

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



En vue d'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : **Chimie des produits naturels**

Thème

Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier par un biosurfactant synthétisé localement

Mémoire présenté par :

Rabet khaoula

Benghellab Houria

Soutenu publiquement devant les jurys composés de :

Dr.Z.Zeffouni

Président Université de Blida1

Dr.F.Benmered

Examineur Université de Blida1

Dr.R.Mehdaoui

Promotrice Université de blida1

Mme.S.Hadjala

Co-Promotrice Université Blida1

Promotion 2019-2020

Remercîment

Avant tout, nous tenons de remercier celui qui nous a créé, protégé, aidé et qui nous 'a donné entre bien d'autres, la patience et le courage pour accomplir entre autres notre mémoire master dans les meilleures conditions en disant « Dieu Merci ».

*Tout d'abord, nous tenons particulièrement à remercier notre rapporteur de mémoire **Dr.Razika Mehdaoui** pour nous avoir fait confiance, nous avoir encouragée et conseillée tout en nous laissant une grande liberté. Pour son soutien et sa grande générosité, qu'il soit assuré de notre profonde gratitude.*

*Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire surtout **Mme.Hadjala Soumia**, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.*

Nous remercions les membres du jury, pour avoir accepté de juger notre travail et tous les enseignants du département de la chimie. Et nous n'oublions pas un vif remerciement à toute notre famille qui n'ont jamais arrêtés notre soutenir.



Dédicace

Je tiens tout d'abord à remercier le bon dieu de m'avoir aidé à réaliser ce mémoire.

Je dédie ce mémoire :

- ✓ *A mes très chers parents avec toute ma reconnaissance.*
- ✓ *A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ni sacrifices, ni privation ne l'ont empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.*
- ✓ *A mon cher papa qui a su se montrer patiente, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*
- ✓ *A mon mari **Sellam Rabah** qui était toujours présent et compréhensif.*
- ✓ *A mes frères **Salim, Lyes et Oussama** et mes sœurs : **Salma ; Zina et Rahma** qui étaient toujours à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager. Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements.*
- ✓ *A ma grande famille : **Benghellab**, grands et petits.*
- ✓ *A tous mes amis (es) et collègues de la promotion.*
- ✓ *Ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.*

Benghelleb Houria

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que je dédie ce modeste travail

À MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

À MES CHERES ET ADORABLES SŒURS ET FRERES

Zahra, Douaa, Khadidja, Mouhamed et mon petit frère El Hassen

De ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

À DE MES GRANDE MERES

Qui m'ont accompagné par ses prières et ses douceurs, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur.

À LA MEMOIRE DE MES GRAND-PERES

J'aurais tant aimé que vous soyez présents.

À MES CHERS ONCLES, TANTES, LEURS EPOUX ET EPOUSES A MES CHERS

COUSINS COUSINES

À CHERS MES AMIES

À TOUS CEUX QUE J'AIME

Rabet Khaoula

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة تأثير تثبيط التآكل لفولاذ XC48 في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة عامل خافض للتوتر السطحي (المفاعل الحيوي) محلي الصنع، ناتج عن سلالة بكتيرية محبة للحرارة، معزولة من تربة رملية ، تأتي من مستنقع نفطي ملوث بالهيدروكربونات في منطقة حاسي مسعود (جنوب الجزائر) ؛ تستخدم 0.5% من المياه النباتية كمصدر وحيد للكربون.

يتعلق الجزء الأول بإنتاج المفاعل السطحي الحيوي في وسط استزراع يحتوي على ماء نباتي كمصدر للكربون بالإضافة إلى توصيف الأخير، وتبين النتائج التي تم الحصول عليها ما يلي:

(أ) أظهر المفاعل السطحي الحيوي المنتج توتراً سطحياً قدره 32 (ميلي نيوتن/ متر)، وتركيز حرج للمذيلات قدره 750 (ميلي جرام/ لتر).

(ب) أظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أن المفاعل السطحي الحيوي الناتج هو ذو طبيعة جليكوليبيدية.

خصص الجزء الثاني لاختبار تأثير هذا العامل الحيوي في حماية فولاذ XC48 ضد التآكل في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة فقدان الكتلي.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المفاعل السطحي الحيوي له كفاءة مثبتة للتآكل تساوي 93.52% لدرجة حرارة 20 درجة مئوية وتركيز قدره 0.5 (جرام / لتر).

الكلمات المفتاحية: المفاعل السطحي الحيوي، التآكل، مانع للتآكل.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M par un biosurfactant synthétisé localement ; issu d'une souche bactérienne thermophile gram positive 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) ; utilisé la margine 0,5% comme source unique du 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 biosurfactant produit a démontré une tension de surface de 32 mN/m, une concentration micellaire critique (CMC) de 750 mg/L.
- b) la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier 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 XC48 contre la corrosion en milieu HCl 1M par la gravimétrie.

Les résultats obtenus montrent que le biosurfactant a une efficacité inhibitrice égale à 93.52% pour une température de 20° C et une concentration de 0.5g/L.

Mot Clé : biosurfactant, corrosion, inhibiteur de corrosion.

Abstract

This work concerns the corrosion inhibiting effect of metal steel XC48 in HCl 1M medium by a biosurfactant synthesized locally; derived from a gram positive thermophilic bacterial strain of aerobic respiratory type, isolated from a sandy soil, comes from an oil quagmire contaminated by hydrocarbons in Hassi Messaoud region (southern Algeria); used 0.5% vegetable water as the sole carbon source.

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 biosurfactant produced demonstrated a surface tension of 32 mNm and a critical micellar concentration of 750 mg /L.
- b) 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 HCl 1M by gravimetry.

The results obtained show that the biosurfactant has an inhibitory efficiency equal to 93.52% for a temperature of 20° C and a concentration of 0.5 g/L.

Keywords: biosurfactant, corrosion, inhibitor.

Liste des figures

FigureI.1 : La corrosion microbienne d'un acier	5
FigureI.2 : vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH.....	7
FigureI.3 : Corrosion uniforme	8
FigureI.4 : Corrosion localisée	8
FigureI.5 : Corrosion par piqure sur l'armature.....	9
FigureI.6 : Forme de piqures	9
FigureI.7 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	10
FigureI.8 : Corrosion intergranulaire.....	11
FigureI.9 : Corrosion sous contrainte	11
FigureI.10 : Corrosion-érosion d'un tuyau en acier inoxydable	12
FigureI. 11: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....	12
FigureI.12: Corrosion filiforme d'aluminium	13
FigureI.13: Les critères d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	15
Figure I.14: Le mécanisme d'inhibition de la corrosion du métal par des biosurfactant	19
Figure I.15: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique	21
FigureI.16: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	22
Figure II.17 : Présentation schématique d'un surfactant.....	26
Figure II.18 : Structure des types de quelques surfactants chimiques.....	27
Figure II.19 : Structure chimique de quelques glycolipides.....	28
Figure II.20 : Structure chimique de quelques biosurfactants communs.....	29
Figure II.21: Représentation schématique d'une micelle de biosurfactant.....	37
FigureII.22 : Les fonctions des biosurfactants les plus demandées pour usage industriel	40
Figure IV.23 :Dispositif expérimental de la gravimétrie.....	49
Figure V.24 : Test de déplacement de pétrole.....	51
Figure V.25 : Spectres de FTIR de biosurfactant.....	53
Figure V.26 : Détermination de la CCM de biosurfactant	53
Figure V.27 : Variation de la vitesse en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20°C.....	58
Figure V.28 : Variation de l'efficacité en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20°C.....	56
Figure V.29 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de biosurfactant à 20°C.....	58
Figure V.30 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de biosurfactant à 20°C.....	58

Liste des tableaux

Tableau I.1: Facteurs influençant de la corrosion	6
Tableau II.2 : Structure chimique de différents types des biosurfactants	26
Tableau II.3 : Principaux types de surfactants biologiques.	32
Tableau II.4 : les méthodes communes employées dans la récupération de biosurfactants.....	34
Tableau II.5 : Quelques biosurfactants et les micro-organismes qui les produisent.	35
Tableau II.6 : Classes majeures des biosurfactants et réduction de la tension de surface	37
Tableau II.7 : Toxicité de biosurfactants comparée à celle de surfactants chimiques.....	39
Tableau V.8 :.....	43
Tableau V.9 :Vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice pour différents concentrations de biosurfactant pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M pendant 6h à 20°C.....	55

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicace

ملخص

Résumé

Abstract

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I: LA CORROSION ET LA PROTECTION PAR INHIBITION

I.1 : Généralité sur la corrosion..... 3

I.2 : Classification des différents types de corrosion 3

I.2.1 : La corrosion chimique..... 3

I.2.2 : La corrosion électrochimique..... 4

I.2.3 : La corrosion microbienne (la biocorrosion)..... 5

I.3 : Facteurs de corrosion 5

I.3.1 : Effet de température 6

I.3.2 : La teneur en oxygène 7

I.3.3 : Les bactéries..... 7

I.3.4 : Effet d'acidité..... 7

I.3.5 : La salinité 7

I.4 : Différents types de la corrosion 8

I.4.1 : La corrosion généralisée..... 8

I.4.2 : La corrosion localisée..... 8

I.5 : Protection contre la corrosion 13

I.6 : Définition d'un inhibiteur de corrosion 14

I.7 : Critères d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion..... 14

I.8 : Les classes des inhibiteurs de corrosion 15

I .8.1 : Le mécanisme d'action électrochimique.....	15
I .8.2 : Le mécanisme réactionnel.....	16
I .8.3 : Le domaine d'application.....	17
I .8.4 : La nature de la molécule inhibitrice.....	18
I .9 : Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	19
I .9.1 : Méthodes classiques.....	20
I .9.2 : Méthodes électrochimiques.....	20
I .10 : Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	22
I .10.1 : Isotherme de Langmuir	23
I .10.2 : Isotherme de Temkin.....	23
I .10.3 : Isotherme de Frumkin	24
I .11 : Utilisations industrielles des inhibiteurs.....	24

CHAPITRE II : PRESENTATION DES BIOSURFACTANTS

II .1 Généralité sur les biosurfactants :.....	26
II .2 Structure des biosurfactants :.....	26
II .3 Classification des biosurfactants :	27
II .3.1 La structure chimique et la nature biochimique :.....	27
II .3.2 Le poids moléculaire :.....	29
II .4 Production des biosurfactants :.....	30
II .4.1 Activité hémolytique :.....	30
II.4.2 Tension de surface :	30
II .4.3 Test de déplacement de pétrole :.....	31
II .4.4 Activité émulsifiante :.....	31
II .5 Microorganismes producteurs de biosurfactants :.....	31
II .6 Les paramètres influençant la production des biosurfactants :.....	32
II .6.1 Influence de la source de carbone :.....	32
II .6.2 Influence de l'azote :	32
II .6.3 Influence du pH :.....	33
II .6.4 Influence des sels minéraux :.....	33
II .6.5 Influence des ions du milieu de culture :	33
II .6.6 Influence de l'oxygène :.....	33
II .6.7 Influence de la vitesse d'agitation :.....	33

II .6.8 Influence de la Température :	33
II .6.9 Influence de Salinité :	34
II .7 Extraction des biosurfactants du milieu de croissance :	34
II .8 Biosynthèse et rôle physiologique :	35
II .9 Propriétés physico-chimique des biosurfactants :	36
II .9.1 Caractéristiques physiques des biosurfactants :	36
II .9.2 Modification des structures des systèmes diphasiques :	37
II .9.3 Propriétés chimiques des biosurfactants :	38
II .10 Toxicité de biosurfactants :	38
II .11 Caractérisation structurelle des biosurfactants :	39
II .12 Application des biosurfactants :	39

CHAPITRE III : APPLICATION DES BIOSURFACTANTS COMME INHIBITEUR DE CORROSION

III.1 Application des biosurfactants comme inhibiteur de corrosion :	42
--	----

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1. Production de biosurfactant :	46
IV.1.1. isolement et origine de la souche utilisée pour la production des biosurfactants :...	46
IV.1.2. Préparation de la préculture bactérienne :	46
IV.1.3. Préparation du milieu de culture :	46
IV.1.4.Extraction du biosurfactant :	46
IV.1.5. Techniques de mesure de la production du biosurfactant :	47
IV.1.6. caractérisation du biosurfactant :	47
IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion du biosurfactant :	48
IV.2.1. Polissage :	48
IV.2.2.Préparation des solutions :	48
IV.2.3.La gravimétrie :	48

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Production du biosurfactant :	51
IV.1.1.Caractérisation du biosurfactant :	51
V.2.Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion :	54
V.2.1. Effet de la concentration inhibitrice :	54
V.2.2 Isotherme d'adsorption du biosurfactant sur la surface de l'acier :	57

Conclusion générale.....	60
Références.....	61

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La corrosion est définie comme la dégradation des métaux par des réactions chimiques de surface avec des composants agressifs de l'environnement. C'est un fléau qui touche les matériaux utilisés dans divers secteurs : bâtiment, génie civil, transport, des structures marines et en particulier dans les industries pétrolières, nucléaires, et agroalimentaire mais aussi dans le domaine médical (zircon etc.) [1]. Les conséquences sont très importantes lorsque les structures métalliques souffrent de corrosion, elles deviennent dangereuses, ce qui peut entraîner des accidents, tels que des effondrements et des fuites, avec un gaspillage de l'énergie, de l'eau et de l'effort humain qui ont été utilisés [2].

En effet, la corrosion provoque des pertes économiques importantes de 2500 milliards de dollars dans le monde et de 80 milliards d'euros de pertes en France, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du Produit National Brut (P.N.B) d'après le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) [3], Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

De nos jours, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique ou anodique, les traitements de surface par revêtement métallique, ou encore l'utilisation des inhibiteurs de corrosion [4].

Les inhibiteurs de corrosion font partie des méthodes les plus anciennes pour lutter contre la corrosion. Ils fonctionnent par l'adsorption sur la surface métallique [5] ; et présentent l'avantage d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

De nombreux composés synthétiques (les surfactants) utilisées dans les marchés internationaux présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs de corrosion peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins et le foie, ou ils perturbent le système enzymatique dans le corps, c'est la raison pour laquelle les études sont focalisées sur la recherche de nouveaux inhibiteurs d'origine naturelles 'verts' extraites d'herbes aromatiques, des feuilles, des graines, ou produisent par des microorganismes : les tensioactifs biologiques ou les biosurfactants.

Les biosurfactants sont des molécules tensioactives [7] synthétisés par des réactions chimiques organiques. Leur structure est amphiphile, elle comporte deux parties : une hydrophile et l'autre

INTRODUCTION

hydrophobe [6]. Ils possèdent des mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques ; mais ils ont l'avantage d'être biodégradables, moins toxique, peu onéreuse et sont également efficaces dans les conditions extrêmes de température, de pH et de salinité [8].

Le présent mémoire réalisé est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur les biosurfactants.
- Le deuxième chapitre présente la mise en évidence du phénomène de corrosion et l'utilisation des inhibiteurs pour lutter contre elle.
- Le troisième chapitre est une revue bibliographique récente liée à l'utilisation des biosurfactants pour la protection des métaux, dans des milieux corrosifs.
- L'utilisation de la procédure expérimentale ainsi que certaines techniques considérées dans ce travail sont présentées dans le chapitre quatre.
- Le chapitre cinq présente et discute les résultats obtenus dans cette étude.
- Le travail réalisé est parachevé par une conclusion générale.

**RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE I
LA CORROSION ET LA
PROTECTION PARINHIBITION

I.1 Généralité sur la corrosion

Le nom corrosion vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer [9]. Selon la norme internationale ISO 8044 du 15 août 1999 : la corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une détérioration significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [10].

Alors, la corrosion est un processus naturel qui touche tous les métaux à l'exception des métaux précieux tels que l'or et le platine, que l'on trouve à l'état naturel sont toujours extraits de minerais, et ils ont toujours tendance à évoluer vers une forme plus stable chimiquement, qui correspond à leur état d'origine, c'est-à-dire à leur forme oxydée [11].

I.2 Classification des différents types de corrosion

I.2.1 La corrosion chimique

La corrosion chimique est définie comme l'attaque chimique directe des métaux par les gaz atmosphériques qui sont présents dans l'environnement en l'absence d'humidité. Le processus d'oxydoréduction se développe en une seule action dans une solution non électrolytique c'est-à-dire ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement [12]. On l'appelle aussi une « corrosion sèche » ou « corrosion à haute température » si cette corrosion se produit à haute température [13]. On peut classer la corrosion sèche en trois types [14].

a. Corrosion par oxydation : se produit lorsqu'il y a une action directe de l'oxygène à basse ou haute température sur les métaux en l'absence d'humidité, l'exemple de l'oxydation du magnésium par l'air à haute température [15].

b. Corrosion par des gaz ou (des vapeurs acides) : se provoque par les agents corrosifs tels que l'anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 [16] et l'hydrogène sulfureux H_2S , le CO_2 est l'agent le plus souvent corrosif par son attaque chimique sur une surface métallique exposée [17].

c. Corrosion du métal liquide : est la destruction d'une surface métallique solide ou d'un alliage due à l'action chimique d'un liquide fondu à des températures élevées, il résulte un affaiblissement du métal solide due à la dissolution du métal solide en métal liquide [18], exemple de la corrosion de fer par le plomb liquide circulant dans un thermosiphon [19].

La résultante de l'action de tous ces corps provoque la formation de la rouille par cette réaction :



I.2.2 La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique dite aussi « la corrosion humide » est un phénomène important, ce fait lorsqu'une hétérogénéité dans une pièce métallique ou dans une solution corrosive existe. La présence de l'hétérogénéité peut faire passer un courant électrique qui conduit la formation d'une pile électrochimique [20], alors tous les éléments de cette pile sont existants et identifiables. L'électrolyte est une solution aqueuse dans laquelle le courant électrique est transporté par la migration des ions positifs et négatifs, tandis que les électrodes permettent le transfert d'électrons de l'anode à la cathode (convertit l'énergie chimique en énergie électrique). L'anode se corrode mais pas la cathode. Par conséquent, l'attaque est localisée au niveau des anodes tandis que les cathodes soutiennent cette attaque [21]. Généralement dans la corrosion humide, les principaux oxydants utilisés sont [22] :

- L'oxygène dissous ;
- Les protons solvates ;
- Des cations métalliques oxydants : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} ;
- Des anions oxydants: NO^{-2} , NO^{-3} , CrO_2^{-4} , MnO_4^{-} ;
- Des gaz oxydants dissous : O_3 , Cl_2 , SO_3 .

La corrosion humide est plus rapide que la corrosion sèche en raison de l'excès d'eau [23], ce type de corrosion est généralement prédomine dans les industries laitières [20].

On peut résumer les réactions de corrosion électrochimique d'un métal (M) comme suit :

- La réaction d'oxydation (réaction anodique) conduit à l'oxydation de métal :



- La réaction de réduction (réaction cathodique) correspond principalement à la réduction d'eau, et peut s'écrire de deux façons différentes selon si elle intervient en milieu acide ou neutre/basique.



- L'équation globale de la réaction d'oxydoréduction, à pH neutre, est donc la suivante :



- Les ions M^{2+} aqueux peuvent réagir avec les ions hydroxydes pour former des hydroxydes de métal :



I.2.3 La corrosion microbienne (la biocorrosion)

La biocorrosion est due à la charge microbiologique des environnements humide (gazeux, liquide ou solide), causée par des microorganismes tels que les virus, bactéries, microalgues, et champignons, qui forment des biofilms microbiens en raison de leurs activités métaboliques exposées sur la surface métallique d'un matériau (figure I.1) [24,25]. Les bactéries responsables de la corrosion bactérienne sont les bactéries sulfato-réductrices (SRB), les bactéries oxydantes du soufre, les bactéries ferroxydantes réductrices (FeOB / FeRB) et les acides organiques exopolymères sécrétés par les bactéries [27].

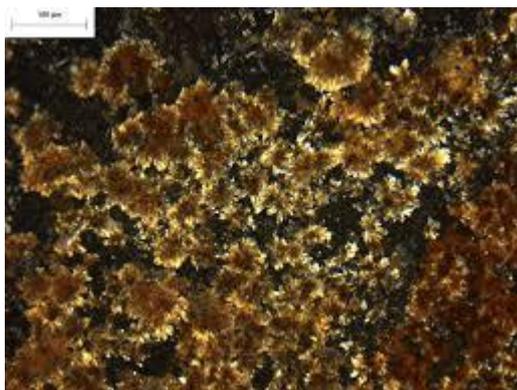


Figure I.1 : Corrosion microbienne d'un acier [26]

Généralement on observe la corrosion bactérienne dans toutes les installations industrielles qui sont sensibles à la contamination microbienne, celles qui utilisent ou sont en contact avec des fluides non stériles, comme l'industrie pétrolière [28], mais aussi dans les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer [20].

Les micro-organismes peuvent accélérer la corrosion des structures métalliques par la biodétérioration des revêtements anticorrosion, c'est par exemple le cas de celles qui transforment les nitrates (inhibiteurs de corrosion) en nitrites ou ammoniac, accélération du processus cathodique par catalyse enzymatique (dépolariation cathodique), production de métabolites qui augmentent l'agressivité chimique de l'environnement (acides organiques, sulfure d'hydrogène, dioxyde de carbone, etc...) [29].

I.3 Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre des facteurs qui sont liés par le comportement du système (matériau /surface /milieu) et par le temps, en tant que la

surface joue un rôle prépondérant puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu [30], ces facteurs sont regroupés dans le tableau suivant [31].

Tableau I.1: Facteurs influençant de la corrosion [31]

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> - Concentrations du réactif ; - Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, H₂S) ; - Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ; - Présence de bactéries ;
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage, hétérogénéités, cristallines ; - Impuretés dans l'alliage, inclusion ; - Traitement thermiques, mécaniques ; - Additions protectrices ;
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface, défaut de fabrication ; - Force électromotrice extérieure (électrolyse) ;
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement ; - Température ; - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ; - Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre) ;

I.3.1 Effet de température

Généralement, la corrosion augmente lorsque la température de l'environnement monte [32], Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des métaux) et cathodiques (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement, le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température.

I.3.2 La teneur en oxygène

D'une façon générale, si la teneur en oxygène dans le milieu réduit, le courant de corrosion

diminue qui provoque directement la diminution de la vitesse de corrosion.

I.3.3 Les bactéries

Les différents types des bactéries provoquent des modifications plus ou moins locales des conditions chimiques ou contribuent à la création d'espèces agressives ce qui conduit la modification ou la perturbation de système matériau-milieu et résulte une corrosion [33].

I.3.4 Effet d'acidité

Le pH de l'électrolyte est un agent qui influe la corrosion. Si le pH du milieu augmente la vitesse de corrosion diminue (figure I.2) [17].

- En milieu acide, les valeurs de pH est plus bas, il y a réduction des protons donc la corrosion est plus marquée.
- En milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion.
- En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH.

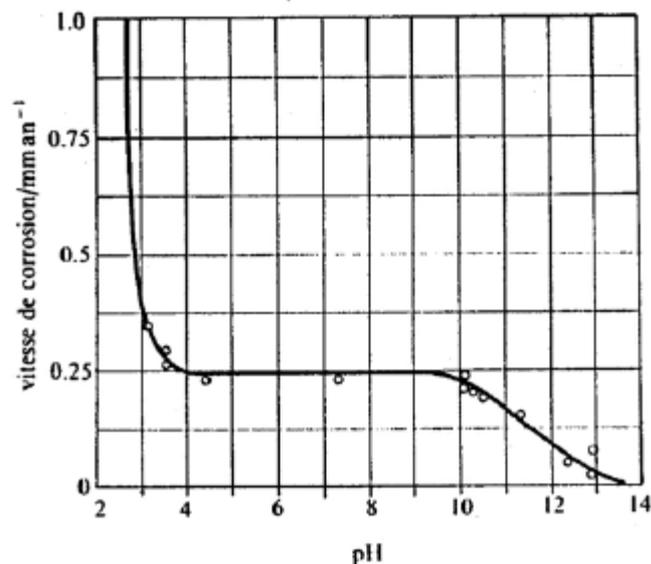


Figure I.2 : La vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH [34]

I.3.5 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [35].

I.4 Différents types de la corrosion

I.4.1 La corrosion généralisée

La corrosion généralisée dite aussi « la corrosion uniforme » c'est la forme la plus classique de corrosion se caractérise par une attaque de toute les atomes constitutifs de la surface du l'échantillon métallique exposée au milieu corrosif, généralement aux milieux acides (figure I.3). L'intensité d'une corrosion uniforme peut s'exprimer soit sur la perte de poids (mg/dm/an), soit par la diminution d'épaisseur (mm/an) [36].

Dans les solutions acides concentrées, le mécanisme de corrosion uniforme produit des quantités substantielles de gaz détectées par des émissions acoustiques des bulles [37].



Figure I.3: Corrosion uniforme [38]

I.4.2 La corrosion localisée

La corrosion localisée effectue une très faible perte de la surface du matériau qui peut être catastrophique et dangereuse car elle est difficilement prévisible (attaque localisée) [39], généralement l'attaque se fait dans le site anodique est rarement dans les sites cathodiques (figure I.4).

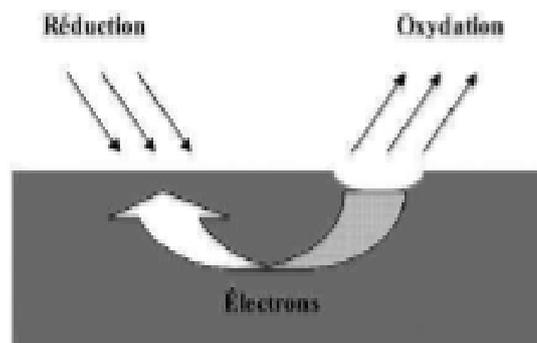


Figure I.4: Corrosion localisée [40]

On distingue plusieurs types de corrosion localisée parmi eux :

I.4.2.a Corrosion par piqures

La corrosion par piqures se traduit par la formation des petits puits sur la surface du métal, avec des formes irrégulières variant suivant plusieurs paramètres liés au métal, au milieu et aux conditions de service (figure I.5) [41]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures particulièrement les chlorures Cl^- qui présente dans la solution avec des concentrations supérieures à une certaine concentration critique [42,43], ou par les microorganismes (la biocorrosion) [44]. Le phénomène de piqûration, peuvent mener à la perforation, est souvent difficile à prédire, sa cinétique peut être élevée.

La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées [45].

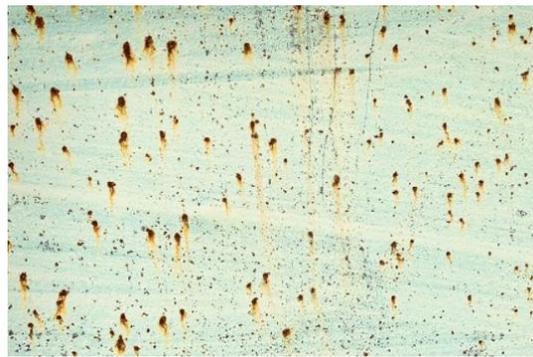
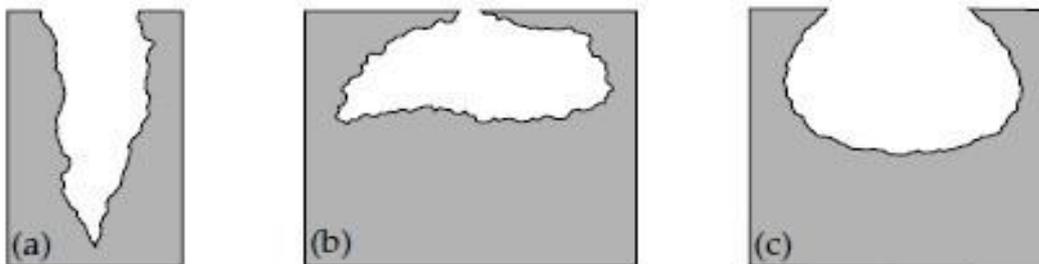


Figure I.5: Corrosion par piqure sur l'armature [46]

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématisée sur (figure I.6). Il existe plusieurs formes des piqures souvent décrites dans la littérature : des formes étroites et profondes, des formes cavernueuses ou des formes hémisphériques [47,48].



(a) cavité profonde (b) cavité cavernueuse (c) cavité hémisphérique

Figure I.6: Forme de piqures [48]

Les matériaux métalliques notamment l'aluminium peuvent être facilement corrodé dans les environnements marins, dans lesquels la corrosion par piqûres est très courante [49].

I.4.2.b Corrosion galvanique

La corrosion galvanique dite aussi corrosion bimétallique, c'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux [34]; peut être définie comme la corrosion qui se produit lorsqu'un métal est en contact électrique avec un autre dans un environnement corrosif conducteur, qui est provoqué la formation d'un courant électronique appelé courant galvanique circule de l'un à l'autre (la formation d'une pile électrochimique) (figure I.7) [50,51].

La corrosion galvanique est stimulée par la différence de potentiel qui existe entre les deux métaux, l'accroissement de la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et la réduction de la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle peut entraîner une détérioration rapide des métaux mais aussi elle peut entraîner la protection contre la corrosion d'un métal attaché, qui est à la base de la protection cathodique [51].

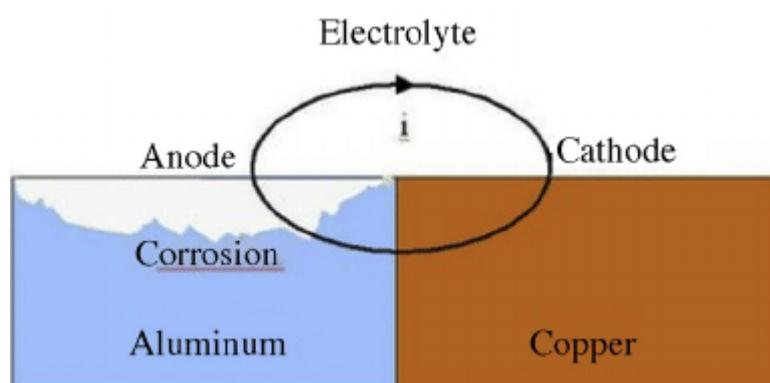


Figure I.7: Représentation schématique d'une pile de corrosion [52]

I.4.2.c Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective des zones associées aux joints des grains à la surface des matériaux sans attaque appréciable des grains eux-mêmes qui sont présente aux milieux agressifs [53] (Figure I.8). Ceci est causé par des différences de potentiel entre la région limite de grain et tout précipité (se forment à la suite de l'exposition de métaux à des températures élevées), phase intermétallique ou impuretés au niveau des joints de grain [54].

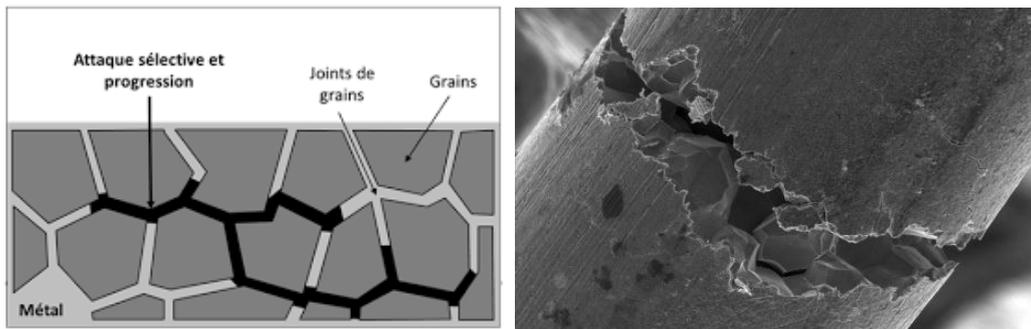


Figure I.8: Corrosion intergranulaire [55]

Deux conditions développent cette corrosion c'est L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif [56].

I.4.2.d Corrosion sous contraintes

Ce mode de fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique, se traduit par une modification locale des propriétés mécaniques du matériau induisant une fissuration à caractère fragile [42].

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température [57].

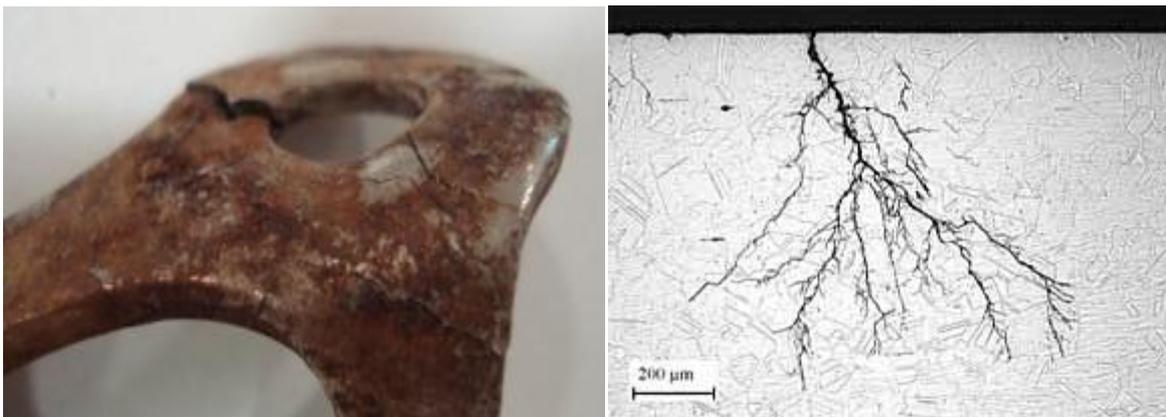


Figure I.9: Corrosion sous contrainte [58]

Ce type de dommage connu dans divers secteurs : l'industrie nucléaire, l'industrie chimique et l'industrie de protection pétrolière et gazière [59].

I.4.2.e Corrosion par érosion

La corrosion par érosion *est* due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière [60]. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir, elle affecte de nombreux

matériaux tels que l'aluminium, l'acier ...etc. [61], et sur les métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide en particulier de saumures géothermiques [62].

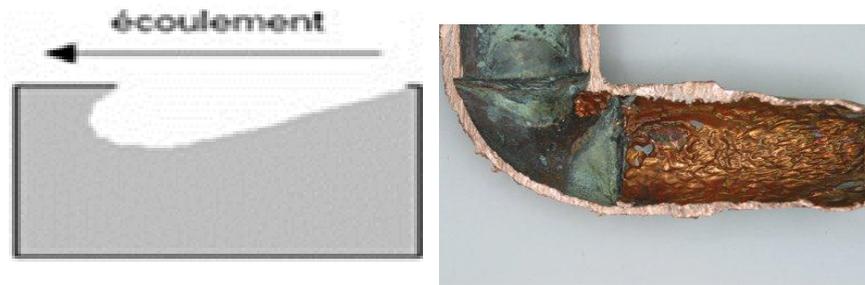


Figure I.10: Corrosion-érosion d'un tuyau en acier inoxydable [63]

I.4.2.f Corrosion cavernueuse

La corrosion cavernueuse ou corrosion par effet de crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique (figure 12) [42].

On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [64]. La première recommandation pour éviter la corrosion cavernueuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle.

Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc..... [65]. La corrosion cavernueuse est influencée par le pH, la concentration en ions chlorures et la température [66].

Ce processus intervient principalement à la surface de métaux passivables, tels que les aciers inoxydables ; elle favorise la production dans les milieux stagnants avec un potentiel plus faible et une durée d'amorçage plus courte que la corrosion par piqure [67].



Figure I.11: Corrosion cavernueuse d'un acier allié sous un joint [42]

I.4.2. g Corrosion sélective

La corrosion sélective est très dangereuse parce qu'elle est indétectable, elle consiste la dissolution sélective d'un seul élément d'alliage, et les autres éléments restent non attaqués. Par conséquent, la structure de l'alliage devient poreuse, perd sa résistance et vieillie [68].

I.4.2.h Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est un type de corrosion localisée qui affecte les métaux peints généralement l'acier, l'aluminium et le magnésium, elle se produit souvent dans les environnements marins et produit des dommages au revêtement protecteur [69]. L'acidité peut aider à déclencher l'attaque par la présence des ions agressifs tels que Cl^- et SO_4^{2-} dans l'électrolyte. Cependant, une teneur en CO atmosphérique supérieure à 5% s'est avérée inhiber ce type de corrosion [70].

Les filaments sont composés d'une tête contenant une solution aqueuse acide se déplace à travers une surface métallique sous les revêtements et laisse une queue alcaline remplie de produits de corrosion [71].



Figure I.12: Corrosion filiforme d'aluminium [72]

I.5 Protection contre la corrosion

Les divers modes de protection actuels agissent soit sur le métal, soit sur le milieu ou sur les deux à la fois, telle que [73] :

- L'amélioration de la géométrie de la pièce.
- Choix judicieux des matériaux.
- Protection cathodique : lorsqu'en place le métal à un potentiel assez bas pour que la corrosion soit négligeable.
- Protection anodique : lorsque on porte le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de corrosion.
- Utilisation de revêtements organiques (peintures, ébonitage...), ou minéral (fonte revêtue

de mortier de ciment) ...

- La modification du milieu corrosif par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion.

La protection par des inhibiteurs est largement utilisée aujourd'hui à l'échelle industrielle, elle consiste à isoler le métal du milieu agressif par un film protecteur, continu et imperméable.

En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

I.6 Définition d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration, minimise la perte de métal, réduit l'étendue de la fragilisation par l'hydrogène, protège le métal contre les piqûres, réduit le décapage et les vapeurs d'acides résultant d'une réaction excessive entre l'acide et les métaux basiques et réduit la consommation d'acide. Ils réduisent la corrosion en agissant comme une barrière en formant une couche adsorbée ou en retardant le processus cathodique, anodique ou les deux [74].

I.7 Critères d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur de corrosion doit en premier lieu réduire la vitesse de corrosion de métal, tout en étant efficace à faible concentration et pour une longue durée et surtout ne pas influencer les propriétés mécaniques des métaux [75]. Les critères d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont présentés sur la figure suivante :

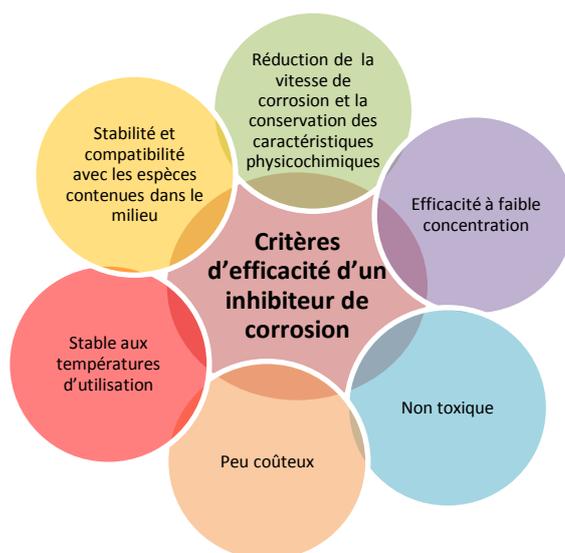


Figure I.13: Les critères d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

I.8 Les classes des inhibiteurs de corrosion

I.8.1 Le mécanisme d'action électrochimique

I.8.1.a Inhibiteurs anodique

Les inhibiteurs anodiques sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates des chromates, sont adsorbés sur la surface métallique en formant (un produit insoluble) un film protecteur ou une barrière le long de l'anode, diminuent la densité du courant partiel anodique, déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif et ralentissent ainsi la réaction de corrosion [76]. Ils sont efficaces lorsqu'ils sont présents à une concentration suffisamment élevée par contre ils sont très dangereux lorsque les concentrations tombent en dessous des limites minimales car ils peuvent réellement provoquer des piqûres et accélérer la corrosion [77].

I.8.1.b Inhibiteurs cathodique

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la corrosion par la formation d'une couche barrière sur le métal, cela se fait en bloquant les sites cathodiques par précipitation ce qui isole le métal du milieu corrosif, diminuent la densité du courant et déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives [78]. Par exemple, les ions calcium, magnésium et zinc précipiteront hydroxydes sur les sites cathodiques à mesure que l'environnement local devient plus alcalin en raison de la réaction de réduction à ces sites, ou par élimination

d'oxygène de l'environnement corrosif, cela peut être fait par le sulfite de sodium et l'hydrazine qui réagissent avec l'oxygène et le retirent de la solution [76].

I.8.1.c Inhibiteurs mixtes

L'inhibiteur mixte inhibe la corrosion en réduisant simultanément le taux de réactions anodiques et cathodiques impliquées dans le processus de corrosion par la formation d'un film sur la surface métallique en bloquant à la fois les sites anodiques et cathodiques [78].

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ne modifient pas le potentiel de corrosion [79].

I.8.2 Le mécanisme réactionnel

I.8.2. a Inhibition par précipitation

Les inhibiteurs de précipitation sont des composés qui provoquent la formation de précipités à la surface du métal, fournissant ainsi un film protecteur ; Il s'agit généralement des sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [80].

I.8.2.b Inhibition par passivation

La passivation c'est la formation spontanée d'une couche protectrice mince et compacte (généralement d'un oxyde des chromates, des nitrates et des molybdates) à la surface d'un métal.

Les inhibiteurs par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [81].

Il existe deux types des inhibiteurs de passivation :

- Les ions oxydants tels que les chromates, les nitrates, et les nitrites qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants tels que les phosphates, les molybdates qui nécessitent la présence d'oxygène pour passiver l'acier.

I.8.2.c Inhibition par élimination de l'agent corrosif

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes

fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques, par l'ajoute d'une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [82].

I.8.2. d Inhibition par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface présenté par les solides qui consiste en l'adhésion dans une couche extrêmement mince des molécules de gaz, de liquides et de substances dissoutes avec lesquelles ils sont en contact [83].

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.

- Adsorption chimique : dans ce type d'adsorption, une seule couche de molécules- atomes ou ions sont attachés à la surface par des liaisons chimiques et sont essentiellement irréversible.
- Adsorption physique : dans ce type d'adsorption, une seule couche de molécules- atomes ou ions sont attachés à la surface par les forces de Van Der Waals.

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

I.8.3 Le domaine d'application

I.8.3.a Inhibiteurs pour milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique, ils sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de matériau

I.8.3.b Inhibiteurs pour milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est due essentiellement à l'oxygène dissous et à la présence des ions agressifs tels les ions chlorure, sulfate et les nitrate ; Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement [84].

I.8.3.c Inhibiteurs de phase vapeur

Les inhibiteurs de phase vapeur également appelés inhibiteurs de corrosion volatils sont des composés transférés dans un environnement fermé vers le site de corrosion par volatilisation [85]. Un inhibiteur de phase vapeur est un composé qui a la capacité de se vaporiser et de se

condenser sur une surface métallique pour la rendre moins sensible à la corrosion, sans avoir à mettre un inhibiteur en contact direct avec la surface [86]. Sont généralement employés pour une protection temporaire des instruments de précision, composants électroniques, machines, ...etc. Comme le nitrite de dicyclohexylamine pour partie ferreux (ferreuse) et non ferreuse [87].

I.8.4 La nature de la molécule inhibitrice

I.8.4.a Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont des composés de carbone comportent une partie non polaire (hydrophobe), et d'une partie polaire (hydrophile) [88], tel que : Amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés. Ce sont largement utilisés dans l'industrie en raison leur efficacité dans une large gamme de températures, leur compatibilité avec les matériaux protégés, leur bonne solubilité dans l'eau, leurs faibles coûts et leur toxicité relativement faible [89]. La molécule organique se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [88].

I.8.4.b Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions du type XO₄ⁿ⁻ tels que les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, ou des cations essentiellement l'ion calcium Ca²⁺ et l'ion magnésium Mg²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH⁻. Ces inhibiteurs sont utilisés en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [91].

I.8.4.c Inhibiteurs verts

La demande du marché en inhibiteurs verts ne cesse d'augmenter ; c'est la raison pour laquelle Les études et la recherche de nouveaux inhibiteurs est en plein essor. Ces nouveaux inhibiteurs verts sont synthétisés ou extraits à partir des plantes, ou sécrétés par des bactéries.

- Les huiles et les extraits des plantes comme inhibiteurs de corrosion

Les huiles et les extraits de certaines plantes et produits végétaux sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales ; leur composition est complexe puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique. Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour divers métaux et alliages dans différentes conditions environnementales [92,93].

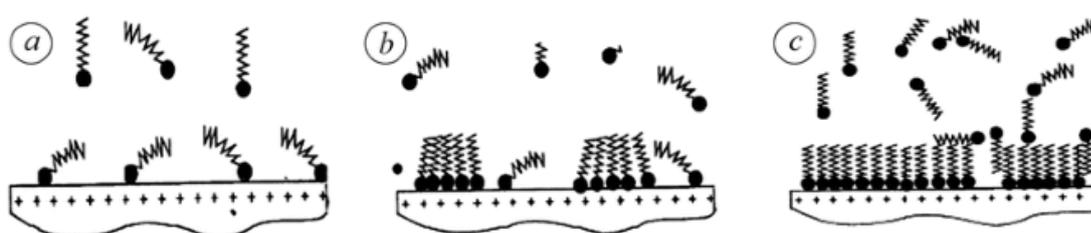
- Les biosurfactants comme inhibiteurs de corrosion :

Les études récentes sont focalisées sur l'utilisation des biosurfactants comme des inhibiteurs verts de la corrosion, ces derniers sont des molécules amphiphiles synthétisées par des microorganismes (bactéries, levures et champignons filamenteux) qui présentent des propriétés tensioactives (biotensioactives) et / ou émulsifiantes (bioémulsifiants) [94,95]. Ils sont constitués d'une partie hydrophile polaire et d'une partie hydrophobe non polaire. Généralement, le groupement hydrophile est constitué d'acides aminés, peptides ou de polysaccharides [96]; le groupement hydrophobe est constitué d'acides gras saturés ou non saturés hydrocarbonés aliphatiques, linéaire, ramifiées, ou aromatique; Ce groupe hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène [97].

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion du métal par des biosurfactant se déroule en trois étapes [98], selon la figure suivante :

Dans un premier temps, l'adsorption d'une molécule sur le métal se produit; des semi-micelles sont formées ; en outre, un film protecteur organique multicouche, qui l'isole efficacement du milieu corrosif, se forme sur le métal.

Le taux d'adsorption de ces composés est généralement élevé et par conséquent le métal est protégé de manière fiable du milieu corrosif [99].



(a) : Adsorption des molécules des biosurfactants sur la surface métallique ;

(b) : Formation de semimicelles ;

(c) : Formation de plusieurs couches pour des concentrations élevées de la substance dans la solution corrosive.

Figure I.14 : Le mécanisme d'inhibition de la corrosion du métal par des biosurfactant [100]

I.9 Les méthodes d'évaluation de la corrosion

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés. Il est souvent important déporter une appréciation qualitative sur le type de corrosion qui se produit ; ceci requiert une simple

observation visuelle, éventuellement à l'aide de microscopes. Selon le type de corrosion mis en jeu, en fonction des conditions d'utilisation de l'échantillon, l'évaluation quantitative de la corrosion peut mettre en œuvre différentes méthodes classique ou électrochimique.

I.9.1 Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant, elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

I.9.1.a La méthode gravimétrie (perte de masse)

Cette méthode relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (**s**) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (**t**), et à mesurer la différence de masse Δm des échantillons avant et après chaque essai [101].

- La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \Delta m / \rho S \Delta t \quad (I.7)$$

Avec :

V_{corr} : vitesse de corrosion (cm/an) ;

$\Delta m / \Delta t$: perte de masse par unité de temps (g/an) ;

ρ : masse volumique du métal (g/cm³) ;

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm²).

I.9.1.b Dosages de la concentration des cations en solution :

$$V_{corr} = \Delta C / \rho S \Delta t \quad (I.8)$$

Avec :

$\Delta C / \Delta t$: variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps (g/L.an) ;

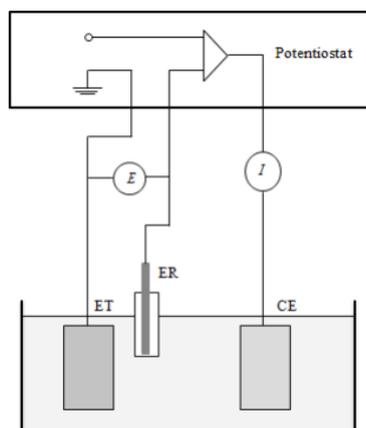
V : volume de la solution (L).

I.9.2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion selon les courbes de polarisation [102].

Courbes de polarisation - Méthode de Tafel:

Les courbes de polarisations ou courbes courant-tension sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels appelé potentiel de corrosion (E_{corr}) appliqué entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps, Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire)(figure II.15) tout en enregistrant les valeurs du courant correspondant, les résultats apparaissent simultanément sur l'écran du potentiostat sous forme de graphique exprimant le potentiel E en fonction du courant i ou de son logarithme [103].



ET : électrode de travail, **ER** : électrode de référence, **CE** : contre électrode

Figure I.15: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique

Cette méthode permet d'identifier les paramètres électrochimiques importants d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de polarisations (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [104].

Ces courbes de polarisation fournissent un moyen d'identifier les paramètres électrochimiques importants tels que la densité de courant de corrosion, la pente de Tafel ainsi que le coefficient de diffusion

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable (droites de Tafel), car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure I.16), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $i_{\text{corr}}(\text{A.cm}^{-2})$. En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de

surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion [105]. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [106].

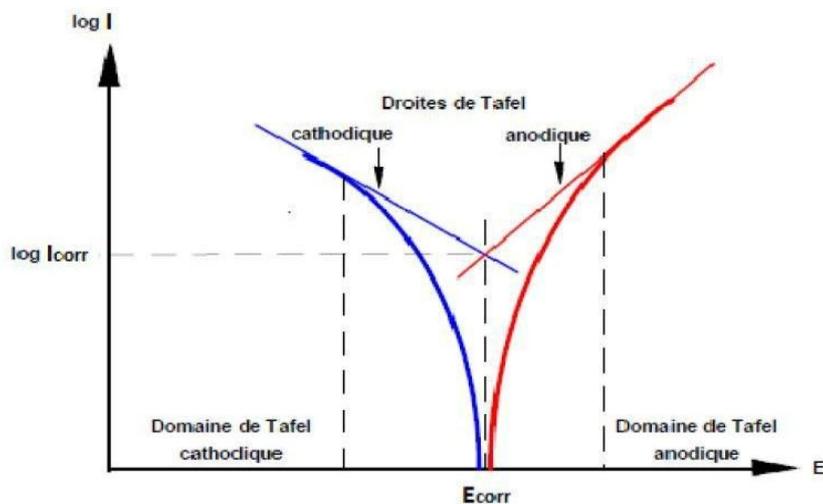


Figure I.16: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [107]

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$V_{\text{corr}} = (M i_{\text{corr}} t) / (n F \rho) \quad (\text{I.9})$$

Avec :

t : Temps (s) ;

M : Masse molaire du métal (g /mol) ;

n : Nombre d'électron échanger dans la réaction d'oxydation du métal ;

F : Constante de FARADAY (F= 96500 Coulombs/ mol) ;

ρ : Masse volumique du métal (Kg/cm³).

I.10 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau à une température donnée [100]. Ils sont très importants dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques, ils ont été développés pour décrire les courbes expérimentales de la quantité en éléments adsorbés en fonction de la concentration en solution à l'équilibre [108,109], les plus connus sont les isothermes de : Langmuir,

Frumkin, Temkin [100].

I.10.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites, Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige tout type d'interactions entre les espèces, l'énergie d'adsorption est constante [110].

- L'équation de l'isotherme est de la forme suivante :

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)} = (K_{ads}/K_{des})C_{inh} = b C_{inh} \quad (I.10)$$

Où :

Θ : est le taux de recouvrement ;

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur ;

b : coefficient d'adsorption.

- Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule suivante :

$$\Theta = (b C_{inh})/(1+b C_{inh}) \quad (I.11)$$

- La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1-\Theta$), sachant que Θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \Theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\Theta) C_{inh} \quad (I.12)$$

I.10 Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement Θ et les constantes de vitesse chimiques sont on fonction de Θ [111].

Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

- L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b C_{inh} = (\exp(a \Theta) - 1) / (1 - \exp(-a(1-\Theta))) \quad (I.13)$$

Où :

a : est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b : désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

L'isotherme de Temkins'applique à des taux de recouvrement intermédiaires $0,2 < \Theta < 0,8$.

I.10.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend de paramètres décrivant les interactions répulsives ou

attractives des espèces de la phase adsorbée. La constante de vitesse de l'étape se déroulant dans le sens de l'adsorption (oxydation ou réduction) est alors fonction du taux de recouvrement en adsorbat, elle diminue lorsque le taux de recouvrement augmente pour des interactions répulsives et elle augmente au contraire pour des interactions attractives [112].

- L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante

$$\ln(\Theta/C(\Theta - 1)) = \ln K + 2a\Theta \quad (\text{I.14})$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce ; Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, Si $a \rightarrow 0$ l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné ; On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir.

Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

I.11 Utilisations industrielles des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- ✓ Le traitement des eaux : eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières,
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.

À 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 [75].

CHAPITRE II

PRESENTATION

DES BIOSURFACTANTS

II.1 Généralité sur les biosurfactants

Les surfactants (SURFACE ACTIVE AGENTS) sont des agents à activité de surface (tensioactifs), synthétisés chimiquement ou par voie biologique : biosurfactants [113].

Ils sont des molécules amphiphiles actives aux surfaces, 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.

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 [7].

II.2 Structure des biosurfactants

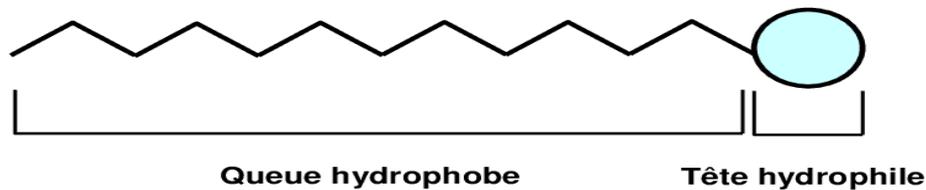


Figure II.17 :Présentation schématique d'un surfactant[114]

Les biosurfactants sont constituées d'une partie hydrophile polaire et d'une partie hydrophobe non polaire selon la figure II.17 [115].

Tableau II.2 : Structure chimique de différents types des biosurfactants [8]

Biosurfactant	Partie hydrophile	Partie hydrophobe
1	Saccharide Rhamnose Sophorose Trehalose	Longue chaine hydrocarbonée d'acide gras
2	Acides aminés	
3	Groupeement carboxyle	
4	Saccharide ou protéine répété	

Généralement, le groupement hydrophile est constitué d'acides aminés, peptides ou de polysaccharides (mono ou di) ; le groupement hydrophobe est constituée d'acides gras saturés ou non saturés.

La partie hydrophile de la molécule permet de distinguer quatre types chimiques de biosurfactants : 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 différents : l'un anionique et l'autre cationique. Selon le pH de la solution, ils peuvent agir en tant qu'espèce anionique, cationique ou neutre [115].

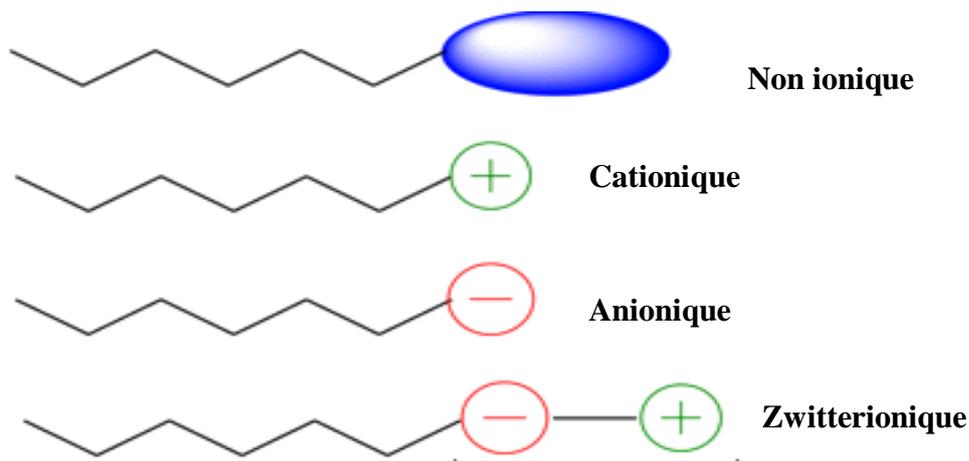


Figure II.18 : Structure des types de quelques surfactants chimiques

II.3 Classification des biosurfactants :

Les biosurfactants sont classés selon :

II.3.1 La structure chimique et la nature biochimique :

Les biosurfactants sont classés suivant la nature biochimique du surfactant produit par le micro-organisme, on distingue :

II.3.1.a Les glycolipides :

Les glycolipides résultent de la combinaison d'un mono, di, tri ou tetra saccharide (glucose, mannose, galactose, rhamnose) [116].

Sont constitués d'hydrates de carbone en combinaison avec une longue chaîne d'acides aliphatiques ou d'acides hydroxyaliphatiques. Les glycolipides les plus étudiés sont les rhamnolipides, les tréhalolipides et les sophorolipides[115].

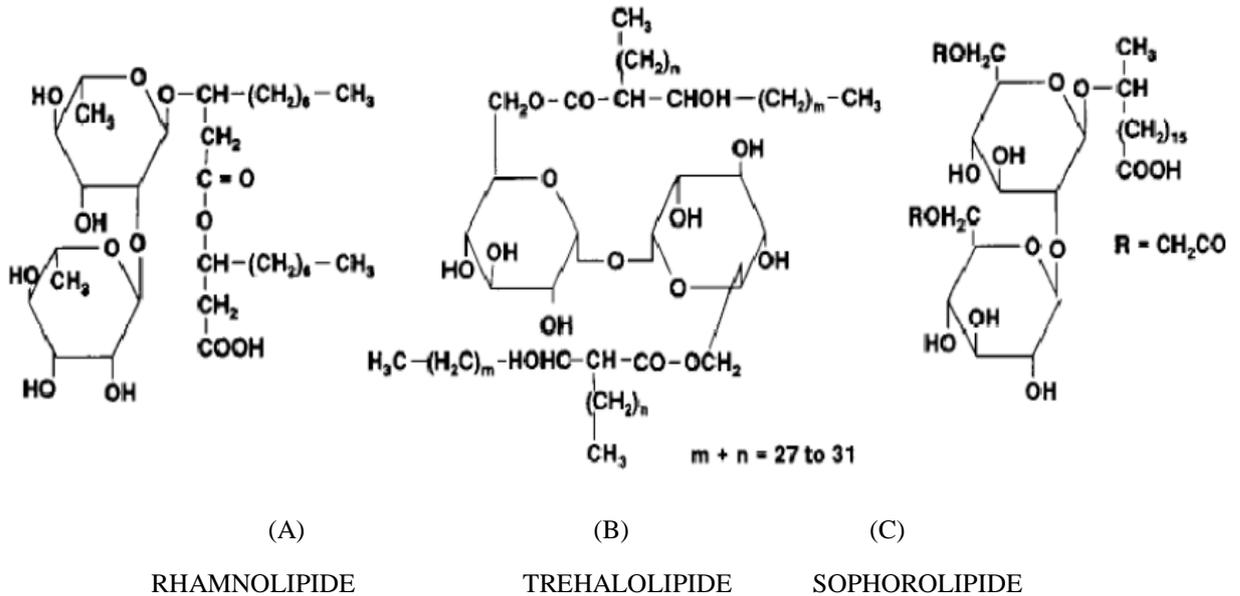


Figure II.19 : Structure chimique de quelques glycolipides [116]

II.3.1.b Les phospholipides

Les phospholipides sont formés de groupement alcool et phosphate et de chaîne lipidique.

II.3.1.c Les lipopeptides

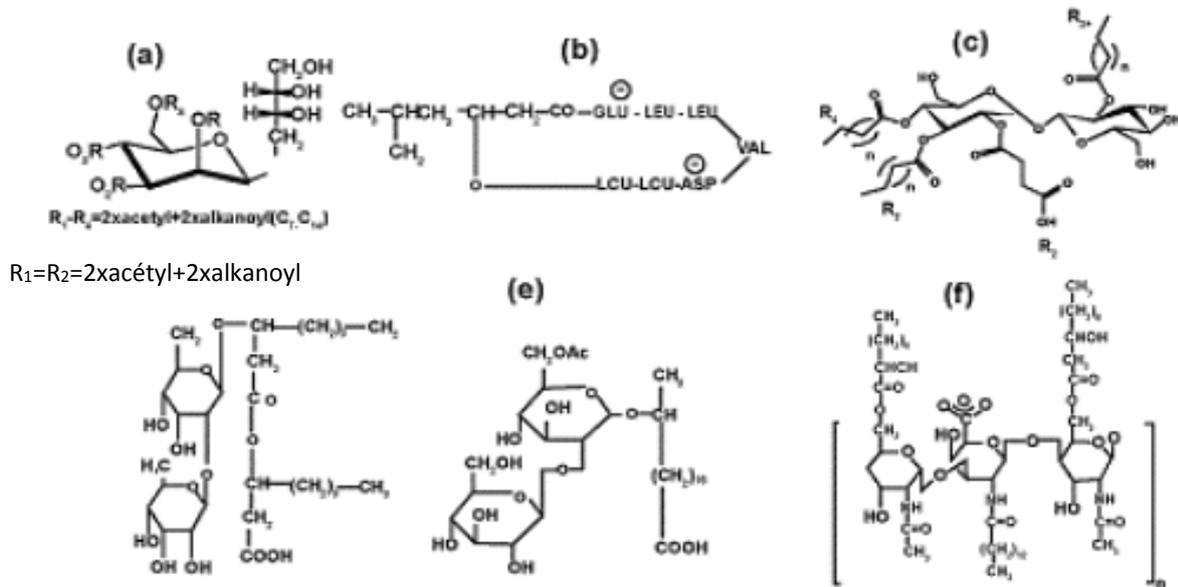
Sont composés d'un lipide attaché à une chaîne polypeptidique.

II.3.1.d Les lipopolysaccharides

Les lipopolysaccharides polymérique sont constitués d'une ou plusieurs unités saccharides et d'acides gras [115]. Ce sont les biosurfactants possédant la masse molaire la plus élevée.

II.3.1.e Les acides gras et lipides neutres

Sont d'origine végétale, animale ou microbienne.



(a) lipide Mannosylerythri, (b) Surfactine, (c) lipide trehalose, (d) Sophorolipide, (e) Rhamnolipide, (f) Emulsane.

Figure II.20 : Structures chimiques de quelques biosurfactants communs [117]

Les biosurfactants les plus communs et les plus étudiés sont : les glycolipides et les phospholipides à cause de leur forte production et de leurs propriétés tensioactives importantes [118, 6, 119].

II.3.1.f Les biosurfactants particuliers

Quelques exemples de biosurfactants particuliers sont les vésicules membranaires extracellulaires des cellules microbiennes. Ils améliorent la biodisponibilité des hydrocarbures par formation de microémulsions [116].

II.3.2 Le poids moléculaire

Les biosurfactants sont ainsi classés en deux catégories ; agents de surface à faible poids moléculaire généralement appelés biosurfactants et bioémulsifiants qui sont des polymères à haut poids moléculaire [120, 121].

II.3.2.a Composé à faible poids moléculaire

Ils comprennent les glycolipides, les phospholipides et les lipolipides [122]. Ces molécules communément appelés biosurfactants réduisent efficacement les tensions de surface et interfaciales [123].

II.3.2.b Polymère à haut poids moléculaire

On trouve dans cette classe les polysaccharides amphiphiles, les protéines lipopolysaccharides ou les lipoprotéines. Ils sont plus efficaces dans la formation des émulsions stables huile dans l'eau sans diminuer beaucoup la tension de surface [123].

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, La structure et les caractéristiques d'un biosurfactant dépendent des conditions de croissance, de la source de carbone utilisée et du type de microorganisme [7].

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 [124].

II.4.1 Activité hémolytique

L'hémolyse sur gélose au sang a été largement utilisée pour le criblage de bactéries productrices des biosurfactants. Cette technique a été déjà utilisée par des nombreux chercheurs pour quantifier les rhamnolipides, la surfactine et pour la sélection de nouveaux isolats producteurs de biosurfactants.

II.4.2 Tension de surface

On peut expliquer le phénomène de tension de surface en termes d'énergie, c'est la 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 plupart 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 :

$$\gamma = W/\Delta A \text{ (II.15)}$$

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/m²) 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.

II.4.3 Test de déplacement de pétrole

Test de déplacement de pétrole c'est 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.

II.4.4 Activité émulsifiante

L'émulsification est pratiquement estimée par l'indice d'émulsification E₂₄ [7].

La formation d'une émulsion stable indique une production efficace de biosurfactants.

II.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.3).

Les bactéries utilisées pour produire les biosurfactants sont en général issues de sols contaminés par des molécules hydrophobes comme les HAP (Les hydrocarbures aromatiques polycycliques). Elles sont donc isolées de leur milieu naturel et sont 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. Dans tous les cas, le biosurfactant obtenu est un mélange de plusieurs molécules [125].

Bien que de nombreuses espèces produisent des biosurfactants, la régulation de leur synthèse est encore mal connue, sauf pour les souches de *Pseudomonas aeruginosa* et *Bacillus subtilis* qui sont actuellement les bactéries les plus étudiées [6].

Les molécules de biosurfactant sont associées aux membranes des bactéries et sont aussi secrétées dans le milieu [126].

Tableau II.3 : Principaux types de surfactants biologiques [6]

Groupe	Biosurfactant	Micro-organisme
Glycolipides	Rhamnolipides Tréhalolipides Sophorolipides	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Rhodococcus</i> sp, <i>Nocardia</i> , <i>Mycobacterium</i> <i>Candida bombicola</i> , <i>Candida antartica</i>
Lipopeptides et lipoprotéines	Surfactine Viscosine	<i>Bacillus subtilis</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i>
Phospholipides	Phospholipide	<i>Corynebacterium insidiosum</i>
Acides gras	Acide gras	<i>Corynebacterium lepus</i>
Lipides neutres	Lipide neutre	<i>Clostridium pasteurianum</i>
Lipopolysaccharides ou polymériques	Emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>

II.6 Les paramètres influençant la production des biosurfactants

Le type et la quantité de 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 le plus la production des biosurfactants, soit par induction, soit par diminution de la quantité produite. Les 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.

II.6.2 Influence de l'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 limitante. L'azote peut être apporté sous différentes formes selon les bactéries productrices [127], ce pendant pour avoir des rendements de production optimum, il est donc nécessaire d'avoir un rapport

C/N idéal, et surtout que l'azote soit un facteur limitant pour favoriser la production de biosurfactant [128].

II.6.3 Influence du pH

Le pH qui est un facteur très important et qui est plus ou moins relatif à la production, c'est à dire une valeur supérieure ou inférieure à celle optimal influence la production.

II.6.4 Influence des sels minéraux

Il semblerait qu'une concentration limitante en ions magnésium, calcium, potassium sodium ou éléments traces induise une augmentation de production [129].

II.6.5 Influence des ions du milieu de culture

L'addition du fer et du manganèse dans le milieu de culture stimule la production de biosurfactants chez *Bacillus subtilis*[130, 118]et *Rhodococcus* sp [131].

Il semblerait qu'une concentration limitante en ions magnésium, calcium, potassium sodium ou éléments traces induise une augmentation de la production [132].

II.6.6 Influence de l'oxygène

La disponibilité de l'oxygène peut également affecter la production à travers son effet sur l'activité cellulaire ou la croissance [128].

II.6.7 Influence de la vitesse d'agitation

Les milieux de culture sont agités lors de la production de biosurfactant. 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 [115].

II.6.8 Influence 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 [132, 133].

II.6.9 Influence de 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 [134, 131].

II.7 Extraction des biosurfactants du milieu de croissance

Pour extraire le biosurfactant extracellulaire du milieu de croissance, il est d'abord nécessaire de séparer les bactéries de ce milieu de culture (par centrifugation par exemple).

Il est bien connu que la majorité des produits de fermentation sont libérés dans la phase aqueuse diluée. Par conséquent et dans plusieurs cas, le processus précité comprend environ 60% du rendement total du produit. Due à des considérations économiques, la majorité des applications de biosurfactants fait appel soit à la culture microbienne en bouillon ou bien la préparation brute. De plus, l'interférence due à la présence d'autres substances dans l'activité des préparations de biosurfactant brut est négligée.

Le choix de la méthode de récupération d'un biosurfactant particulier, dépend de sa charge ionique, de sa solubilité dans l'eau ainsi que du fait qu'il soit lié à la cellule ou extracellulaire. Les méthodes utilisées sont listées dans le tableau au-dessous. Ça comprend l'extraction aux solvants organiques, l'adsorption suivie d'extraction aux solvants, la précipitation, la cristallisation, la centrifugation, le fractionnement de mousse. La majorité des biosurfactants sont secrétés dans le milieu, et isolés après filtration ou bien suite à une centrifugation qui élimine les cellules [117].

Tableau II.4 : les méthodes communes employées dans la récupération de biosurfactants [117]

Méthode 1	Méthode 2
Extraction à partir d'une fermentation en batch - Extraction aux solvants - Cristallisation - Précipitation au sulfate d'ammonium - Précipitation acide - Précipitation éthanol-acide acétique - Précipitation acétone	Extraction à partir d'une fermentation continue - Centrifugation - Séparation de mousse et précipitation - Diafiltration et précipitation - Adsorption - Filtration tangentielle

Les méthodes discutées au-dessous pour la récupération de biosurfactants sont bien étudiées et classiquement utilisées dans le recouvrement de plusieurs produits de la biotechnologie [117].

II.8 Biosynthèse et rôle physiologique

La production de biosurfactants est un phénomène communément observé lors de la croissance d'un microorganisme sur des substrats insolubles dans l'eau et la réduction de la tension superficielle du milieu ainsi que la formation d'une émulsion stable indiquent une production efficace. La présence de surfactant est nécessaire pour obtenir une émulsion stable entre deux liquides purs non miscibles.

En effet, ces bactéries synthétisent les biosurfactants (Tableau II.5) qui sont soit des molécules intracellulaires, extracellulaires ou localisées à la surface de la cellule pour faciliter la diffusion des hydrocarbures ou leurs dérivés à l'intérieur de la cellule bactérienne afin de les dégrader.

Cependant, les biosurfactants peuvent avoir d'autres rôles aussi importants que l'émulsification, par exemple : l'adhésion aux surfaces solides et la formation de biofilms (Alasan d'*Acinetobacter*), la régulation du niveau énergétique cellulaire (sophorose de *T.bombicola*), l'activité bactéricide (gramicidine, polymexine, surfactine), la pathogénicité de certaines bactéries (rhamnolipides de *Pseudomonas*), ainsi que le piégeage des métaux lourds [135].

Tableau II.5 : Quelques biosurfactants et les micro-organismes qui les produisent [135]

Biosurfactant	Microorganismes
Sophorolipides	<i>Toru/opsisbombicola</i>
Trehalosemycolates	<i>Rhodococcuserythropolis</i>
Rhamnolipides	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Rubiwettines	<i>Serratia rubidaea</i>
Glycolipides	<i>Torulopsisapicola</i>
Glycolipides	<i>Rhodococcusaurantiacus</i>
Mannosyléthritol lipides	<i>Candida antarctica</i>
Surfactine	<i>Bacillus subtilis</i>
Viscosine	<i>Pseudomonas nuorescens</i>
Lipopeptides	<i>Bacillus licheniformis</i>

Serrawettine	<i>Serratia marcescens</i>
Acides gras	<i>Corynebacterium lepus</i>
Phosphatidyléthanolamine	<i>Rhodococcus erythropolis</i>

II.9 Propriétés physico-chimique des biosurfactants

Les biosurfactants sont des molécules amphiphiles ayant deux parties fonctionnelles :

- une partie lipophile, non polarisée (soluble dans les solutions apolaires).
- une partie hydrophile, polarisée (soluble dans les solutions aqueuses).

Cette structure confère aux molécules de biosurfactants un certain nombre de propriétés physico-chimiques particulières.

II.9.1 Caractéristiques physiques des biosurfactants

II.9.1.a Diminution des tensions de surface :

Les biosurfactants diminuent considérablement la tension superficielle de l'eau même dans les solutions très diluées.

II.9.1.b Concentration micellaire critique (CMC) :

La concentration critique micellaire (CCM) est par définition la concentration d'un agent de surface (biosurfactant) au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution aqueuse se rassemblent sous forme de micelle. Les micelles se forment lorsque les portions hydrophobes incapables de former des liaisons hydrogène en phase aqueuse créent une forte augmentation de l'énergie libre du système. Une façon d'abaisser cette énergie est d'isoler la partie hydrophobe de l'eau par adsorption sur des matrices organiques ou de former des micelles.

En effet, dans les micelles les parties hydrophobes se regroupent vers le centre et les portions hydrophiles restent en contact avec l'eau (Figure II.21) [136].

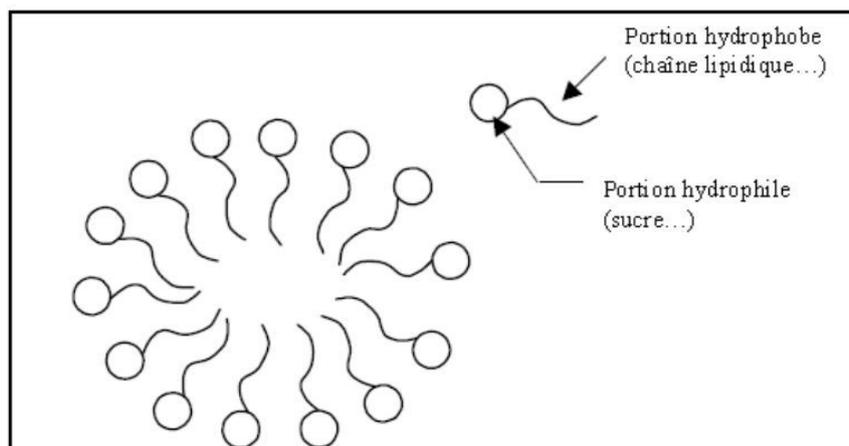


Figure II.21 : Représentation schématique d'une micelle de biosurfactant

Tableau II.6 : Classes majeures des biosurfactants et réduction de la tension de surface [136]

Biosurfactant	Tension de surface (mN/m)
1. Glycolipides :	
Rhamnolipides	25-30
Trehalolipides	30-38
Sophorolipides	30-33
2. Lipopeptides et lipoprotéines	
Peptide-lipide	27
Serrawettine	28-33
Viscosine	26.5
3. Acides gras	30
4. Biosurfactants polymériques	
Carbohydate-protéin-lipide	27

II.9.2 Modification des structures des systèmes diphasiques

Une émulsion consiste en la dispersion d'un liquide dans un autre sous forme de gouttelettes microscopique de 0,1 à 100 nm de diamètre. De façon générale, plus le diamètre est petit plus

l'émulsion est stable, selon les types de phases dispersées, on distingue les émulsions eau dans l'huile (E/H) et huile dans l'eau (H/E), l'huile désigne ici la phase non aqueuse.

II.9.2.a Emulsification

La dispersion d'un liquide dans un autre n'est jamais complètement stable. Pour préparer une émulsion stable, on peut ajouter un troisième composant qui aura des propriétés distinctes, tout d'abord la formation de gouttelettes, puis une fois formées leur stabilisation.

II.9.2.b Balance hydrophile-lipophile

Le type d'émulsion (eau dans l'huile ou l'huile dans l'eau) que l'émulsifiant peut améliorer, est indiqué par son affinité pour l'huile et l'eau, quantifiée par une valeur appelée la balance hydrophile-lipophile ou HLB. Cette dernière est définie comme étant le rapport entre 20 fois la masse moléculaire de la partie hydrophile et la masse moléculaire de la molécule entière.

Les biosurfactants les plus hydrophobes auront des valeurs inférieures à 7 (cas du tréhalose dimycolates), souvent comprise entre 3 et 6, alors que les plus hydrophiles comme les rhamnolipides auront un coefficient supérieur à 7 le plus souvent entre 8 et 10 [137].

II.9.3 Propriétés chimiques des biosurfactants

- Diminution de la tension interfaciale ;
- Diminution de la tension de surface ;
- Emulsifiants (50- 100%) ;
- Pouvoir moussant (mousse stable) ;
- CMC (concentration micellaire critique) (20- 200 mg/l) ;
- Pouvoir antibiotique ou fongicide ;
- Biodégradables et non toxiques ;
- Temps de stockage long [7].

II.10 Toxicité de biosurfactants

Bien que peu de données sont disponibles dans la littérature concernant la toxicité des surfactants microbiens, ils sont généralement considérés comme des produits peu ou non toxiques et par conséquent, ils sont appropriés pour des usages pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires et environnementaux. Le tableau II.7 rassemble quelques valeurs de concentrations effectives, et montre qu'en général les biosurfactants sont moins toxiques que leurs homologues chimiques [124].

Tableau II.7 : Toxicité de biosurfactants comparée à celle de surfactants chimiques [124].

Surfactant	CE50 (mg.L ⁻¹)
Rhodococcus ruber AC 235 glycolipide complexe	650
Tréhalose dicorynomycolate de R. erythropolis	49
Tréhalose tétraester de R. erythropolis	286
Rhamnolipides de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	50

II.11 Caractérisation structurelle des biosurfactants

Une fois les produits (biosurfactants) sont purifiés, il faut déterminer leur structure. Parmi les différentes analyses qualitatives on utilise les plus fréquemment :

- La spectrométrie d'adsorption en lumière ultra-violette et visible (UV-Vis) qui détecte la présence de chromophore.
- La spectrométrie infrarouge (IR) qui détermine les groupements fonctionnels.
- La spectrométrie de masse (MS) qui donne le poids moléculaire, des indications sur la structure et qui, à haute résolution, fournit l'analyse élémentaire de la molécule.
- La résonance magnétique nucléaire à haut champs (RMN de proton et de carbone 13) indique la structure et la conformation des composés à analyser [136].

II.12 Application des biosurfactants

Les biosurfactants sont reconnus pour être non toxiques, biodégradables et peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes. C'est pourquoi ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines (Figure II.22).

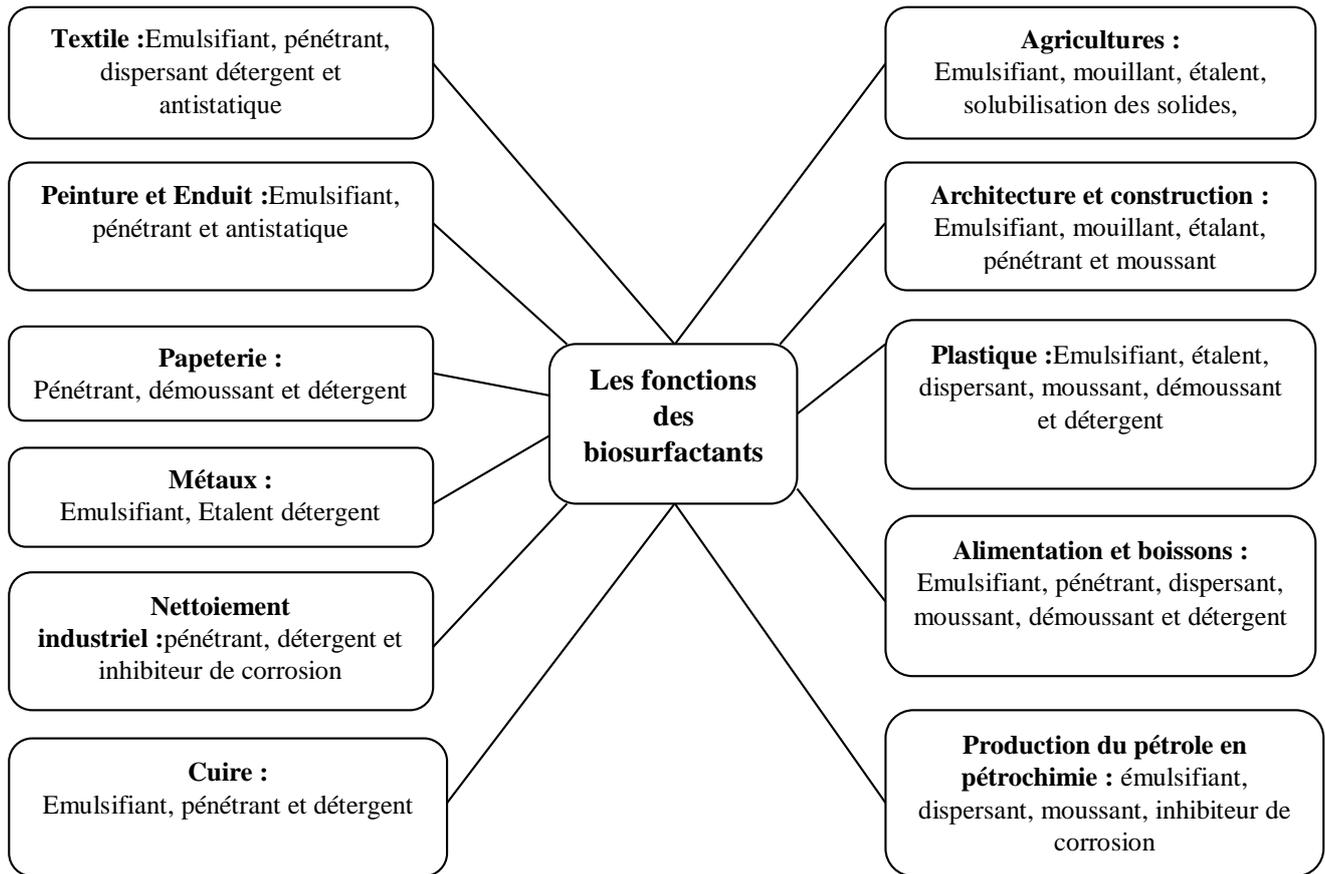


Figure II.22 : Les fonctions des biosurfactants les plus demandées pour usage industriel [137]

Compte tenu de leurs potentialités et de leur innocuité, les biosurfactants sont aujourd'hui utilisés dans différents domaines d'application tels que :

- La bioremédiation des sites contaminés par les hydrocarbures, les polluants organiques et les métaux lourds et dans le traitement des eaux usées.
- L'industrie pétrolière, et particulièrement dans les opérations de nettoyage des bacs de stockage du pétrole.
- L'agriculture, jouant le rôle d'antagonistes empêchant la propagation des zoospores dans les systèmes de culture sans sol (l'hydroponique).
- L'industrie alimentaire, comme additifs alimentaires, et comme améliorants dans la boulangerie et la charcuterie.
- L'industrie du cosmétique et dans les procédés de teinture du textile.

- L'industrie pharmaceutique, comme agents thérapeutiques présentant des activités antibactériennes, antifongiques et antivirales pour combattre les différentes maladies infectieuses.
- Le secteur de haute technologie comme l'impression électronique, l'enregistrement magnétique, la micro-électronique (Marqués *et al*, 2009) ainsi que dans les nanotechnologies, tel que la fabrication des nanoparticules d'argent ou les tiges de NiO, etc [137].

CHAPITRE III
APPLICATION DES
BIOSURFACTANTS COMME
INHIBITEUR DE CORROSION

III.1 Application des biosurfactants comme inhibiteur de corrosion

La toxicité des inhibiteurs communément employés encourage la recherche de produits plus respectueux de l'environnement comme les « biosurfactants » qui sont des inhibiteurs (de corrosion) verts utilisés pour les métaux [138].

Tableau III.8 : L'utilisation de biosurfactant comme inhibiteur de la corrosion des métaux.

Microorganismes	Biosurfactants	Concentration de biosurfactant (g/l)	Métaux	Milieu utilisé	Efficacité inhibitrice %	Observation	Réf
<i>Serratiamarcescens</i>	Prodigiosine	0.1	Acier API X52	NaCl(30 g/L)	99.27	-Inhibiteurs mixtes à 24 °C, anodique à 50 °C et cathodique à 80°C. -A des températures élevées, la prodigiosine n'a pas d'effet inhibiteur par contre, même à faibles concentrations, la prodigiosine favorise la corrosion.	[139]
<i>Pseudomonas mosselii</i> F01	Glycolipide	10 mg	Acier API 5LX	Solution saline (35 g/L)	Entre 80 et 87	-Inhibiteur de corrosion et de biocide. -Inhibiteur microbien dans un environnement hypersalin.	[140]
Bactéries à Gram négatif	Lipopeptides	1	Acier	Solution de béton simulée	58.6	Inhibiteur filmogène de type mixte	[141]

<i>Bacillus licheniformis</i>	Glycolipide	0.08	Acier doux	NaCl(3%)	68.88	L'inhibition de corrosion augmente avec la concentration du biosurfactant	[7]
<i>pseudomonasp PS-17</i>	Rhamnolipides	0.1 0.25 0.5	Alliage d'aluminium	Milieu liquide	-	Inhibition de la corrosion	[142]
<i>Pseudomonas sp PS-17</i>	Rhamnolipides	0.25 0.5 2 4	Alliage d'aluminium D16T	NaCl(0,1%)	-	Les biosurfactants étudiés s'avèrent être des inhibiteurs de corrosion assez efficaces pour les alliages d'aluminium dans des milieux contenant des chlorures	[143]
<i>Bacillus licheniformis</i>	-	-	Acier inoxydable 316 L	Milieu saline	90	Diminution de la vitesse de corrosion	[144]
	BSF7	0.125	Acier au carbone ST37	-	46%	-La réduction de la vitesse de corrosion. -Utilisation de BSF7 comme agent des radications des biofilms.	[145]

-	Rhamnolipides	0.1 0.5 1 3	Acier	Béton carbonaté (chloruré : 0.52M NaHCO ₂ + 0.5MNaCl)	-	Effet bénéfique des Rhamnolipides à l'encontre du phénomène de corrosion	[146]
<i>Pseudomonas fluorescens</i> Pf495	BS495	-	Acier inoxydable AISI 304	Eau désionisée contenant du NaCl(0,15 M)	-	Le BS495 retarde la corrosion des aciers inoxydables	[147]
<i>Pseudomonas</i>	-	-	Acier	-	-	Inhibition de la corrosion par formation d'une couche protectrice lors de l'adsorption du biosurfactantsur la surface	[148]

CHAPITRE IV

MATERIELS ET METHODES

IV.1 Production de biosurfactant

IV.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).

IV.1.2 Préparation de la préculture bactérienne

Les souches conservées à 4 °C ont étéensemencées 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.

IV.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 150tr/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 au(7,1±0,2). Ensuite, le milieu est stérilisé à 120 °C pendant 20 min.

IV.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.

IV.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 [149], test de déplacement d'huile, l'indice d'émulsification (E_{24}) et la tension de surface [150].

IV.1.5.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 $mN.m^{-1}$.

IV.1.5.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.

IV.1.6. Caractérisation du biosurfactant

IV.1.6.a Analyse par FTIR

L'échantillon est préparé par micro-pastillage 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/cm². 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} .

IV.1.6.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 [7].

IV.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 HCl 1M.

IV.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.

IV.2.2 Préparation des solutions

IV.2.2.a Solutions électrolytiques

La solution électrolytique a été obtenue comme suit :

36.5g de HCl (37%) a été dissoudre dans un litre d'eau distillée pour obtenir une solution de HCl 1M La solution électrolytique obtenue a été stockés dans des bouteilles en verre.

IV.2.2.b Solutions inhibitrices

L'inhibiteur utilisé dans ce travail, c'est le biosurfactant. L'intervalle des concentrations utilisées est entre (50 et 500 ppm) qui sont préparées à partir des dilutions de la solution mère de concentration 0,5g/l.

IV.2.3 La 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.

IV.2.3.a Dispositifs

- Un bain marie été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée.
- Des bécher 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 IV.23: Dispositif expérimental de la gravimétrie

IV.2.3.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 HCl 1M, sans et avec l'addition de l'inhibiteur dans différentes conditions (voir figure IV.23) ; 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 IV.23

IV.2.3.c Mesure de la vitesse de corrosion

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

$$w = \frac{\Delta m}{S \times t} \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{h)} \quad \text{(IV.16)}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad \text{(IV.17)}$$

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'immersion dans la solution en heure.

IV.2.3.d L'efficacité inhibitrice

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

$$E(\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (IV.18)$$

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

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.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).

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 sécrétés 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 HCl 1M en présence et en absence d'inhibiteur (biosurfactant), 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 (figure V.24).



Figure V.24: Teste de déplacement de pétrole

V.1.1 Caractérisation du biosurfactant

V.1.1.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 V.25).

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 CH_2 et CH_3 .
- 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 peut 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.

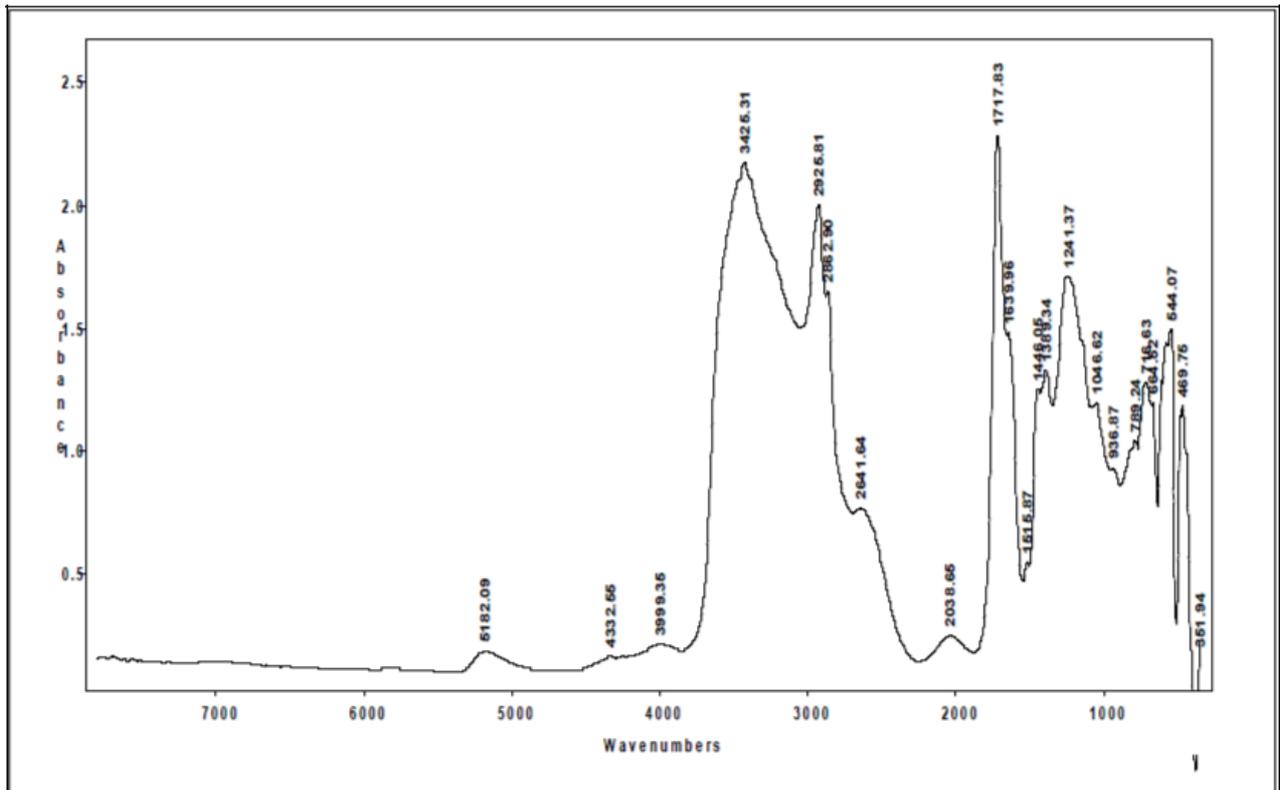
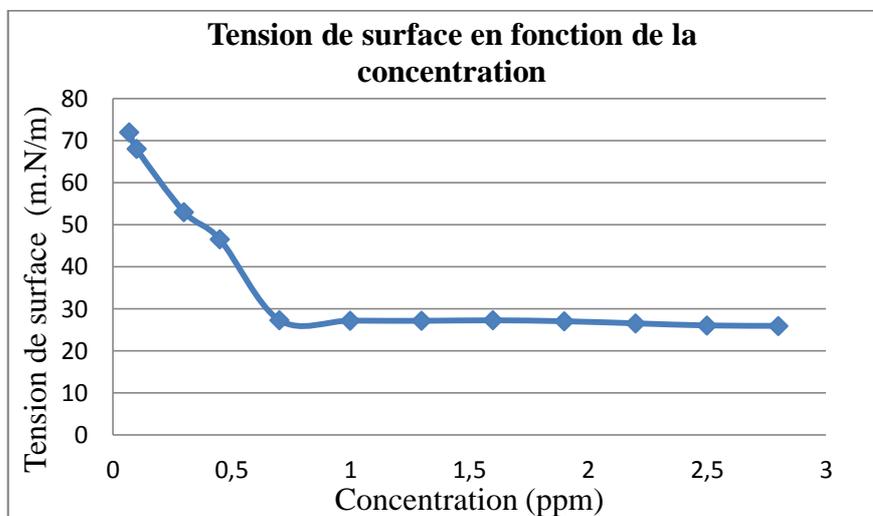


Figure V.25: Spectres de FTIR de biosurfactant

V.1.1.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.



FigureV.26 : Détermination de la CMC du biosurfactant

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.26).

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.26.

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.

V.2 Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion

V.2.1 Effet de la concentration inhibitrice

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du biosurfactant sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration sur la corrosion de l'acier.

Les conditions expérimentales utilisées sont :

- ✓ Concentration de HCl 1M ;
- ✓ La température de la solution 20°C ;
- ✓ La gamme de la concentration du biosurfactant entre 50 et 500 mg/l.

L'étude de l'influence de la concentration de biosurfactant sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 20°C durant 6h. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation suivante :

Le tableau (V.8) donne les valeurs de la vitesse de corrosion w_{et} et de l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ déterminées par gravimétrie pour différentes concentration du biosurfactant en milieu chlorure d'hydrogène 1M.

Tableau V.9 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrice pour différentes concentrations de biosurfactant pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCL 1M pendant 6heures à 20C°

C (ppm)	$\Delta m(mg)$	S (cm ²)	$w_{cor}(mg/cm^2.h)$	$w_{cormoy}(mg/cm^2.h)$	E(%)
50	0,0056	9,78	$9,5432 \cdot 10^{-5}$	$9.4580 \cdot 10^{-5}$	54.69
	0,0055	9,78	$9,3728 \cdot 10^{-5}$		
100	0,0049	9,78	$8,3503 \cdot 10^{-5}$	$8.3460 \cdot 10^{-5}$	60.02
	0,005	9,99	$8,3416 \cdot 10^{-5}$		
200	0,0027	10,03	$4,4865 \cdot 10^{-5}$	$4.4955 \cdot 10^{-5}$	78.46
	0,0027	9,99	$4,5045 \cdot 10^{-5}$		
300	0,0016	10,2	$2,6143 \cdot 10^{-5}$	$2.6365 \cdot 10^{-5}$	87.37
	0,0016	10,03	$2,6586 \cdot 10^{-5}$		
400	0,0005	10,2	$0.8169 \cdot 10^{-5}$	$1.3644 \cdot 10^{-5}$	93.46
	0,0012	10,46	$1,9120 \cdot 10^{-5}$		
500	0,0009	10,72	$1,3992 \cdot 10^{-5}$	$1.3532 \cdot 10^{-5}$	93.52
	0,0008	10,2	$1,3071 \cdot 10^{-5}$		

Les résultats portés dans le tableau (V.8) ayant traité par la gravimétrie, montrent que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité et la concentration de biosurfactant augmente. Tels que, une concentration maximale de biosurfactant 500 ppm présente une efficacité d'environ 93.52 % et une diminution de 6.5 % de la vitesse de corrosion initial. Alors ce biosurfactant a un pouvoir inhibiteur marquant dans une solution agressive de HCl 1M. 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 XC48 en milieu HCl 1M, lors de l'ajout de l'inhibiteur synthétisé à différentes concentration sont représentés dans les figures (V.27) et (V.28).

Les figures suivants (V.27) et (V.28) sont représentées les courbes d'évaluation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration du biosurfactant lors en ajout sur l'acier XC48 dans le milieu HCl 1M.

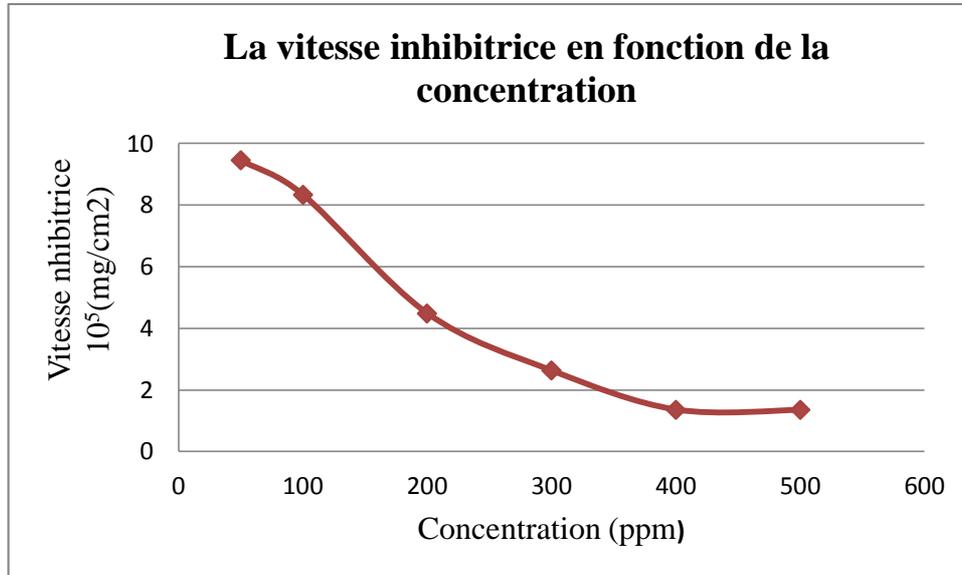


Figure V.27: Variation de la vitesse en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20°C

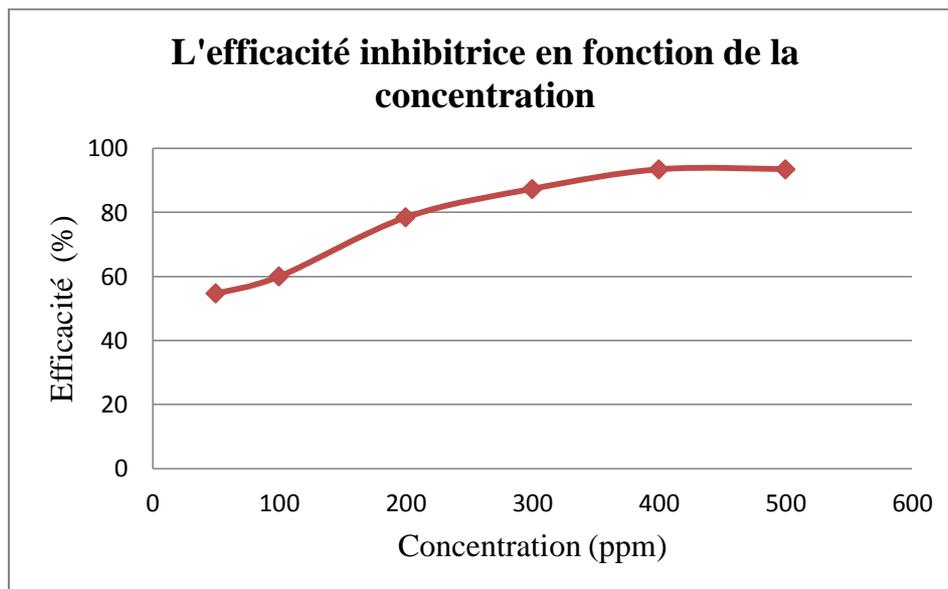


Figure V.28: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M

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

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme d'adsorption. L'efficacité relative d'inhibition dépend du taux de recouvrement de la surface d'inhibiteur sur le métal (Θ). Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé est définie par la relation suivante [151]:

$$\Theta = E(\%)/100 \quad (\text{V.19})$$

Θ est utilisé graphiquement pour déterminer le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixée par l'utilisation du coefficient de corrélation r^2 .

Pour cela, ont été testées l'isotherme de Langmuir et Temkin qui est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

$$\Theta / (1-\Theta) = KC_{\text{inhi}} \text{ (Isotherme d'adsorption de Langmuir) (V.20)}$$

$$\text{Exp}(-2a\Theta) = KC_{\text{inhi}} \text{ (Isotherme d'adsorption de Temkin) (V.21)}$$

Avec :

a : constante d'interaction entre les particules adsorbées ;

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

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

Les courbes d'isotherme d'adsorption de Langmuir et Temkin de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence du biosurfactant à 20°C sont dans les figures (V.29) et (V.30).

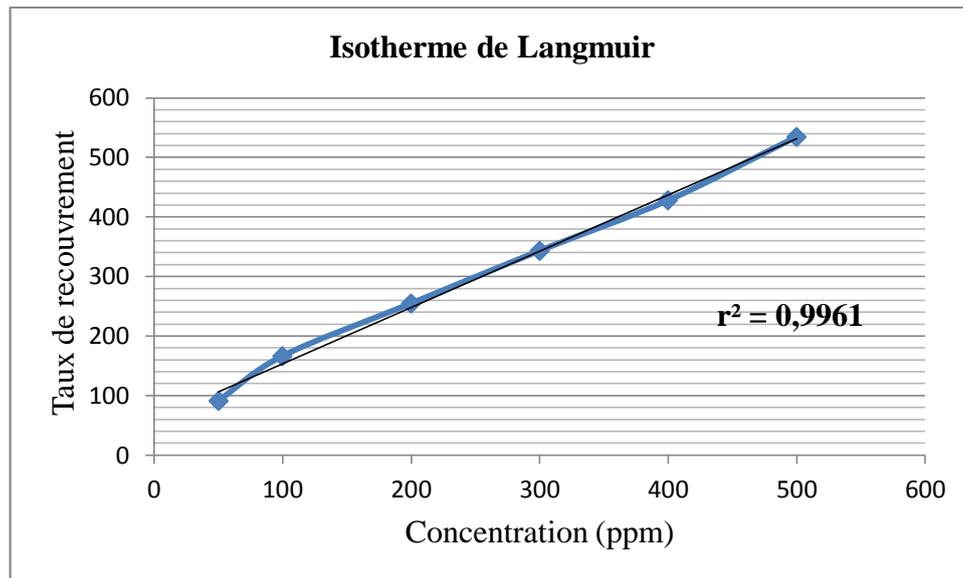


Figure V.29: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence du biosurfactant à 20°C

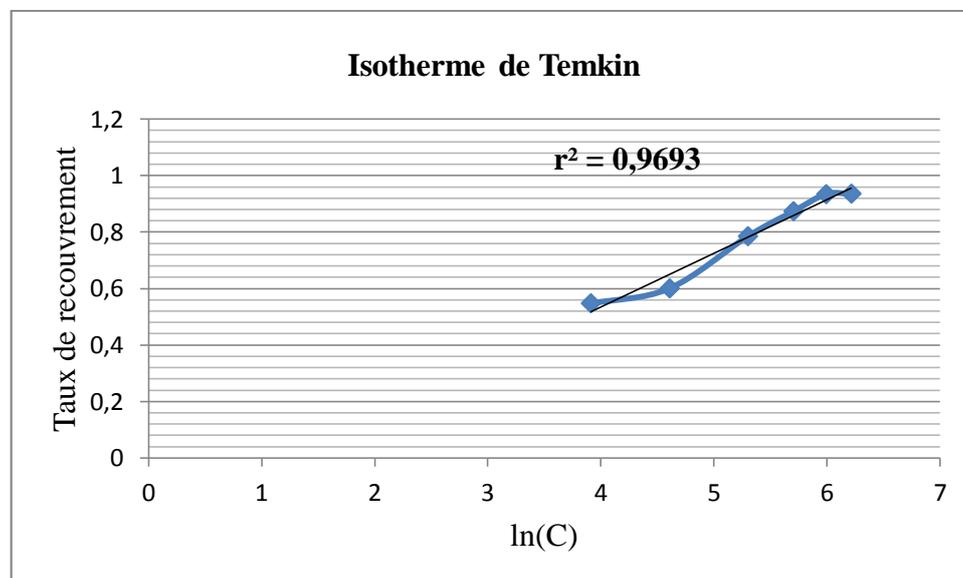


Figure V.30: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence du biosurfactant à 20°C

A partir des figures (V.29) et (V.30), qui représentent les courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir et Temkin, on remarque que la courbe (C/Θ) en fonction de C est une droite linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0,9961 ($> 0,9693$) et une valeur de pente égale à 58,82 ppm. Cela montre que l'adsorption du biosurfactant sur la surface de l'acier en milieu HCl obéit à l'isotherme d'adsorption Langmuir ; donc il y a que l'interaction entre l'adsorbant (la surface de l'acier) et l'adsorbé (le biosurfactant) ; alors les molécules sont regroupées d'une façon homogène.

- **Les paramètres thermodynamiques :**

L'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R.T.\text{Ln}(55*18*K) \quad (\text{V.22})$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits avec une valeur de $8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;

T : température de la réaction en Kelvin ;

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

La valeur 55 est la concentration de l'eau en solution (mol. L^{-1}) et la valeur 18 c'est la masse molaire de l'eau [152].

Pour calculer le ΔG il faut calculer le K ; en utilisant l'équation suivante :

$$\left(\frac{C}{\theta}\right) = \left(\frac{1}{K}\right) + C \quad (\text{V.23})$$

$$Y = ax + b$$

$$b = 1/k \rightarrow k = 1/b$$

AN: $k = 1/58.82 = 0.017 \text{ L/mg} = 17 \text{ L/g}$ masse

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = (-8.314 * (20 + 273) * \text{Ln}(55 * 18 * 17)) * 10^{-3} = -23.70 \text{ kJ/mol}$$

La valeur de K est 17 L/g , alors l'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -23.70 \text{ kJ/mol}$.

- ✚ La valeur de ΔG° calculées est inférieure à -20 kJ/mol indique qu'il y a une adsorption de type chimisorption, qui implique l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier qu'est due à des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles).
- ✚ La valeur négative de ΔG° indique la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique (reflètent la nature exothermique du processus de dissolution de l'acier XC48)
- ✚ La valeur positive de paramètre d'interaction indique qu'il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées et montre que les molécules organiques adsorbées en position verticale.
- ✚ L'isotherme de Langmuir, repose sur les hypothèses ci-dessous :
 - a) Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide.
 - b) Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent une seule couche de molécules peut être adsorbée

- c) Chacun de ces sites à la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
- d) Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles [153].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce présent mémoire est l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier XC48 par un biosurfactant synthétisé localement ; issu d'une souche bactérienne thermophile gram positive de type respiratoire aérobie, isolée d'un sol sableux provient d'un bourbier pétrolier contaminé par les hydrocarbures de la région de Hassi-Messaoud (sud d'Algérie) ; utilisé la margine 0,5% comme source unique du carbone dans un milieu acide HCl 1M.

La première partie de l'étude est consacrée à la production et la caractérisation du biosurfactant. Les résultats obtenus ont montré que : le biosurfactant produit est très stable, il présente une tension de surface de 32 mN /m, une concentration micellaire critique (CMC) était 750 mg/L. La spectroscopie FTIR à transformée de fourrier a montré que le biosurfactant est de nature glycolipidique.

La seconde partie de l'étude nous a permis d'évaluer l'efficacité inhibitrice du biosurfactant produit sur l'acier XC48 dans HCl 1M.

Les résultats obtenus démontrent que :

- La vitesse de corrosion de l'acier XC48 diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans le milieu.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur.
- Le biosurfactant produit possède une activité inhibitrice intéressante contre la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu de HCl 1M. La concentration maximale de biosurfactant 0.5 g/l présente une efficacité d'environ 93.5%.
- L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier XC48 en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0.9961$.
- La valeur d'énergie libre standard ΔG°_{ads} est égale à -16.66 kJ/mol à 20°C, indique qu'il y a une adsorption de type physiosorption sur la surface de l'acier XC48.

REFERENCES

- [1] ABDERRAHMANE, HABCHI et SAIDI MOKHTAR, DAKMOUCHE Mesaouda. Etude De L'effet De La Température Sur La Corrosion De L'acier Xc52 En Présence Du Sulfarlem Et Leur Sel Correspondent Dans Un Milieu H₂SO₄ 20%. Thèse de doctorat.
- [2] REVIE, R. Winston. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, 2008.
- [3] PHILIPPE, Marcus. Pour un monde durable: journée mondiale de la corrosion, 24 avril 2020. 2020.
- [4] BRAHIM, I. D. I. R. Protection contre la corrosion d'une fonte de synthèse dans divers milieux acides inorganiques. 2011. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB).
- [5] Abiola O.K. et Tobun Y., Chinese Chemical Letters, 21 (2010) 1449–1452.
- [6] BANAT, Ibrahim M., MAKKAR, Ravinder S., et CAMEOTRA, Swaranjit Singh. Potential commercial applications of microbial surfactants. Applied microbiology and biotechnology, 2000, vol. 53, no 5, p. 495-508.
- [7] Benaichouche S., Dilmi F.Z. Production et caractérisation d'un biosurfactant : application comme inhibiteur de corrosion. 2019. Mémoire fin d'étude. Université de Blida
- [8] Paramaporn Chiewpattanakul. Isolation and structure elucidation of biosurfactant from microorganism and its application model in drug delivery system. Thèse de doctorate, Université de Lorraine, (2018).
- [9] BOUAOUD, Moufida. Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable. 2015. Thèse de doctorat.
- [10] VEGA, Enrique. Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-Maritime, France, XVII^e siècle) Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes. 2004. Thèse de doctorat.
- [11] PRAKASH, R. et REGUPATHI, R. Study on the Corrosion Rate of Rebars Embedded In Concrete Mixes of Various Grades. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET) ISSN, 2017, p. 2321-9653
- [12] BENSABRA, Dr Hakim. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel, 2016, p. 3
- [13] COUTURE, Ludovic. Etude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires

en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse. 2011. Thèse de doctorat.

- [14] Thomas F. O'Brien, Tilak V. Bommaraju, Fumio Hine et al. Handbook of Chlor-Alkali Technology: corrosion, 2007, vol. 5, p. 1295-1296.
- [15] BOUSSION, M.-L., GRALL, L., et CAILLAT, R. L'oxydation du magnésium par l'air entre 350 et 500° C. Revue de Métallurgie, 1957, vol. 54, no 3, p. 185-188.
- [16] SEIERSTEN, Marion et KOFSTAD, Per. The high temperature corrosion of nickel in SO₂ at 500–800 C. Corrosion Science, 1982, vol. 22, no 5, p. 487-506.
- [17] KOUACHE, Amel. AMMONIUM QUATERNAIRE DU PLATFORMAT: SYNTHÈSE ET APPLICATION A L'INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE D'ACIER. 2011. Thèse de doctorat. Université Saad Dahlab-Blida 1.
- [18] RIVOLLIER, Matthieu. Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène. 2017. Thèse de doctorat.
- [19] SANNIER, J. et SANTARINI, G. Etude de la corrosion de deux aciers ferritiques par le plomb liquide circulant dans un thermosiphon; recherche d'un modèle. Journal of Nuclear Materials, 1982, vol. 107, no 2-3, p. 196-217.
- [20] DAUFIN, Georges et TALBOT, Jean. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le Lait, 1971, vol. 51, no 507, p. 375-398.
- [21] RADFORD, Samuel A. Basic corrosion theory. In: Corrosion control. Springer, Boston, MA, 1993. p. 21-22.
- [22] BENTRAH, Hamza et ABDELOUHED, CHALA. Corrosion des ouvrages pétroliers: Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5LX42. 2015. Thèse de doctorat. Université de Biskra.
- [23] EVANS, Ulick R. The mechanism of the so-called "dry corrosion" of metals. Transactions of the Faraday Society, 1923, vol. 19, no July, p. 201-212.
- [24] XU, Dake, LI, Yingchao, et GU, Tingyue. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria. Bioelectrochemistry, 2016, vol. 110, p. 52-58.
- [25] COSTERTON, J. William, STEWART, Philip S, et GREENBERG, E. Peter. Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections. Science, 1999, vol. 284, no 5418, p. 1318-1322
- [26] FLORENCE, Mercier-Bion, YOANNA, Leon, DELPHINE, Neff, et al. Effet des bactéries sur la corrosion d'un acier en contexte nucléaire: caractérisation par une

approche multi-techniques (microscopie optique, μ Raman et MEB-EDS). *Matériaux & Techniques*, 2016, vol. 104, no 5, p. 511.

- [27] BEECH, Iwona B. et SUNNER, Jan. Biocorrosion: towards understanding Interactions between biofilms and metals. *Current opinion in Biotechnology*, 2004, vol. 15, no 3, p. 181-186.
- [28] WIKIEŁ, Agata Joanna. Role of extracellular polymeric substances on biocorrosion initiation or inhibition. PhD, Universität Duisburg-Essen, Germany, 2013.
- [29] RADU, Elena, MITREA, Sorina, PĂTROI, Delia, et al. Biocorrosion and biodeterioration of some materials used in electrical engineering. In: 2016 Diagnostic of Electrical Machines and Insulating Systems in Electrical Engineering (DEMISEE). IEEE, 2016. p. 38-43.
- [30] NORMAND, Bernard. Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [31] L. BABOURI « Comportement à la corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface » Thèse Doctorat en Sciences Université 20 Août 1955-Skikda (2015).
- [32] BOUTEILLER, Véronique, CHERRIER, Jean-François, L'HOSTIS, Valérie, et al. Influence of humidity and temperature on the corrosion of reinforced concrete prisms. *European journal of environmental and civil engineering*, 2012, vol. 16, no 3-4, p. 471-480.
- [33] BÉRANGER, Gérard et MAZILLE, Henri. Les facteurs de la corrosion. Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique, 2004, p.32-33.
- [34] ELBAKOURI, Hicham. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. 2000. These de doctorat. these de doctorat, universite de Maroc.
- [35] SINGH, D. D. N. RS chadhary, B. Prakash, CV Agrawal. *Br. Corros. J.*, 1979, vol. 14, p.235.
- [36] JAUBERT, Lionel. Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. 2004. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [37] JIRARUNGSATIAN, C. et PRATEEPASEN, A. Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no 1, p. 187-197.

- [38] BLINKER FRANCE, «Les causes de la corrosion des métaux et comment la résoudre» 17 avril 2019. [En ligne]. Available : [https://www.blinkerfrance.com /blog/les-causes-de-la-corrosion-des-metaux-et-comment-la-resoudre/](https://www.blinkerfrance.com/blog/les-causes-de-la-corrosion-des-metaux-et-comment-la-resoudre/)
- [39] AHMAD, Zaki. Chapter 4-Types of Corrosion: Materials and Environments. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006, p.120-270.
- [40] SAADOUNE, Souhila. Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction. 2018. Thèse de doctorat.
- [41] BURSTEIN, G. T., LIU, C., SOUTO, R. M., et al. Origins of pitting corrosion. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2004, vol. 39, no 1, p. 25-30.
- [42] M. SERGHINI IDRISSE, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V Rabat, Maroc (2016).
- [43] KOLOTYRKIN, Ja M. Pitting corrosion of metals. Corrosion, 1963, vol. 19, no 8, p. 261t-268t.
- [44] LANGUMIER, Mikaël. Biodétérioration des structures portuaires en acier: synergie entre la physico-chimie du fer en milieu marin et les micro-organismes sulfurogènes. 2011. Thèse de doctorat
- [45] PÉREZ BROKATE, Cristian Felipe. Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires. 2016. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [46] corrosionpedia ,Understanding Pitting Corrosion to Prevent Catastrophic Failures,14 mars 2019.[enligne] available : <https://www.corrosionpedia.com/all-about-pitting-corrosion/2/6590>.
- [47] NEWMAN, John, HANSON, D. N., et VETTER, K. Potential distribution in a corroding pit. Electrochimica Acta, 1977, vol. 22, no 8, p. 829-831.
- [48] PIDAPARTI, Ramana M. et PATEL, Ronak K. Investigation of a single pit/defect evolution during the corrosion process. Corrosion Science, 2010, vol. 52, no 9, p. 3150-3153.
- [49] SHEN, Yuanyuan, DONG, Yaohua, YANG, Yi, et al. Study of pitting corrosion inhibition effect on aluminum alloy in seawater by biomineralized film. Bioelectrochemistry, 2020, vol. 132, p. 107408.
- [50] A. Col, M. COLOMBIÉ, MATÉRIAUX MÉTALLIQUES, « Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse ». Dunod, 2010.
- [51] ZHANG, X. G. Galvanic corrosion. Uhlig's Corrosion Handbook, 2011, vol. 51, p.

123.

- [52] PLOYHAR, Steven James, GOPALAPILLAI, Babulal, TEODOROS, Liliana Cristina, et al. ITER components cooling: Satisfying the distinct needs of systems and components. *Fusion Engineering and Design*, 2014, vol. 89, no 9-10, p. 1975-1978.
- [53] FROMENT, M. Corrosion Intergranulaire. Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques. *Le Journal de Physique Colloques*, 1975, vol. 36, no C4, p. C4-371-C4-385.
- [54] MOLDOVAN, Petru, STANICA, Carmen Nicoleta, CIOBANU, Gilbert, et al. Intergranular corrosion of AA 5083-H321 aluminum alloy. *UPB Sci Bull Series B*, 2014, vol. 76, no 3, p. 169-180.
- [55] O. Lewis, «Form of corrosion: Intergranular corrosion and stress corrosion, Tasks,» 23 October 2014. [En ligne]. Available: <https://degradationeng.wordpress.com/2014/10/23/forms-of-corrosion/>
- [56] L. DOCROS, « Le soudage manuel à l'arc électrique », Edition J. –B. Baillièrè et Fils, Paris, 1971, p. 5.
- [57] LEKMINE, FARID. Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines. 2012. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER BISKRA.
- [58] Nitty-Gritty's, «Internal Website Administrator,» 07 avril 2016. [En ligne]. Available : <https://www.nitty-gritty.it /tensocorrosione-stress-corrosion-cracking/>
- [59] R. N. PARKINGS, Review of stress corrosion cracking of high pressure gas pipelines, *Corrosion*, 2000, NACE, p 363.
- [60] ASMA, Mme MANSRI. Diplôme de Doctorat en Sciences. 2016. Thèse de doctorat. Université De Tlemcen.
- [61] N. BOUAMAMA, S. MADENE, «Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin», Mémoire de fin d'études, Université A. MIRA-BEJAIA, (2015).
- [62] GALLUS, Julius P. Corrosion and erosion-resistant wellhousing. U.S. Patent No 4,674,572, 23 juin 1987.
- [63] Nitty-Gritty's, « Internal Website Administrator » 29 juin 2016. [En ligne].available : <https://www.nitty-gritty.it /corrosione-erosione/>
- [64] MAILLET, Anaïs. Interactions argilite de Tournemire/fer métal en contexte in situ: résultats à 10 ans de contact. 2012. Thèse de doctorat. Poitiers.
- [65] STAINLESS EUROPE, « l'acier inoxydable et la corrosion », FR-93212, Arcelor Mittal la Plaine Saint Denis -Paris (2010).

- [66] JAKOBSEN, P. T. et MAAHN, E. Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel. *Corrosion Science*, 2001, vol. 43, no 9, p. 1693-1709.
- [67] KIM, Young-Pil. Etude de la corrosion cavernueuse d'un acier inoxydable austénitique: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. 2003. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [68] DAOUD, Djamel. Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de schif. 2018. Thèse de doctorat.
- [69] CORNETTE, Pauline. Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques. 2018. Thèse de doctorat. PSL Research University.
- [70] BAUTISTA, A. Filiform corrosion in polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings*, 1996, vol. 28, no 1, p. 49-58.
- [71] RUGGERI, Robert T. et BECK, Theodore R. An analysis of mass transfer in filiform corrosion. *Corrosion*, 1983, vol. 39, no 11, p. 452-465.
- [72] G. STEELE, «Filiform Corrosion on Architectural Aluminium,» *Anti-corrosion Methods & Materials*, vol. 41, n° 11, pp. 8-12, 1994.
- [73] NORMAN, E. H. NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 1965, vol. 4, no 1, p. 79.
- [74] BENTISS, F., TRAISNEL, M., et LAGRENEE, M. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corrosion science*, 2000, vol. 42, no 1, p. 127-146.
- [75] DOB, karima. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances verts sue la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, 2018.thèse de doctorat en génie mécanique, Université 20 aout 1955 Skikda.
- [76] ALIOFKHAZRAEI, Mahmood (ed.). *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*. BoD–Books on Demand, 2018, p 96-97.
- [77] TANG, Zhenglin. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2019, vol. 23, no 4, p. 100759.
- [78] MARSH, G. A. et SCHASCHL, E. Laboratory Method for Corrosion Inhibitor Evaluation. *Corrosion*, 1956, vol. 12, no 11, p. 18-22.
- [79] ZIN, I. M., LYON, S. B., et POKHMURSKII, V. I. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no 4, p.777-788.

- [80] FIAUD, C., LEMAITRE, C., et PÉBÈRE, N. Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [81] NAVAÏ, F. et DEBBOUZ, O. La passivation de l'acier inoxydable AISI 321 en milieu sulfurique normal-Influence de la présence d'ions de l'iode. Matériaux & Techniques, 1995, vol. 83, no 12, p. 30-36.
- [82] LANDOLT, Dieter. Traité des matériaux: corrosion et chimie de surfaces des métaux. Vol.correct 245 12. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997
- [83] KELLY, Robert G., SCULLY, John R., SHOESMITH, David W., et al. Techniques in Corrosion Science and Engineering. 2003.
- [84] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italie, (1980) PP. 453
- [85] DREYFUS-ALAIN, B. L'inhibition de la corrosion des métaux «électroniques» par l'usage d'inhibiteurs en phase vapeur au liquide. Surfaces (Paris), 1986, vol. 25, no 186, p. 57-64.
- [86] BASTIDAS, David M., CANO, E., et MORA, E. M. Volatile corrosion inhibitors: a review. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2005.
- [87] PALANISAMY, Geethamani. Corrosion inhibitors. In: Corrosion Inhibitors. Intechopen, 2019.
- [88] BRYCKI, Bogumi³ Eugeniusz, KOWALCZYK, Iwona H., SZULC, Adrianna, et al. Organic corrosion inhibitors. In: InTech Open. Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, 2017.
- [89] GOYAL, Madhusudan, KUMAR, Sudershan, BAHADUR, Indra, et al. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. Journal of Molecular Liquids, 2018, vol. 256, p. 565-573.
- [90] JAMIL, H. E., SHRIRI, A., BOULIF, R., et al. Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel. Electrochimica acta, 2004, vol. 49, no 17-18, p. 2753-2760.
- [91] HAMNER, N. E. et NATHAN, C. C. Corrosion inhibitors. NACA Houston, Texas, USA, 1973, vol. 1.
- [92] EDDY, NabukOkon. Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges. John Wiley & Sons, 2011.
- [93] BOMMERSBACH, Pascale, ALEMANY-DUMONT, Catherine, MILLET, Jean-Pierre, et al. Formation and behavior study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. Electrochemical Acta, 2005, vol. 51, no 6, p. 1076-1084.

- [94] LOTO, C. A., JOSEPH, O. O., LOTO, R. T., et al. Inhibition effect of Vernonia amygdalina extract on the corrosion of mild steel reinforcement in concrete in 3.5 M NaCl environment. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, vol. 8.
- [95] HAMANI, Hanane. Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de sch. 2018. Thèse de doctorat.
- [96] BENTISS, Fouad. Hétérocycles pentaatomiques: Synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes. 2006. Thèse de doctorat.
- [97] ATHMANI, Sameh. Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion. 2012. Thèse de doctorat. University of SoukAhras.
- [98] MIGAHED, M. A., ABD-EL-RAOUF, M., AL-SABAGH, A. M., et al. Effectiveness of some non-ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, no 24, p. 4683-4689.
- [99] GONZALEZ, Y., LAFONT, M. C., PEBERE, N., et al. A corrosion inhibition study of carbon steel in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association. *Corrosion science*, 1995, vol. 37, no 11, p. 1823-1837.
- [100] BARROUG, A. Propriétés de surface des apatites et adsorption de protéines. 1989. Thèse de doctorat. Thèse d'Etat.
- [101] LEBRINI, Mounim. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. 2005. Thèse de doctorat. Lille 1.
- [102] BARD, Allen J., FAULKNER, Larry R., et BRISSET, Jean Louis. *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Masson, 1983.
- [103] TRÉMILLON, Bernard et DURAND, Gérard. *Electrochimie: lois régissant les processus*. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 2000, vol. 1, no J1604, p. J1604. 1-J1604. 18.
- [104] EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION. Proceedings [of the] 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors: 82th manifestation of the European Federation of Corrosion, Ferrara (Italy), 15th-19th September 1975. Universitàdeglistudi di Ferrara, 1975.
- [105] HAROUNE, Badiiaa, KAIM, Samra, AOUDIA, Kahina, et al. Effet d'un poly savon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs. 2019. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

- [106] KEDDAM, Michel. Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion. *Matériaux & Techniques*, 1994, vol. 82, no 1-2, p. 39-45.
- [107] BELDJILALI, Fatima. Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄-1M. 2015. Thèse de doctorat.
- [108] RILL, Christoph, KOLAR, Zvonimir I., KICKELBICK, Guido, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption on hydroxyapatite of the [160Tb] terbium complexes of the bone-targeting ligands DOTP and BPPED. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no 4, p. 2294-2301.
- [109] TOUHAMI, F., AOUNITI, A., ABED, Y., et al. Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corrosion science*, 2000, vol. 42, no 6, p. 929-940.
- [110] MISCHLER, S., AYRAULT, S., DEBAUD, S., et al. Aspects physico-chimiques de la tribocorrosion. *Matériaux & Techniques*, 1997, vol. 85, p. 5-10.
- [111] MONTELLA, Claude. Exercices de cinétique électrochimique. vol. 1, régime stationnaire. 2000.
- [112] TRAISNEL, Michel. Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M. 2013. Thèse de doctorat. Université des Antilles et de la Guyane.
- [113] AL-ARAJITL, Abd Rahman R. N. Z. R., et BASRI, Salleh M. A. B. Minireview: Microbial Surfactant. (AsPac) *J. Mol. Biol. Biotechnol.* 2007, Vol. 15, p. 99-105.
- [114] DESAI, Jitendra D. et BANAT, Ibrahim M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and Molecular biology reviews*, 1997, vol. 61, no 1, p. 47-64.
- [115] DJERBAOUI, Amina Nesrine, OULD, EL HADJ A., et al. Utilisation de souches bactériennes autochtones dans la production de biosurfactant et la bioremediation des sols de Hassimessaoud contaminés par les hydrocarbures. 2010.
- [116] BENALI, Kenza. Optimisation de la production du biosurfactant par des souches bactériennes isolées à partir d'un sédiment marin portuaire contaminé par des hydrocarbures pétroliers. 2014. Mémoire fin d'étude, Université de Blida 1.
- [117] BOUDOUNE, Meriem R. et BOUALEM, Yasmine. Etude de la production de biosurfactants par des bactéries hydrocarbonoclastes. 2018. Mémoire, Université des Frères Mentouri Constantine.

- [118] LAAMARI, My Rachid, BENZAKOUR, Jaouad, BERREKHIS, Fatima, et al. Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 M par l'acide hexa méthylène diamine tétra méthyle phosphonique. *Les technologies de laboratoire*, 2010, vol. 5, no 20.
- [119] SMYTH, Thomas, PERFUMO, Amedea, MARCHANT, Roger, et al. Isolation and Analysis of Low Molecular Weight Microbial Glycolipids. In : *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, 2010. p. 3705-3723.
- [120] SAHARAN, B. S., SAHU, R. K., et SHARMA, D. A review on biosurfactants: fermentation, current developments and perspectives. *Genetic Engineering and Biotechnology Journal*, 2011, vol. 2011, no 1, p. 1-14.
- [121] FRANZETTI, Andrea, GANDOLFI, Isabella, RAIMONDI, Chiara, et al. Environmental fate, toxicity, characteristics and potential applications of novel bioemulsifiers produced by *Variovorax paradoxus* 7bCT5. *Bioresourcetchnology*, 2012, vol. 108, p. 245-251.
- [122] EDDOUAOUDA, Kamel. Etude de potentiel dégradation des souches isolées de HassiMassoude contaminate par du pétrole : criblage, biodégradation de PAH et production des biosurfactants. 2012. Thèse de doctorat en chimie industrielle, Université Saad Dahleb Blida.
- [123] JACQUES, Philippe. Surfactin and other lipopeptides from *Bacillus* spp. In : *Biosurfactants*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. p. 57-91.
- [124] RAHMANI, M'hamed. Production de biosurfactant par une souche bactérienne thermophile isolée localement en vue d'une application en agroalimentaire. 2013. Mémoire, Université de Blida 1.
- [125] DYKE, MI Van, COUTURE, P., BRAUER, M., et al. *Pseudomonas aeruginosa* UG2 rhamnolipid biosurfactants: structural characterization and their use in removing hydrophobic compounds from soil. *Canadian Journal of Microbiology*, 1993, vol. 39, no 11, p. 1071-1078.
- [126] THANGAMANI, Sreekala et SHREVE, Gina S. Effect of anionic biosurfactant on hexadecane partitioning in multiphase systems. *Environmental science & technology*, 1994, vol. 28, no 12, p. 1993-2000.
- [127] LANG, S. et WULLBRANDT, D. Rhamnolipids—biosynthesis, microbial production and application potential. *Applied microbiology and biotechnology*, 1999, vol. 51, no 1, p. 22-32.

- [128] GABET, Sophie. Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. 2004. Thèse de doctorat. Limoges.
- [129] GUERRA-SANTOS, Luis H., KÄPPELI, Othmar, et FIECHTER, Armin. Dependence of *Pseudomonas aeruginosa* continuous culture biosurfactant production on nutritional and environmental factors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1986, vol. 24, no 6, p. 443-448.
- [130] DÉZIEL, Éric, PAQUETTE, Gilles, VILLEMUR, Richard, et al. Biosurfactant production by a soil *Pseudomonas* strain growing on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Applied and environmental microbiology*, 1996, vol. 62, no 6, p. 1908-1912.
- [131] RUIZ-GARCIA, Cristina, BEJAR, Victoria, MARTINEZ-CHECA, Fernando, et al. *Bacillus velezensis* sp. nov., a surfactant-producing bacterium isolated from the river Velez in Malaga, southern Spain. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, vol. 55, no 1, p. 191-195.
- [132] ABU-RUWAIDA A. L., BANAT I. N., ADITIRTO and KHAMIS A. Nutritional requirements and growth characteristics of a biosurfactant producing *Rhodococcus* Bacterium. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*.1997, p. 53-61.
- [133] GUERRA-SANTOS, Luis, KÄPPELI, Othmar, et FIECHTER, Armin. *Pseudomonas aeruginosa* biosurfactant production in continuous culture with glucose as carbon source. *Applied and environmental microbiology*, 1984, vol. 48, no 2, p. 301-305.
- [134] PARTHIPAN, Punniyakotti, SABARINATHAN, Devaraj, ANGAIAH, Subramania, et al. Glycolipid biosurfactant as an eco-friendly microbial inhibitor for the corrosion of carbon steel in vulnerable corrosive bacterial strains. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 261, p. 473-479.
- [135] HARRAT, Merwa et AZROUG, Nebia. Etude de l'activité hydrocarbonoclaste chez *pseudomonas* sp (isolement et pré-identification). 2019, Mémoire fin d'études, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem.
- [136] HELLAL, Nacima. Caractérisation de deux Biosurfactants Synthétisés par une souche bactérienne halotolérante SdK644. 2015. Mémoire, Université de Blida 1.
- [137] MOUFFOK, Samia et KABOUCHE, Fatma. Cinétique de production de biosurfactant (s) par une souche de *Pseudomonas* cultivée sur milieux empiriques et évaluation de deux effets: antimicrobien et stimulateur de croissance. 2016. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.

- [138] CHAKRI, Sara. Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. 2015. Thèse de doctorat.
- [139] MARTINA, A., SHUBINAA, V., GAILLETA, L., et al. Évaluation d'inhibiteurs éco-respectueux (rhamnolipides) vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton armé.
- [140] 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).
- [141] PARTHIPAN, Punniyakotti, SABARINATHAN, Devaraj, ANGAIAH, Subramania, et al. Glycolipid biosurfactant as an eco-friendly microbial inhibitor for the corrosion of carbon steel in vulnerable corrosive bacterial strains. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 261, p. 473-479.
- [142] K. A. Zarasvand, V. Ravishankar Rai „ Microorganisms: Induction and inhibition of corrosion in metals” , *International Biodeterioration et Biodegradation* 87 (2014) 66e74.
- [143] EDUOK, Ubong, KHALED, Mazen, KHALIL, Amjad, et al. Probing the corrosion inhibiting role of a thermophilic *Bacillus licheniformis* biofilm on steel in a saline axenic culture. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 22, p. 18246-18256.
- [144] DAGBERT, Catherine, MEYLHEUC, Thierry, et BELLON-FONTAINE, Marie-Noëlle. Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens*. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no 24, p. 5221-5227.
- [145] 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).
- [146] ZIN, Ivan M., POKHMURSKII, Vasyl I., KORNIY, Sergiy A., et al. Corrosion inhibition of aluminium alloy by rhamnolipid biosurfactant derived from *Pseudomonas* sp. PS-17. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018.
- [147] POKHMURS'KYI, V. I., KARPENKO, O. V., VESELIVS'KA, H. H., et al. Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media. *Materials Science*, 2014, vol. 50, no 3, p. 448-453.
- [148] PURWASENA, IstyAdhitya, ASTUTI, DeaIndriani, FAUZIYYAH, NabillahArdini, et al. Inhibition of microbial influenced corrosion on carbon steel ST37 using biosurfactant produced by *Bacillus* sp. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no 11, p. 115405.

- [149] PRUTHI, V. et CAMEOTRA, Swaranjit Singh. Rapid identification of biosurfactant-producing bacterial strains using a cell surface hydrophobicity technique. *Biotechnology Techniques*, 1997, vol. 11, no 9, p. 671-674.
- [150] BODOUR, Adria A. et MILLER-MAIER, Raina M. Application of a modified drop-collapse technique for surfactant quantitation and screening of biosurfactant-producing microorganisms. *Journal of Microbiological Methods*, 1998, vol. 32, no 3, p. 273-280.
- [151] HAMITOUCHE, H. étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines. *Mémoire de magister*, 2005.
- [152] STOYNOV, Z .B et all, Electrochemical Impedance. 1991, Nauka, Moscow.
- [153] CHITOUR, Chams Eddine. Physico-chimie des surfaces tome 2. 1981, deuxième édition, Office des Publications Universitaires, 135-140.