for the corrosion of carbon steel in vulnerable corrosive bacterial strains" , *Journal of Molecular Liquids*, Molliq(2017).
- [42] C. Dagbert, T. Meylheuc, M. Noelle et B. Fontaine "Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens*" ,*ElectrochimicaActa* 51 (2006) 5221–5227.
- [43] K. A. Zarasvand, V. RavishankarRai " Microorganisms: Induction and inhibition of corrosion in metals" ,*International Biodeterioration et Biodegradation* 87 (2014) 66e74.
- [44] Laamari M.R., Benzakour J., Berrekhis F., Derja A., Villemin D. « Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 M par l'acide hexa méthylène diamine tétra méthyle phosphonique », Article (2010)
- [45] Sobrinho, H.B.,Luna, J.M.,Rufino, R.D.,Porto, A.L.F.,Sarubbo, L.A. "Biosurfactants: Classification, properties and environmental applications",*In Recent Developments in Biotechnology*, 1st ed.; Studium Press LLC: Houston, TX, USA, Volume 11(2013) 1–29.
- [46] Banat, I.M., Franzetti, A., Gandolfi, I., Bestetti, G., Martinotti, M.G., Fracchia, L., Smyth, T.J., Marchant,R. "Microbial biosurfactants production, applications", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*87 (2010) 427–444.

- [47] Healy M. G., Devine C. M. and Murphy R., "Microbial production of biosurfactants", *Resources, Conservation and Recycling*, 18, (1996), 41 - 57.
- [48] Parra J. L., Guinea J., Manresa M. A., Robert M., Mercadé M. E., Comelles F. and Bosch M. P., "Chemical characterization and physicochemical behavior of biosurfactants", *J.A.O.C.S.*, 66 (1), (1989), 141 - 145.
- [49] Desai J.D. and Banat I.M., "Microbial production of surfactants and their commercial potential", *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61, (1997), 47 - 64.
- [50] PacwaPlociniczak M., Plazo G.A., Piotrowska Z. and Cameotra S.S., "Environmental applications of biosurfactants: Recent Advances". *Int. J. Mol. Sci.* 12, (2011), 633 - 654
- [51] West C.C. and Harwell J.H., "Surfactants and subsurface remediation", *Environ. Sci. Technol.*, 36 (12), (1992), 2324 - 2330.
- [52] Rosenberg E. et Ron E.Z. "High- and low-molecular-mass microbial surfactants", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 52(1999) 2154 – 162 .
- [53] Banat I.M., Makkar R.S. et Cameotra S.S. "Potential commercial applications of microbial surfactants", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53 (2000) 495-508.
- [54] Smyth TJP, Perfumo A, Marchant R, Banat IM. "Isolation and Analysis of Low Molecular Weight Microbial Glycolipids Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology", *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg* (2010) 3705–3723.
- [55] Smyth TJP, Perfumo A, McClean S, Marchant R, Banat IM. "Isolation and analysis of lipopeptides and high molecular weight biosurfactants. In: Timmis KN(ed) Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology", *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg* (2010) 3689-3704
- [56] Healy M.G., Devine C. M. et Murphy R. "Microbial production of biosurfactants", *Resources, Conservation and Recycling*, 18 (1996) 41- 57.
- [57] Bognolo G. "Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons Colloids and Surfaces", 152 (1999) 41-52.
- [58] Falatko D.F. et J.T. Novak, "Effects of biologically produced surfactants on the mobility and biodegradation of petroleum hydrocarbons", *Water Environ. Res.* 64(1992) 163-169.
- [59] Kapadia, S.G., Yagnik, B.N. "Current trend and potential for microbial biosurfactants", *Asian J. Exp. Biol. Sci.* 4 (2013) 1–8.
- [60] Mulligan C.N. "Environmental application for biosurfactants", *Environmental Pollution*, 133 (2005) 183 - 198.
- [61] Johnson M.K. et Boese-Marrazzo D. "Production and properties of heat-stable extracellular hemolysin from *Pseudomonas aeruginosa*", *Infect. Immun.*, 29(1980) 1028 - 1033.

- [62] Youssef N.H., Duncan K.E., Nagle D.P., Savage K.N., Knapp R.M. et McInerney M.J. "Comparison of Methods to Detect Biosurfactant Production by Diverse Microorganisms", *Journal Microbiological Methods*, 56 (2004) 339 - 347.
- [63] Pacwa–Plociniczak, M., Plaza, G.A., Piotrowska–Seget, Z., Cameotra, S.S. "Environmental applications of biosurfactants: Recent advances. Int. J. Mol", *Sci*, 13 (2011) 633–654.
- [64] Amani H, Mehrnia MR, Sarrafzadeh MH, Haghghi M, Soudi MR. "Scale up and application of biosurfactant from *Bacillus subtilis* enhanced oil recovery", *Appl Biochem Biotechnol*, 162 (2010) 10–523.
- [65] Ruiz-Garcia, C., Bejar, V., Martinez-Checa, F., Llamas, I. & Quesada, E. "Bacillus velezensis sp. nov., a surfactant-producing bacterium isolated from the river Ve´lez in Ma´laga, southern Spain", *Int J Syst Evol Microbiol*, 55 (2005) 191-195.
- [66] Sobrinho H.B.S., Rufino R.D., Luna J.M., Salgueiro A.A., Campos-Takaki G.M., Leite L.F.C., Sarubbo, L.A. "Utilization of two agro industrial by-products for the production of a surfactant by *Candida sphaerica* UCP0995", *Process Biochemistry*, 43 (2008) 912-917.
- [67] Seghal Kiran, G. Anto Thomas, T. & Selvin, J. "Production of a new glycolipid biosurfactant from marine *Nocardia opacensis* MSA04 in solid-state cultivation. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces", 78 (2010) 8-16.
- [68] Arutchelvi, J. et Doble, M. "Characterization of glycolipid biosurfactant from *Pseudomonas aeruginosa* CPCL isolated from petroleum-contaminated soil", *Lett Appl Microbiol*, 51 (2010) 75-82.
- [69] Laycock, M.V., Hildebrand, P.D., Thibault, P., Walter, J.A. Wright, J.L.C. "Viscosin, a potent peptidolipid biosurfactant and phytopathogenic mediator produced by a pectolytic strain of *Pseudomonas fluorescens*. J", *Agric. Food Chem*, 39 (1991) 483-489.
- [70] Abu-Ruwaida A. S., Banat I. M., Haditirto et Khamis A. "Nutritional requirements and growth characteristics of a biosurfactant producing *Rhodococcus* Bacterium", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 7 (1991) 53 - 61.
- [71] Urai, M., Aizawa, T., Anzai, H., Ogihara, J., Iwabuchi, N., Neilan, B., Couperwhite, I., Nakajima, M. et Sunairi, M. "Structural analysis of an extracellular polysaccharide produced by a benzenetolerant bacterium, *Rhodococcus* sp", 33. *Carbohydr Res*, 341 (2006) 616-623.
- [72] Cameotra SS, Makkar RS, Kaur J, Mehta SK. "Synthesis of biosurfactants and their advantages to microorganisms and mankind", *Adv Exp Med Biol*, 672 (2010) 261–280
- [73] Déziel, E., Paquette, G., Villemur, R., Lépine, F., et Bisailon, J.G. "Biosurfactant Production by a Soil *Pseudomonas* Strain growing on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *App. Environ. Microbiol*, 62 (1996) 1908–1912.

- [74] Lang S, Wullbrandt D." Rhamnose lipids-biosynthesis, microbial production and application potential", *Applied MicrobiolBiotechnol*, 51 (1999) 22-32.
- [75] Guerra-Santos L., Kappeli O.et FiechterA."Dependence of *Pseudomonas aeruginosa*continuous culture biosurfactant production on nutritional and environmental factors", *Applied Microbiology and Biotechnology* 24 (1986) 443– 448.
- [76] Guerra-Santos L.H., Kappeli, O. and FiechterA."*Pseudomonasaeruginosa*biosurfactant production in continuous culture with glucose as carbon sources", *Applied and Environmental Microbiology*, 48 (1984) 301-305 .
- [77] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F., "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil", *A review:Engineering Geology*, 60 (2000),1371–380.
- [78] Pruthi V. and Cameotra S.S., "Rapid Identification of Biosurfactantproducing Bacterial Strains Using a Cell Surface Hydrophobicity Technique", *Biotechnology Techniques*, 11, (1997), 671 - 674.
- [79] Bodour A. A. and Miller-Maier R. M., "Application of a Modified dropcollapsing Technique for Surfactant Quantitation and Screening of Biosurfactant-producing Microorganisms", *Journal of Microbiological Methods*. 32, (1998), 273 - 280.
- [80] Z. B. Stoinov et al, *Electrochemical Impedance.*, Nauka, Moscow (1991).
- [81] F.B. Growcock et J.H Jasinski, *J. Electrochem.Soc.*, 136, 2310 (1989).
- [82] Z. Stoinov *Electrochim, Acta*, 35, 1493 (1989)