

INFLUENCE DES SULFATES ET DES BACTERIES DANS LA CORROSION ET LA FORMATION DE BIOPILES

M. HAMMADI ^(1,2), M. BOUNOUGHAZ ^(1,2), R. C. BOUKAL ⁽¹⁾ et S. CHIKH ⁽¹⁾

1. Département de Chimie, Université M'Hamed Bougara (UMBB), Boumerdes, 35000, Algérie
2. Equipe Electropolymérisation & Corrosion, Laboratoire de Mise en Forme et Traitement des Polymères Fibreux, UMBB, Boumerdes, 35000, Algérie
E-mail: mohamedhammadi35@yahoo.fr; moussa_bounoughaz@yahoo.fr

Résumé :

La corrosion induite par les microorganismes est responsable de la dégradation des installations pétrolières utilisant l'eau en grande quantité pour le maintien de la pression dans les gisements pétroliers. Cette corrosion est accélérée par la présence, dans l'eau, de concentrations importantes en ions sulfates (SO_4^{2-}) et les micro-organismes, en particulier les bactéries sulfatoréductrices (BSR).

Dans le but de réduire l'impact de la corrosion bactérienne et de rendre l'eau d'injection plus compatible avec l'eau de gisement contenant des ions Ba^{2+} , Sr^{2+} et Ca^{2+} , nous avons utilisés les BSR pour réduire les ions sulfates contenus dans l'eau d'injection. Par la même occasion, nous avons formés une pile électrochimique où les BSR et les sulfates ont été utilisés comme sources de production de courant électrique.

De telles améliorations permettent d'éviter les risques de bouchage dans les conduites et dans la roche par le dépôt de sulfate de baryum (BaSO_4).

Pour atteindre cet objectif, le protocole expérimental adopté a permis de montrer l'effet de la surface de l'électrode sur la production du courant électrique. En effet, plus la surface de l'électrode est grande, plus le courant généré est important.

Le suivi des paramètres électrochimiques et les résultats obtenus ont montré une augmentation dans le courant électrique généré par la biopile et qui dépendait de la croissance dans l'activité des BSR. Enfin, l'interface du biofilm a été caractérisée par les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique et de résistance de polarisation (R_p)

Mots clés : Eau, sulfates, barium, dépôts, bactéries, BSR, Corrosion, pile, impédance électrochimique, incompatible.

1 Introduction

Les moyens de prévention contre la biocorrosion englobent la protection cathodique, l'utilisation de revêtements ou de biocides qui ne sont pas toujours sans impact sur l'environnement. L'ajout de substances antisalissures ou de substances antifongiques dans les conduites d'eau possède un impact négatif sur la nature. L'addition de bis (tributylétain) dans les revêtements est également nocive pour la faune et la flore aquatique.

Pour éliminer les sulfates présents dans l'eau d'injection nous avons utilisés des bactéries sulfato-réductrices. Ces dernières, en puisant leurs énergies réduisent les sulfates en sulfures. Durant ce métabolisme, une différence de potentiel se crée par l'hétérogénéité de la composition des demi-cellules galvaniques [Hamilton (1983), Hardy (1981)].

Dans les perspectives de trouver de nouvelles sources d'énergie, nous avons tenté d'utiliser les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et les ions sulfates comme sources de production d'énergie électrique.

En effet le montage d'une pile électrochimique dont la moitié de la pile renferme les BSR et les ions sulfates et l'autre moitié renferme de l'eau permet de créer un courant électrique.

La corrosion des métaux par les micro-organismes est particulièrement critique dans les milieux anaérobies (gorges d'eau) ou se trouvent les tuyaux de fer ou dans les procédés de récupération secondaire du pétrole mis en œuvre dans les anciens champs pétroliers.

Si l'eau contient de faibles quantités de matière organique et de sulfate, des communautés microbiennes anaérobies se développent et favorise la production de l'énergie du courant électrique.

Le plus grand problème aujourd'hui est que de nombreux ingénieurs en corrosion n'admettent pas le rôle des bactéries dans la corrosion et que ceux qui l'acceptent ne savent pas comment en traiter les symptômes [Angel (1995); Boivin (2003); Cord (1987)].

Les piles combustibles sont des réacteurs électrochimiques dans lesquels l'énergie chimique est transformée en énergie électrique avec un apport continu de réactifs ne possédant pas de partie mécanique, les piles combustibles travaillent silencieusement.

Les piles combustibles qui utilisent des catalyseurs d'origine biologique pour produire de l'électricité à partir de l'oxydation de composés organiques sont connues sous le nom de biopiles [Cord (1987); Bond (2003); Kazlauskaitė (1996)

].

Ces piles microbiennes convertissent l'énergie disponible dans un substrat biodégradable en électricité grâce à l'intervention de micro-organismes

Certains auteurs (44) ont mis en lumière que les bactéries du biofilm comme par exemple (*Geobacter sulfurreducens*) pouvaient transférer les électrons directement à l'anode. Le transfert entre une bactérie et une électrode implique un contact entre la cellule bactérienne et la surface de l'électrode [Ulrich (1997)].

2 Matériels et Méthodes

2.1 Eau d'injection

La méthode la plus employée dans la récupération du pétrole est l'injection de l'eau, à partir de puits producteurs d'eau spécialement forés à cet effet. L'échantillon utilisé dans notre travail est une eau d'injection prélevée d'un puit injecteur situé dans le Sud algérien

2.1.1 Souches de Bactérie

Les souches de bactéries mixtes sulfato-réductrices (BSR) ont été isolées in situ à partir de l'eau prélevée, puis conservées à une température de 4°C.

a) Caractérisation physicochimique de l'eau d'injection

L'eau prélevée a fait l'objet de différentes analyses (complexométrie, gravimétrie, absorption atomique et spectrophotométrie)

2.2.1 Caractérisation des BSR

-Les colonies bactériennes obtenues après dix (10) jours d'incubation font l'objet d'une étude **macroscopique** suivant les caractères cultureux (forme, diamètre et consistance des colonies, chromogénèse et opacité).

-L'observation **microscopique** à l'état frais des bactéries permet de distinguer les bactéries Gram⁺ (violet) et les bactéries gram⁻ (rose).

Préparation du milieu de culture

Le milieu de culture utilisé pour notre travail est le milieu API RP 38 (American Petroleum Institute Recommended Practice 38) spécifique aux bactéries sulfato-réductrices. Il contient une source de carbone (lactate de sodium), une source d'azote (extrait de levure) et des sels minéraux. La composition chimique du milieu de culture est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition du milieu de culture

Constituants du milieu	Milieu liquide	Milieu solide
Lactate de sodium (C ₃ H ₅ O ₃ Na) 70%	4 ml	4 ml
Extrait de levure	1 g	1 g
Acide ascorbique (C ₆ H ₈ O ₆)	0, 1 g	0, g
Sulfate de magnésium (MgSO ₄ , 7 H ₂ O)	0, 2g	0, 2g
Phosphate bi potassique (K ₂ HPO ₄)	0, 01g	0, 01g
Sulfate d'ammonium et de fer (Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ , 6H ₂ O)	0, 2g	0, 2g
Chlorure de sodium (NaCl)	10 g	10 g
Agar-agar		15 g
Eau distillée	10000 ml	1000 ml

La solution chimique obtenue est ajustée à un pH égal à 7 par une solution basique

2.3 Mesure de tension et de courant

Grâce à l'activité bactérienne, une différence de potentiel et un courant électrique est produit entre les deux compartiments du système, mesurée par un multimètre branché entre les bornes des deux électrodes.

2.4 Mesure de la concentration en SO₄²⁻.

L'évaluation de la concentration en ion sulfates en fonction du temps est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre selon le protocole expérimental suivant :

1) Préparation de la solution réactive

Contenant du chlorure de sodium, glycérol l'éthanol et de l'acide chlorhydrique

2) courbe d'étalonnage

Un (01 ml) du réactif préparée préalablement et 60 mg de BaCl₂ sont additionnés à 01 ml de solution de K₂SO₄ de concentration connue. Après agitation du mélange réactionnel.

La lecture de chaque échantillon est effectuée à l'aide du spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420 nm.

3) Mesures des paramètres électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été effectués au moyen d'une chaîne électrochimique, composée d'un potentiostat/galvanostat de type EG&G PAR modèle 273 A muni d'un logiciel M352. Elle est pilotée par ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. Un électromètre EG&G assure le lien entre la cellule électrochimique et le potentiostat.

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres fixés dans les essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel D'abandon Ecorr	Courant imposé Temps d'immersion Potentiel de l'électrode de référence ECS/ à l'électrode H2 Poids équivalent de l'acier Densité de l'acier Surface de l'acier	I=0 V 5000 s 0, 2415 mV 28 g 7, 8 g/cm ³ 20 cm ²
Technique de la résistance de polarisation	Potentiel initial Potentiel final Vitesse de balayage du potentiel Poids équivalent de l'acier Densité de l'acier Surface de l'acier	-0, 028 V +0, 028 V 0, 166 mV/s 28 g 7, 8 g/cm ³ 20 cm ²
Technique d'impédance électrochimique	Potentiel de l'électrode de référence ECS/ à l'électrode H2 Fréquence initiale Fréquence finale Amplitude de signal Poids équivalent de l'acier Densité de l'acier Surface de l'acier	0, 2415 mV 10 ⁻³ Hz 10 ³ Hz 10 mV 28 g 7, 8 g/cm ³ 20 cm ²

3 Résultats et discussion

3.1 Mesure des Paramètres Microbiologiques

La croissance des bactéries-sulfato-réductrices en fonction du temps est suivie par comptage selon le principe de dénombrement de la série incubée à 40°C. Les résultats des analyses physico-chimiques de l'eau d'injection sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3 : analyses physico chimique de l'eau

CATIONS	
ELEMENTS MINERAUX	CONCENTRATION
Ca ⁺⁺	1130 mg/l
Mg ⁺⁺	222, 5 mg /l
Fe ⁺⁺	2, 21 mg/l
Na ⁺	3700 mg/l
K ⁺	85 mg/l
Ba ⁺⁺	10 mg/ l
ANIONS	
ELEMENTS MINERAUX	CONCENTRATION
CO ₃ ²⁻	0, 0 mg/ l
HCO ₃ ⁻	223 mg /l
Cl ⁻	6914, 1 mg/ l
SO ₄ ²⁻	3835 mg/l
NO ₃ ⁻	1, 4 mg/ l
NO ₂ ⁻	35 mg/ l
PO ₄ ³⁻	2, 4 mg/l
CN ⁻	0, 027 mg/l
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	
H ₂ S	< 0, 2 ppm
CO ₂	9 ppm
NaCl	11, 10 g /l
pH in situ	7, 3
T°C in situ	43, 6°C

L'évaluation des paramètres physico-chimiques de l'eau d'injection montre que :

- le pH de cette eau favorise le développement des BSR car bactéries sulfato-réductrices se rencontrent à des pH neutres ou légèrement alcalines.

-la concentration en NaCl est favorable au développement des BSR

La forte concentration des sulfates favorise le développement des BSR car le soufre entre dans la biosynthèse des acides aminés soufrés.

3.2 Caractérisation macroscopique des BSR

Les résultats de la caractérisation macroscopique de la souche étudiée sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Macroscopie des bactéries

Caractères culturaux	Observation
Forme et aspect de la colonie	Ronde à contour régulier
Diamètre de la colonie	Colonie macroscopique (diamètre < 1 mm)
Chromogènes	Colonie blanche nacrée (absence de pigments)
Opacité	opaque
Elévation de la colonie	Colonie convexe
Aspect de surface	Lisse et brillante
Consistance de la colonie	gélatineuse

3.3 Production d'Electricité

L'évaluation des paramètres de courant et de tension avec une surface d'électrode de 0, 785 cm² pendant 21 jours a donnée les résultats présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : valeurs de courant et de tension générées par la pile bactérienne

Jours	Courant (UA)	Tension (mV)	Resistance (KOhm. Cm ²)
1	2, 7	45	16, 66
2	6, 1	145	23, 77
3	-	-	-
4	-	-	-
5	8, 5	122, 5	14, 44
6	8, 7	123, 8	14, 22
7	9, 7	121	12, 47
8	3, 5	100	28, 57
9	1, 3	99, 7	76, 69
10	-	-	-
11	-	-	-
12	0, 9	85, 9	95, 44
13	0, 9	76, 5	85
14	13, 5	148, 5	11
15	8, 3	143, 8	17, 32
16	7, 5	101, 6	13, 54
17	-	-	-
18	-	-	-
19	7, 3	73	10
20	4, 7	45, 7	9, 72
21	1, 9	33, 6	17, 68

On remarque de ces résultats que les bactéries favorisent l'apparition d'une pile galvanique qui génère la circulation du courant électrique et avec l'apparition d'une différence de potentiel entre la cellule contenant les BSR et celle où les BSR sont absents.

4 Conclusion

L'étude de l'effet des bactéries sulfato-réductrices et la production du courant électrique a permis de dégager les éléments suivants :

La diminution de la concentration en sulfates favorise la réduction de l'activité bactérienne et la réduction des coûts inhérents aux utilisations des inhibiteurs de corrosion et des biocides qui se traduit par l'augmentation de la durée de vie des installations. Elle permet de supprimer le risque de bouchages des conduites et des canalisations

La production du courant électrique à partir des bactéries corrosives semble être une méthode biotechnologiquement intéressante, car elle délivre de l'énergie propre qui ne présente aucun effet négatif sur l'environnement.

Ce travail a montré l'effet de surface de l'électrode de travail sur la production du courant électrique. En effet plus la surface de l'électrode est grande, plus le courant généré est important.

Le suivi du métabolisme des BSR a montré que le pH initial est proche de la neutralité. Ce dernier a évolué vers des valeurs plus alcalines avec le temps d'incubation. Ce changement est lié à la nature des métabolites synthétisés par les BSR.

Les résultats du dosage des sulfates montrent une diminution rapide de la concentration durant les premiers jours d'incubation. Cela est dû à la forte croissance des BSR.

Enfin nous pouvons aussi dire que l'augmentation du courant de corrosion indique aussi une croissance dans l'activité des BSR.

Références bibliographiques

- [1] Angell P, White DC (1995) Is metabolic activity by biofilms with sulfate-reducing bacterial consortia essential for long-term propagation of pitting corrosion of stainless steel, *J Ind Microbiol*, **15**, pp.329-332
- [2] Boivin J (1995) Oil industry biocides. *Mater Perform* **34**: 65-68
- [3] Bond, D.R. and Lovley, D.R. (2003) Electricity generation by *Geobacter* sulfur reducing attached to electrodes. *Appl. Environ. Microbiol*, **69**, pp. 1548-1555.
- [4] Cord-Ruswicz R, Kleinitz W, Widdel F (1987) Sulfate-reducing bacteria and their activities in oil production. *J Petrol Technol*, **39**, pp. 97-105
- [5] Hamilton WA (1983), Sulfate-reducing bacteria and the on shore oil industry. *Trends Biotechnol*, **1**, 36-40
- Hamilton WA, Lee W (1995) Biocorrosion In: Barton LL (ed) Sulfate-reducing bacteria. Plenum New York, pp 243-264
- [6] Hardy JA, Hamilton WA (1981), The oxygen tolerance of sulfate-reducing bacteria isolated from north sea waters. *Curr Micro-biol* **6**: 259-262
- [7] Kazlauskaitė, J., Hill, H.A.O., Wilkins, P.C. and Dalton, H. (1996) Direct electrochemistry of the hydroxylase of soluble methane monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath). *Eur. J. Biochem*, **241**, pp.552-556.
- [8] Ulrich, G.A., Krumholz, L.R., Suflita, J.M., (1997), A rapid and simple method for estimating sulfate reduction activity and quantifying inorganic sulfides. *Applied and Environmental Microbiology*, **63**, pp.1627 - 1630.