



HAL
open science

Influence de la présence de sargasses sur la corrosion marine de l'acier carbone DC01 et des aciers inoxydables 304L et 316L dans les Antilles (Martinique)

Diana Benuffe

► **To cite this version:**

Diana Benuffe. Influence de la présence de sargasses sur la corrosion marine de l'acier carbone DC01 et des aciers inoxydables 304L et 316L dans les Antilles (Martinique). Biochimie, Biologie Moléculaire. Université des Antilles, 2023. Français. NNT : 2023ANTI0998 . tel-04712860

HAL Id: tel-04712860

<https://theses.hal.science/tel-04712860v1>

Submitted on 27 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université des Antilles

UFR Sciences Technologies Environnement

ED 636 : Dynamique des environnements dans l'espace Caraïbe-Amériques

Thèse de doctorat

Présentée par : Diana BÉNUFFÉ

Pour obtenir le titre de : Docteure en chimie

Influence de la présence de sargasses sur la corrosion marine de l'acier carbone DC01 et des aciers inoxydables 304L et 316L dans les Antilles (Martinique)

Unité de recherche : Laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieu Agressif (L3MA UR4_1)

Date de soutenance : 4 décembre 2023

Lieu de soutenance : UFR STE, Campus de Schoelcher, Martinique

Composition du jury :

Régine BASSEGUY : Professeure des Universités ; Institut National Polytechnique Toulouse, **Rapporteuse**

Alain DOLLA : Directeur de recherche CNRS ; Université Aix-Marseille, **Rapporteur**

Cristel ONESIPPE : Professeure des Universités ; Université des Antilles, **Examinatrice**

Michel VILASI : Professeur des Universités ; Université de Lorraine, **Examineur**

Christophe ROOS : Professeur des Universités ; Université des Antilles, **Directeur de thèse**

Claire HELLIO : Professeure des Universités ; Université Bretagne Occidentale, **Co-directrice de thèse**

Paule SALVIN : Maîtresse de conférences ; Université des Antilles, **Co-encadrante**



Université des Antilles

UFR Sciences Technologies Environnement

ED 636 : Dynamique des environnements dans l'espace Caraïbes-Amériques

Thèse de doctorat

Présentée par : Diana BÉNUFFÉ

Pour obtenir le titre de : Docteur en chimie

Influence de la présence de sargasses sur la corrosion marine de l'acier carbone DC01 et des aciers inoxydables 304L et 316L dans les Antilles (Martinique)

Unité de recherche : Laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieu Agressif (L3MA UR4_1)

Date de soutenance : 4 décembre 2023

Lieu de soutenance : UFR STE, Campus de Schoelcher, Martinique

Composition du jury :

Régine BASSEGUY : Professeure des Universités ; Institut National Polytechnique Toulouse, **Rapporteuse**

Alain DOLLA : Directeur de recherche CNRS ; Université Aix-Marseille, **Rapporteur**

Cristel ONESIPPE : Professeure des Universités ; Université des Antilles, **Examinatrice**

Michel VILASI : Professeur des Universités ; Université de Lorraine, **Examineur**

Christophe ROOS : Professeur des Universités ; Université des Antilles, **Directeur de thèse**

Claire HELLIO : Professeure des Universités ; Université Bretagne Occidentale, **Codirectrice de thèse**

Paule SALVIN : Maîtresse de conférences ; Université des Antilles, **Co-encadrante**

Ces travaux ont bénéficié du soutien financier de la Collectivité Territoriale de la Martinique, de l'Etat et de l'Union Européenne à travers le financement FEDER n°MQ0027404 obtenu dans le cadre de la réalisation du projet de recherche lauréat de l'AAP Sargassum 2019 : CORSAiR ANR-**19-SARG-0006**.

De plus, cette thèse a été financée par le dispositif *contrat doctoral* après acceptation de la Collectivité Territoriale de la Martinique et sous convention avec l'Université des Antilles.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tous les membres du L3MA (Laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieu Agressif) pour leur accueil et pour leur aide.

Je remercie mes rapporteurs M^{me} Régine Basséguy et M. Alain Dolla ainsi que les autres membres du jury M^{me} Cristel Onesippe et M. Michel Vilasi d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse.

Je remercie tous les partenaires du projet CORSAiR et notamment Mme Macni, M. Galva pour leur contribution.

Je remercie mon directeur de thèse Christophe Roos de m'avoir fait connaître et permis d'intégrer une équipe dynamique. Merci pour ton accueil, pour ta bonne humeur, ta patience, ta disponibilité pour m'avoir appris des techniques qui ont pu me faire "apprécier" mes longues heures de polissage, pour les mesures de profondeur sur le terrain. Mais aussi de m'avoir permis de découvrir l'électrochimie et les différents aspects de la recherche et de faire des interventions en lycée et collège pour donner envie de faire de la recherche aux plus jeunes. Merci à ma co-directrice Claire Hellio pour sa joie de vivre, pour ses précieux conseils, de m'avoir fait redécouvrir les joies de la microbiologie en m'intégrant dans l'équipe de la plateforme BIODIMAR. Merci à Maryline, Maxence, Fanny, Violette, Florian et Yannick pour leur accueil, leur conseil et leur aide. Le colis n'a jamais pu être retrouvé. Merci à Fabienne, Benoît et Stéphane pour leur collaboration.

Merci à Paule Salvin pour ta bonne humeur, ta disponibilité, ton aide, la prise de photos souvenirs et l'aide sur le terrain, d'avoir braver les sargasses pour le positionnement des cadres, tes conseils, ta patience (je sais que ça a pu être compliqué), de m'avoir poussée à aller plus loin malgré tous les soucis rencontrés, pour les recettes et pour les condiments... J'ai apprécié l'animation d'ateliers et les visites du laboratoire pour la fête de la Science. Désolée je n'ai pu venir pour la zumba. Merci à toi Fatima pour tout, cette énergie que tu as, ton aide pour la partie microbiologie, tes conseils, tes blagues, ta bonne humeur, les makrouts et les biscuits. Je te salue pour ton don dans l'organisation express de moments conviviaux pour le laboratoire. J'ai essayé de remplir au mieux les missions que tu me confiais. Je ne manquerai pas de remercier, la team NP, Malory, Gabrielle, Marine, Olivia, Prescilla, Jean-Max, Brandon, Fédérico, Eugenio, Mahado pour la bonne ambiance, les afterworks, les fous rires, les fruits, l'entraide, la musique, les chorégraphies, les chansons. Merci Ida pour ton

soutien moral et ton aide. De même aux différents stagiaires avec lesquels j'ai pu collaborer et ceux qui ont participé à ma thèse. Merci à tous les autres membres du L3MA Maxime, Louis-Félix, Florent, René, Pascal, Véronique, Mounim, Yamina pour leur aide, leur disponibilité et leur encouragement.

Je tiens à remercier ma famille et mes proches qui me soutiennent et m'ont motivée à dépasser mes limites.

A ma mère.

-

Communications :

- Poster Fête de la Science, novembre 2021 « Impact des écosystèmes bactériens associés aux radeaux de sargasses s'échouant sur les côtes de la Martinique sur la biocorrosion des structures métalliques. Rôles des bactéries sulfato-réductrices (BSR). » Diana BENUFFE, Fatima RADOUANI, Christophe ROOS, Claire HELLIO, Paule SALVIN, Université des Antilles.
- Congrès international “International Materials Research Congress (IMRC)”, août 2022 “*Influence of sargassum on marine corrosion of carbon and stainless steels immersed in seawater on French West Indies coasts*” Diana BENUFFE, Fatima RADOUANI, Maxence QUEMENER, Olivia OZIER, Fabienne FAÏ, Benoit LESCOP, Stéphane RIOUAL, Christophe ROOS, Claire HELLIO, Paule SALVIN.
- Poster Workshop Biofouling marin, novembre 2022 “*Marine corrosion of steels linked to sargassum presence at Martinique*”, Diana BENUFFE, Fabienne FAÏ, Christophe ROOS, Claire HELLIO, Paule SALVIN
- Article scientifique, juillet 2024 “*Multifactorial Accelerated Marine Corrosion of Immersed Steels Influenced by Washed Ashore Sargassum Rafts*” Diana Bénéuffé, Fatima Radouani, Maxence Quemener, Olivia Ozier, Marilyne Fauchon, Yannick Toueix, Fabienne Fay, Anthony Magueresse, Benoit Lescop, Stéphane Rioual, Pascal Zongo, Christophe Roos, Claire Hellio, Paule Salvin. Soumis

Résumé

Les aciers sont des alliages très utilisés dans la construction de structures métalliques immergées en mer (e.g. pipelines, pontons). Par sa composition chimique (ions chlorure, oxygène dissous) et de la grande diversité d'organismes présents, l'eau de mer est un milieu agressif pour les matériaux métalliques. Il favorise les processus de dégradation du métal mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction et induisant un changement des propriétés physiques et mécaniques des matériaux immergés. Ces processus sont identifiés sous le nom de corrosion marine. La corrosion marine a un coût très élevé et peut causer des dégâts économiques, environnementaux et humains. En outre, ce phénomène peut être accéléré par la présence et l'activité de microorganismes présents dans le biofilm formé en surface du métal. Dans ce cas, on parle de biocorrosion ou de corrosion induite par les microorganismes (CIM).

Depuis 2011, les côtes de la Martinique sont touchées par des échouements massifs de sargasses. Ces algues brunes, dont l'origine de prolifération est encore incertaine, impactent la santé humaine (inflammation des voies respiratoires), l'environnement (anoxie des zones littorales) et l'économie. Cela est dû, notamment, à la libération de gaz corrosifs comme l'hydrogène sulfuré (H_2S), l'ammoniac (NH_3) et d'autres composés lors de la décomposition des algues échouées.

Les objectifs de ce travail de recherche étaient de qualifier et quantifier l'impact de la présence des radeaux de sargasses échoués sur la corrosion marine d'aciers immergés. Il s'est basé sur une approche multidisciplinaire impliquant des méthodes complémentaires aussi bien en électrochimie qu'en microbiologie en passant par de l'analyse de surface. En effet, un suivi périodique des paramètres physico-chimiques (pH, température, concentrations en chlorures, oxygène dissous, potentiel redox) et biologiques (diversité bactérienne, présence d'espèces bactériennes corrosives, biovolume) connus pour être des indicateurs de la corrosion marine des aciers immergés a été réalisé. La quantification de la corrosion s'est basée sur l'obtention de paramètres électrochimiques (e.g. les résistances de transfert de charge et de polarisation) et de la perte de masse des matériaux exposés permettant de calculer les vitesses de corrosion. Ainsi, trois nuances d'aciers (acier carbone DC01, aciers inoxydables 304L et 316L) ont été immergés pour des durées allant jusqu'à 120 jours sur trois sites de la côte Atlantique en Martinique : le Port du Marigot (PM) caractérisé par une forte concentration de sargasses en décomposition et/ou fraîches, le ponton de Frégate Est 2 (FE2) avec une forte concentration de sargasses fraîches, et la baie de Cosmy (Co) avec une concentration de sargasses fraîches nulle ou faible.

Il a été constaté que l'état des algues (fraîches ou dégradées) avait une influence sur les paramètres physico-chimiques et biologiques des eaux étudiées. Cela s'est traduit sur le site dégradé (Port du Marigot) par un pH plus faible ($6,5 \pm 0,1$ vs FE2= $7,3 \pm 0,02$ et Co= $7,8 \pm 0,1$), par des concentrations plus faibles en oxygène dissous ($1,7 \pm 0,8$ mg/L vs FE2= $2,7 \pm 0,4$ mg/L et Co= $4,9 \pm 1,7$ mg/L) et par un potentiel d'oxydo-réduction très négatif (-299 ± 8 mV/Ag/AgCl vs FE2= -106 ± 17 mV/Ag/AgCl et Co= 46 ± 4 mV/Ag/AgCl). Ces résultats ont été corrélés avec la formation d'une couche stratifiée de produits de corrosion de couleur noire, la présence de soufre élémentaire et ainsi que des vitesses de corrosion très élevées. Ces vitesses de corrosion maximales, calculées à partir de la gravimétrie, étaient de: $9,0 \pm 0,01$ mm/an (PM) vs $1,4 \pm 0,01$ mm/an (Co) pour le DC01 après 7 jours d'immersion. De plus, dans les biofilms d'acier 304L après 90 jours, les classes *Desulforomonadia* et *Desulfobulbia* dont *Desulfobulbus rhabdiformis*, une bactérie sulfato-réductrice impliquée dans la biocorrosion, a été retrouvée qu'à PM. Sur les sargasses, les genres *Desulfovibrio*, *Desulfuromonas* et *Desulfobacter*, identifiés comme étant actifs dans les phénomènes de biocorrosion, étaient en quantité 10 fois plus importantes à PM (14%) qu'à Co (3%).

En conclusion, à PM, les aciers seront donc plus rapidement corrodés et sont soumis à une corrosion chimique (paramètres physico-chimiques, H_2S) et une biocorrosion (e.g. bactéries sulfato-réductrices). D'une part, la présence de sargasses diminue le pH du milieu, le rend anoxique et réducteur. Cet effet est accentué en présence d'algues en décomposition comme vu à PM. D'autre part, ces algues

et les conditions qu'elles établissent favorisent le développement de bactéries anaérobies telles que les bactéries sulfato-réductrices, ce qui suggère leur implication dans la dégradation des aciers. Donc, les sargasses échouées accentueraient le caractère agressif du milieu et favorisent la corrosion marine des aciers. Alors, la mise en place de stratégies pour un ramassage des sargasses sous 48h limiterait aussi le risque de détérioration accélérée des structures métalliques des aménagements côtiers.

Mots clés : corrosion humide, milieu marin, acier carbone, acier inoxydable, sargasses, Martinique

Abstract

Given its chemical composition (chloride ions, dissolved oxygen) and the wide variety of organisms present, seawater is considered as an aggressive environment. Steels are alloys commonly used in the construction of submerged metal structures as pipelines, boat hulls in seawater. So, this composition of the environment is favorable to the metal degradation process involving oxidation-reduction reactions leading to changes in the material's physical and mechanical properties (strength, ductility), known as Marine corrosion. This phenomenon can be accelerated by the presence and activity of microorganisms in the biofilm formed on the metal surface, and is therefore referred to as biocorrosion or microorganism-induced corrosion (MIC) processes. However, marine corrosion is expensive, and can cause many economic, environmental and human damages.

Since 2011, the coastlines of Martinique have been affected by massive strandings of *Sargassum*. These brown algae, with uncertain origins, have an impact on human health (airway inflammation), the environment (hypoxia in coastal areas) and the economy (tourism). This impact is reflected, in particular, in the formation of gases such as hydrogen sulfide (H₂S) and ammonia (NH₃) and other compounds formed during the decomposition of stranded algae. The presence of decomposing *Sargassum* could therefore influence the marine corrosion of submerged metallic structures.

The aims of the thesis were to highlight and measure the impact of stranded *Sargassum* rafts on steel immersed in seawater. This assessment was based on a multidisciplinary approach involving knowledge of electrochemistry, bacterial population biology and surface analysis. Thus, qualification and quantification over time of physico-chemical parameters (pH, temperature, chloride concentrations, etc.) and biological parameters (microbial diversity, presence of corrosive bacterial species) known to be indicators of marine corrosion of immersed steels. Moreover, electrochemical corrosion parameters (charge transfer resistance, corrosion rate, polarization resistance) were monitored. Three grades of steel (DC01 carbon steel, 304L and 316L stainless steels) were immersed for durations ranging from 0 days to 120 days in the coastal waters of three sites on the Atlantic coast of Martinique: Port of Marigot (PM) with a high concentration of decomposing and/or fresh *Sargassum* in shallow water, Frégate Est 2 (FE2) pontoon with a high concentration of fresh *Sargassum* in deep water, and Cosmy bay (Co) with a low concentration of fresh *Sargassum*, sometimes none at all, in shallow water.

It was observed that in the presence of decomposed algae, physico-chemical parameters showed significant variations from those at a fresh *Sargassum* site. These corresponded, at the site with decaying *Sargassum* (PM), to low pH (6.5 ± 0.1 vs FE2= 7.3 ± 0.02 and Co= 7.8 ± 0.1), low dissolved oxygen concentrations (1.7 ± 0.8 mg/L vs FE2= 2.7 ± 0.4 mg/L and Co= 4.9 ± 1.7 mg/L) and the most negative redox potential (-299 ± 8 mV/Ag/AgCl vs FE2= -106 ± 17 mV/Ag/AgCl and Co= 46 ± 4 mV/Ag/AgCl). In fact, these results correlate with the formation of a stratified layer of black corrosion products, the presence of elemental sulphur and very high corrosion rates. Maximum corrosion rates estimated from weight loss method are in the order of 9.0 ± 0.01 mm/y (PM) vs 1.4 ± 0.01 mm/y (Co) for DC01 after 7 days of exposure et 0.1 ± 0.02 mm/y (PM) vs 0.02 ± 0.01 mm/y

(Co) for 304L SS after 90 days. Furthermore, in the 304L SS biofilm after 90 days of exposure, the classes *Desulforomonadia* and *Desulfobulbia* including *Desulfobulbus rhabdoformis*, a sulphate-reducing bacterium implicated in biocorrosion were only found at PM. Also, among the bacterial communities found on *Sargassum* from the PM site, the genera *Desulfovibrio*, *Desulfuromonas* and *Desulfobacter*, identified as being active in biocorrosion phenomena, were 10 times more important (14% for PM vs. 3% for Co).

In conclusion, at PM, steels will corrode more quickly and are subject to chemical corrosion (physico-chemical parameters, H₂S) and biocorrosion (*e.g.* sulphate-reducing bacteria). On the one hand, the presence of *Sargassum* lowers the pH of the environment and creates anoxic and reduced media. This effect is accentuated in the presence of decomposing algae, as seen at PM. On the other hand, these algae allow conditions favourable to the development of anaerobic bacteria such as sulphate-reducing bacteria, suggesting their involvement in the degradation of steel. Therefore, stranded *Sargassum* accentuate the aggressive nature of the environment and marine corrosion of steels. The collection of stranded algae within 48 hours would limit the risk of accelerated deterioration of the metallic structures of coastal constructions.

Key words: marine corrosion, *Sargassum* stranding, seawater, carbon steel, stainless steel, Martinique, steels

Abréviations

A

ACP
Analyse en composante principale, 77
ADEME
Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, 2
ADN
Acide désoxyribonucléique, 78
Al
Aluminium, 18
ana
Anaérobie, 79
ANR
Agence Nationale de la recherche, 3
ARS
Agence régionale de santé, 3

B

BFO
Bactéries ferro-oxydantes, 41
BSO
Bactérie sulfo-oxydantes, 40
BSR
Bactéries sulfato-réductrices, 38

C

CaSO₄
Gypse, 36
CH₄
méthane, 16
CIM
Corrosion induite par les microorganismes, 9
CIMC
Corrosion induite par les microorganismes dite chimique, 33
CIME
Corrosion induite par les microorganismes dite électrique, 34
Cl⁻
ion chlorure, 27

CNRS
Centre nationale de la recherche scientifique, 14
Co
Baie de Cosmy, 76
CO₂
Dioxyde de carbone, 16
Cond
Conductivité, 76
Cr
Chrome, 18

D

DCE
Directive-cadre sur l'eau, 4

E

EPS
Substance polymériques extracellulaires, 31

F

FE₂
Frégate Est 2, 76
Fe²⁺
ion ferreux, 33
FeS₂
Pyrite, 36

G

GASB
"Great Atlantic Sargassum Belt", 14

H

H⁺, 28
H₂S
Hydrogène sulfuré, 9
H₂SO₄
Acide sulfurique, 29
HAP
Hydrocarbures polycycliques aromatiques, 16

I

ia

Courant anodique, 22

IBIP

Interactions en dynamiques des biomasses et des populations, 77

ic

Courant cathodique, 22

L

L3MA

Laboratoire des matériaux et molécules en milieu agressif, 77

LEMAR

Laboratoire des sciences de l'environnement marin, 80

M

MCBL

Microscopie confocale à balayage laser, 56

MEB

Microscopie électronique à balayage, 56

Mn

Manganèse, 18

MSR

Microorganismes sulfato-réducteurs, 38

N

Na⁺

ion sodium, 27

NH₃

Ammoniac, 9

O

OMMM

Observatoire du milieu marin martiniquais, 14

Ox

Oxydant, 21

P

pCO₂

Pression partielle en dioxyde de carbone, 28

PCR

"Polymerase chain reaction" réaction en chaîne par polymérase, 79

pH

Potentiel hydrogène, 28

PM

Port du Marigot, 76

PSM

Poste de sécurité microbiologique, 56

S

Sa

Surface anodique, 22

Sal

Salinité, 76

Sc

Surface cathodique, 22

SDS

Sodium dodecyl sulphate, 79

SO₄²⁻

Ion sulfate, 27

T

TBS

"Tris buffer salin", 78

Temp

Température, 76

Sommaire

Chapitre I : Synthèse bibliographique	6
I.1 Problématique des Sargasses en zone Caraïbe	6
I.1.1 Les sargasses	6
I.1.1.1 Taxonomie des sargasses	6
I.1.1.2 Composition des radeaux et rôle écologique	8
I.1.1.3 Une grande diversité faunistique	10
I.1.2 Causes des échouements de radeaux de sargasses	11
I.1.3 Conséquences de la présence des bancs de sargasses en zone Caraïbe	15
I.2 Les aciers et la corrosion marine	17
I.2.1 Les aciers	17
I.2.1.1 Les aciers au carbone	17
I.2.1.2 Les aciers inoxydables	18
I.2.2 Corrosion des métaux	20
I.2.3 Les principaux modes de corrosion : application au fer	21
I.2.3.1 Les produits de corrosion de l'acier	23
I.2.3.2 La corrosion en milieu marin	26
• La composition de l'eau de mer	26
• Les concentrations en gaz dissous	29
• Le pH	30
• La température	30
• Autres paramètres abiotiques	30
I.2.3.3 Corrosion humide biotique des aciers : corrosion microbienne	31
a. Formation et établissement du biofilm	31
b. La corrosion induite par des microorganismes (CIM)	33
I.2.4 Les cycles biogéochimiques du fer et du soufre	35
I.2.4.1 Le cycle du fer	36
I.2.4.2 Le cycle du soufre	36
I.2.5 Les principaux acteurs de la CIM	38
I.2.5.1 Les microorganismes sulfato-réducteurs (MSR)	39
I.2.5.2 Les bactéries sulfo-oxydantes (BSO)	41
I.2.5.3 Les bactéries ferro-oxydantes (BFO)	41
I.2.5.4 Les Archées et autres microorganismes	42
I.2.6 Lutte antifouling	42
Chapitre II : Matériels & Méthodes	44
II.1 Campagnes expérimentales	44

•	Campagne 1 : Choix, caractérisation des sites d'exposition et influence des sargasses échouées sur la corrosion des aciers DC01 et 304L lors de périodes d'immersion de 0 à 120 jours	46
•	Campagne 2 : Influence des sargasses échouées et de leur communauté microbienne sur la corrosion d'aciers DC01 et 316L <i>in situ</i> et <i>in vitro</i> lors de périodes d'immersion de 0 à 30 jours	46
•	Campagnes 3 et 6 : Comportements des aciers DC01, 304L, 316L en présence de radeaux de sargasses échoués	47
•	Campagnes 4 et 7 : Evaluation de la corrosivité de souches bactériennes isolées à partir des biofilms sur coupons d'aciers après 90 jours d'immersion	47
•	Campagne 5 : Effet de la variation du pH sur la corrosion de l'acier DC01	47
II.2	Sites d'exposition	48
II.2.1	Critères de sélection	48
II.2.1.1	Présentation des sites d'exposition	49
a.	Port de pêche du Marigot (PM)	49
b.	La plage de Frégate Est 2 (FE2)	50
c.	Baie de Cosmy (Co)	50
II.2.1.2	Surface occupée par les sargasses	51
II.3	Mise en place des dispositifs et prélèvements des coupons d'aciers	52
II.3.1	Composition des aciers utilisés	52
II.3.2	Caractéristiques et préparation des échantillons d'acier	53
II.3.2.1	Dispositif expérimental <i>in situ</i>	54
II.3.2.2	Dispositifs expérimentaux en laboratoire	55
II.3.3	Échantillonnage des coupons d'aciers et de sargasses	56
II.3.3.1	Prélèvement des coupons d'aciers DC01 et 304L	56
II.3.3.2	Prélèvement de sargasses	57
II.4	Caractérisation chimique des sites d'exposition	57
II.4.1	Paramètres physico-chimiques	57
II.4.1.1	Dosages des ions	57
a.	Les ions chlorure	57
b.	Les ions sulfate	58
c.	Les ions nitrate	58
II.4.2	Influence des variations de pH sur la corrosion de l'acier DC01	59
II.5	Evaluation et quantification de la corrosion	59
II.5.1.1	Analyses de surface	60
a.	Macrophotographies	60
b.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	60
c.	Observations de coupes transversales de coupons de DC01.	61

d.	Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)	62
e.	Diffractométrie par rayons X (DRX)	62
f.	Estimation du biovolume	63
II.5.1.2	Techniques électrochimiques	65
a.	Cellule électrochimique	66
b.	Principes des méthodes électrochimiques	67
•	Mesure du potentiel libre par suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO)	67
•	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	67
•	Polarisation linéaire (PL)	71
c.	Protocoles d'études électrochimiques	73
II.5.1.3	Analyse gravimétrique	74
II.6	Analyses statistiques	75
II.7	Caractérisation biologique des sites d'immersion	76
II.7.1	Analyse des communautés bactériennes	76
II.7.1.1	Récupération du biofilm	76
II.7.1.2	Isolement des communautés bactériennes	77
II.7.1.3	Extraction d'ADN	78
a.	Eau de mer et biofilm	78
b.	Identification des souches bactériennes isolées	79
II.7.1.4	Analyse des séquences	81
•	Séquençage de nouvelle génération (NGS) et comparaison des séquences d'ADN	81
•	Analyses des séquences par Blast et MEGA	81
•	Analyse du microbiome total	82
II.7.2	Diagnostic des bactéries sulfato-réductrices	82
II.7.2.1	Culture des isolats bactériens en milieu Postgate C et E	82
II.7.2.2	Evaluation du potentiel corrosif de souches bactériennes sur l'acier noir DC01	83
<i>Chapitre III : Evaluation de l'influence des facteurs biotiques et abiotiques et de la présence de sargasses sur la corrosion des aciers</i>		85
III.1	Caractérisation physico-chimique des sites d'immersion	85
III.1.1	Suivi des paramètres physico-chimiques	86
III.1.1.1	La température.	86
III.1.1.2	La salinité et la conductivité	87
III.1.1.3	Le pH	88
III.1.1.4	La concentration en oxygène dissous (OD)	90
III.1.1.6	Le potentiel d'oxydo-réduction	91
III.1.2	Suivi des concentrations en ions dissous	92
III.1.2.1	Ions chlorure	92

III.1.2.2	Ions sulfate	93
III.1.2.3	Ions nitrate	94
III.2	Evaluation des facteurs d'influence biologiques de la corrosion marine	97
III.2.1	Analyses des communautés bactériennes	98
III.2.1.1	Communauté microbienne de l'eau de mer	99
III.2.2	Colonisation des surfaces des coupons métalliques	100
III.2.2.1	Composition du biofilm en surface des coupons	100
III.2.2.1.1	Biofouling-observation microscopique	102
III.2.2.1.2	Estimation du biovolume	103
III.2.2.1.3	Distribution des bactéries sur le 316L	106
III.2.2.2	Communauté des biofilms présents sur les coupons	107
III.2.2.3	Communauté des sargasses	110
III.2.3	Cultures et isoléments bactériens	112
Chapitre IV : Caractérisation des phénomènes de corrosion : analyses de surface et des produits de corrosion		119
IV.1	Comportement de l'acier carbone DC01 immergé	119
IV.1.1	Analyse macroscopique des produits de corrosion	119
IV.1.1.1	Site PM	119
IV.1.1.2	Site FE2	120
IV.1.1.3	Site Co	121
IV.1.2	Analyses de surfaces	121
IV.1.2.1	Analyse par énergie dispersive des rayons X (EDX)	121
IV.1.2.1.1	Soufre	121
IV.1.2.1.2	Autres éléments	122
IV.1.2.2	Profil de surface	126
IV.1.2.3	Diffraction par rayons X (DRX)	127
IV.1.2.3.1	Oxydes et hydroxydes de fer	127
IV.1.2.3.2	Produits soufrés	128
IV.2	Comportement des aciers inoxydables 304L et 316L	129
IV.2.1	Analyse macroscopique des produits de corrosion	129
IV.2.1.1	Site PM	129
IV.2.1.2	Site FE2	129
IV.2.1.3	Site Co	130
IV.2.2	Analyses de surfaces de l'acier inoxydable 316L	131
IV.2.2.1	Diffraction par rayons X	131
IV.3	Caractérisation des phénomènes de corrosion des sites d'exposition: méthodes électrochimiques et gravimétriques	132
IV.3.1	Comportement de l'acier carbone DC01	133

IV.3.1.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI)	133
IV.3.1.1.1	Port du Marigot	133
IV.3.1.1.2	Frégate Est 2 (FE2)	135
IV.3.1.1.3	Baie de Cosmy (Co)	136
IV.3.1.2	Polarisation linéaire	138
IV.3.1.2.1	Port du Marigot (PM)	139
IV.3.1.2.2	Frégate Est 2 (FE2)	140
IV.3.1.2.3	Cosmy (Co)	141
IV.3.1.3	Gravimétrie	142
IV.3.2	Comportement des aciers inoxydables 304L et 316L	144
IV.3.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique	144
IV.3.2.1.1	L'acier 304L	144
IV.3.2.1.2	L'acier 316L	149
	• Port du Marigot (PM)	154
IV.3.2.2.2	L'acier 316L	157
	• Port du Marigot	157
	• Cosmy (Co)	159
IV.4	Corrélation entre les facteurs d'influence abiotique et les vitesses de corrosion des aciers- Analyse en composante principale	161
<i>Chapitre V : Expérimentations en milieu semi contrôlé - Résultats complémentaires</i>		
		166
V.1	Influence du pH	166
V.1.1	Macrographies	167
V.1.2	La spectroscopie d'impédance électrochimique	167
V.1.3	Polarisation linéaire	170
V.2	Influence des sargasses et de leur communauté bactérienne sur la dégradation des aciers	172
V.2.1	Les paramètres physico-chimiques	172
V.2.1.1	Température et pH	172
V.2.1.2	Oxygène dissous	175
V.2.2	La spectroscopie d'impédance	177
V.2.2.1	Comportement de l'acier carbone DC01	177
	• Port du Marigot	177
	• Cosmy	180
V.2.3	Comportement de l'acier inoxydable 316L	183
	• Port du Marigot	183
	• Cosmy	186
V.3	Tests de corrosivité	189

V.3.1	Diagnostic des souches ayant un métabolisme sulfato-réducteur _____	190
V.3.1.1	Mise en contact avec le DC01 _____	191
V.3.1.2	Paramètres physico-chimiques _____	192
•	Ions sulfate _____	193
V.3.1.3	Effet de l'établissement d'un biofilm sur la corrosion de l'acier DC01 _____	194
V.3.1.3.1	Méthode électrochimique : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) _ _____	194
<i>Chapitre VI : Discussion - Influence des sargasses sur la corrosion marine des aciers</i>		
	_____	198
VI.1	Influence de la présence des sargasses sur les paramètres physico- chimiques	198
VI.2	Influence de la présence des sargasses sur les communautés bactériennes ____	202
VI.3	Influence de la présence des sargasses sur la corrosion des aciers _____	203
VI.4	Conclusion et perspectives _____	206
<i>Références</i>	_____	210
<i>Table des figures</i>	_____	223
<i>Table des tableaux</i>	_____	231

Introduction

La Martinique, île volcanique de l'archipel des Petites Antilles, est une collectivité territoriale française d'une superficie de 1128 km² (60 km de longueur pour 30 km de largeur). Elle est baignée par l'Océan Atlantique à l'Est et par la Mer des Caraïbes à l'Ouest, et bénéficie d'un climat tropical humide. Depuis plus de 10 ans, la Martinique subit d'importants échouements de *Sargasses* (algues brunes) sur sa façade Atlantique, comme la plupart des autres pays et îles de la Caraïbe. Ces quantités massives d'algues tant en surface qu'en volume, arrivant sous forme radeaux, induisent des phénomènes de marées brunes (ou appelées également « golden tides ») (Smetacek & Zingone, 2013; van Tussenbroek et al., 2017) à l'instar des marées vertes connues en Bretagne. A titre d'exemple, en septembre 2014, 177 hectares de sargasses se sont accumulés sur les côtes en Martinique, équivalant à 58 500 tonnes de matière sèche. Bien que ces radeaux d'algues servent et abritent une grande diversité faunistique et microbienne (constituant alors des écosystèmes flottants) (Lapointe et al., 2014; Martin et al., 2021; Theirlynck et al., 2023) leurs échouements et notamment la décomposition des sargasses en zones côtières, sont responsables de la libération de gaz toxiques comme l'hydrogène sulfuré (H₂S) et l'ammoniac (NH₃), de composés organiques (matière organique, acide lactique) et métaux lourds (Antonio-Martínez et al., 2020). Cela provoque dans les zones littorales : (i) des problèmes sanitaires tels que des inflammations pulmonaires et des lésions neurologiques (Resiere et al., 2021), (ii) des problèmes environnementaux tels que l'anoxie des zones littorales et côtières entraînant des phénomènes de mortalité d'organismes marins (Cabanillas-Terán et al., 2019; Rodríguez-Martínez et al., 2019) et (iii) des problèmes économiques comme la limitation de la pêche et du tourisme (López-Contreras et al., 2022).

L'étude et la gestion de ces échouages se sont donc avérées indispensables et urgentes. De plus, en raison de la récurrence de ce phénomène qui a débuté sur les côtes martiniquaises en 2011, des actions au niveau national et régional ont été menées. Ces différents plans et moyens de lutte ont été mis en place par l'Etat et les acteurs locaux - les Collectivités, ADEME (Agence de la Transition Écologique) - dans le but d'aider au ramassage des algues en mer et sur les plages, et de protéger les populations et les littoraux. Ainsi, plusieurs stratégies ont été envisagées par les acteurs locaux et les autorités, et des plans de lutte ont été mis en place permettant de :

- a) Comprendre l'origine des échouements massifs de sargasses (prolifération, dynamique par télédétection des radeaux d'algues), leurs impacts (sanitaires, écologiques, économiques)
- b) Établir des mesures et des stratégies face au phénomène d'échouements de sargasses (plans communaux, solutions de ramassage, de stockage, de protections d'habitats littoraux et des populations)
- c) Identifier des pistes de valorisation de la biomasse comme ressource ou matières premières pour différentes filières de productions telles que des solutions de protection des équipements.

Suite aux arrivages, plusieurs hypothèses ont été émises concernant leur origine. La première impliquait que la Mer des Sargasses, identifiée par Christophe Colomb en 1492, serait la principale source de sargasses échouées. Cette accumulation s'étend sur une superficie de $3,5 \cdot 10^6$ km² (Louime et al., 2017). Ainsi, des radeaux d'algues s'y détacheraient lors d'épisodes de vents forts. Puis, les courants les redirigeraient vers les côtes des îles et pays de la Caraïbe. La deuxième hypothèse serait liée à la présence d'une zone d'accumulation d'algues dans le Golfe du Mexique (Gower et al., 2013). Cette zone a pour nom la Petite Mer des Sargasses. Cependant, des échouements enregistrés sur les côtes africaines en 2012 (Oyesiku & Egunyomi, 2014) ont remis en cause ces deux premières hypothèses. Ainsi, la troisième hypothèse privilégierait, comme source probable, la présence d'une autre accumulation de sargasses trouvant sa source au Nord du Brésil (Maréchal et al., 2017) et s'étendant sur 8850 km² jusqu'aux côtes ouest-africaines (Davis et al., 2021). Elle est appelée la "Great Atlantic Sargassum Belt" (GASB) (M. Wang et al., 2019), c'est-à-dire la Grande ceinture Atlantique de Sargasses. Cette concentration de sargasses serait due à un enrichissement en nutriments (azote, phosphore, minéraux) des masses d'eau provenant des grands fleuves brésiliens (Amazone et Orénoque) et africain (Congo) (Oviatt et al., 2019). En effet, ces conditions provoqueraient une eutrophisation du milieu favorisant des efflorescences algales. D'autres hypothèses encore se basent sur des phénomènes tels que les vents de nuages de sable du Sahara (apports en nutriments essentiels) (Formenti et al., 2003; Reche et al., 2009) et le changement climatique pour expliquer ce développement important d'algues. Ce dernier, pouvant influencer les courants marins, la température et la récurrence des phénomènes météorologiques (Devault et al., 2021), semblerait avoir une action sur la prolifération et sur le déplacement des sargasses (Brooks et al., 2018; Milledge & Harvey, 2016).

Depuis 2015, la protection des populations côtières est réalisée par la mise en place d'un réseau d'alertes. Ce réseau est basé sur des mesures journalières de concentrations d'hydrogène sulfuré (H₂S) et d'ammoniac (NH₃) qui sont des gaz libérés lors de la décomposition des algues. Ces relevés sont réalisés à l'aide de capteurs positionnés par l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air, Madinair, au niveau de zones stratégiques déterminées par l'ARS (Agence Régionale de Santé). Lors de pics de concentration atteignant les seuils de dépassements réglementaires (≥ 1 ppm pour H₂S et $\geq 8,3$ ppm pour NH₃), des mesures de gestion peuvent être prises par les autorités compétentes telles que la fermeture d'établissements accueillant du public ou l'évacuation de la zone.

Adopté en 2018, le plan national de prévention¹ et de lutte a permis d'enclencher une dynamique pour évaluer et prévenir les risques liés aux sargasses échouées. En effet, des financements ont été alloués aux acteurs locaux pour la mise en place de plans d'action pour le ramassage des algues, la protection des habitats littoraux (barrages flottants) et des populations (barrages flottants et réseau d'alertes), la prévision et la surveillance des échouements d'algues. Cela a permis la mise en place d'un système de prévision d'arrivées des radeaux de sargasses sous forme de bulletins de prévision d'échouements de sargasses par la DEAL (Direction de l'environnement, de l'aménagement et du logement) basé sur le suivi des radeaux de sargasses par satellite réalisé par le bureau d'étude NovaBlue Environment et Météo France. Ce système induit une meilleure optimisation du ramassage des algues.

En parallèle à ces différentes actions, des appels à projets de recherche ont été proposés et financés par différents acteurs : l'Etat français via l'ANR et l'ADEME, les collectivités ultramarines de la Martinique et la Guadeloupe (Région Guadeloupe et Collectivité Territoriale de la Martinique) et deux agences de recherche brésiliennes (Faceps et Facepe). Ils ont été lancés en 2018 et en 2022 dans le but de développer la recherche sur l'origine, l'influence des sargasses, la dynamique et la prévision des échouements ainsi que la valorisation dans des filières de traitement des sargasses comme matière première. La thèse présentée dans ce mémoire s'inscrit justement dans le cadre du projet de recherche CORSAiR ANR 19 SARG 0006, lauréat de l'appel à projet *Sargassum 2019*. Ce projet avait pour objectif principal d'apporter des solutions à la problématique de dégradation accélérée des infrastructures métalliques aériennes et immergées sur le littoral martiniquais. Il s'est terminé en décembre 2023 et a vu la participation de 8 partenaires : les Universités de Bretagne Occidentale, de Bretagne Sud, des West Indies, de Paris-Saclay et des Antilles, de l'Institut de la Corrosion

¹ Plan national de lutte contre les sargasses (2018)

ainsi que des associations Madinainair et Ecomobil. Ce projet aborde 3 thèmes : la corrosion atmosphérique (évaluation et solutions physico- chimiques), la corrosion marine (évaluation et solutions physico-chimiques) et la gestion juridique des dégradations. Les travaux auxquels j'ai participé avaient pour objectif d'évaluer qualitativement et quantitativement les processus de dégradation d'aciers influencés par la présence des sargasses en milieu immergé. Une approche multidisciplinaire a été employée en utilisant des méthodes d'analyse de surface, de biologie moléculaire et électrochimiques. Différents facteurs d'influence (paramètres physico-chimiques et composition des communautés microbiennes) ont été étudiés afin d'identifier leur contribution dans la corrosion des aciers en présence ou absence de sargasses.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une synthèse bibliographique présentant : dans un premier temps, l'état de l'art sur les sargasses, leur métabolisme ainsi que leur écosystème microbien, puis dans un deuxième temps les éléments de connaissance et de compréhension sur la corrosion des aciers en milieu marin.

Dans un deuxième chapitre, les différentes méthodes et matériels employés pour l'analyse de surface, la quantification de la corrosion et l'analyse des communautés bactériennes sont décrites. Le but est de renseigner sur les approches et les méthodes choisies permettant l'étude et la compréhension du phénomène de corrosion des aciers. Les chapitres 3, 4 et 5 exposent les résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse.

Dans le troisième chapitre, la caractérisation des milieux d'exposition des échantillons d'acier en termes de corrosivité est étudiée. Des facteurs de corrosion abiotiques et biotiques ont été considérés. De plus, l'influence de la présence et l'état des sargasses sur ces paramètres a été mise en évidence.

Le quatrième chapitre présente les résultats issus de la qualification et de la quantification des phénomènes de corrosion marine étudiés sur trois natures d'acier (DC01, 304L et 316L). La cinétique des phénomènes de corrosion et les mécanismes de dégradation ont été discutés à partir des résultats de l'étude électrochimique et de la détermination des produits de corrosion formés. Le chapitre 4 se termine par une analyse statistique réalisée sur l'ensemble des résultats des chapitres 3 et 4 afin de mettre en évidence les corrélations existant entre les facteurs de corrosion, la présence des sargasses et les cinétiques de corrosion.

Le cinquième chapitre apporte des réponses complémentaires à celles présentées dans les chapitres précédents à partir d'expérimentations menées en laboratoire. Des expériences *in vitro* ont ainsi permis d'étudier plus en détail l'influence des sargasses et du pH au cours du temps sur le milieu et les aciers. Par ailleurs, la corrosivité de cultures pures de bactéries, isolées et cultivées à partir des biofilms développés sur les échantillons d'acier immergés sur le terrain, a été testée en laboratoire.

Pour conclure, le sixième chapitre interprète et discute l'ensemble des résultats de cette thèse et permet d'établir une conclusion générale sur la compréhension des phénomènes de dégradation accélérée des aciers en présence de sargasses. Les phénomènes identifiés et les mécanismes proposés sont confrontés avec ce qui est déjà connu et décrit dans la littérature sur le sujet. Cette discussion permet également de proposer des pistes d'amélioration du travail effectué et des perspectives à suivre.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Problématique des Sargasses en zone Caraïbe

I.1.1 Les sargasses

I.1.1.1 Taxonomie des sargasses

Les algues brunes ou *Phaeophytes* sont un groupe d'organismes photosynthétiques *Hétérocontes* ou *Straménopiles* (Figure I-1) (Kloareg et al., 2021) présents dans la zone euphotique (zone $\leq 100\text{m}$ de profondeur).

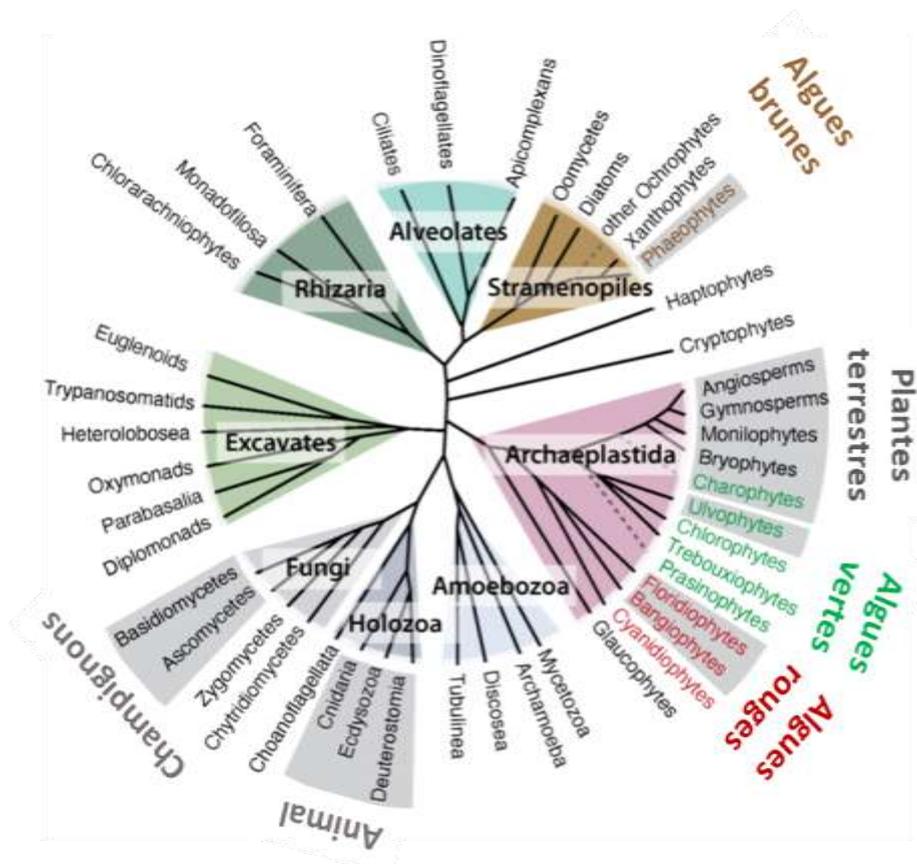


Figure I-1 Schéma d'un arbre phylogénétique simplifié indiquant la position des algues brunes, rouges et vertes. Traduit de Kloareg et al., 2021.

Ce groupe compte 265 genres et 2040 espèces connues (López-Contreras et al., 2022; Mattio & Payri, 2011) mais aussi différents ordres tels que les *Ectocarpales*, les *Laminariales* et les *Fucales*. On retrouve les espèces de ce groupe principalement dans les eaux de mer froides à tempérées. La couleur brune-jaunâtre-orangée de ces algues est liée à la présence de pigments photosynthétiques caractéristiques : les carotènes (majoritaires) tels que la fucoxanthine, les xanthophylles et les chlorophylles. Certaines espèces sont cultivées pour une utilisation dans

l'agroalimentaire, le textile, la cosmétique et l'industrie pharmaceutique (Davis et al., 2021; Devault et al., 2021).

Les sargasses sont des macroalgues brunes appartenant à l'ordre des *Fucales* et à la famille des *Sargassaceae*. Le genre *Sargassum* C. Agardh comprend 350 espèces connues dont plus de 60 espèces benthiques (vivant fixé sur un substrat) et 2 espèces pélagiques (vivant en surface) présentes dans l'Océan Atlantique. Il est réparti sur une large zone géographique de l'Océan Atlantique Nord, aussi bien au sein des zones tempérées, que tropicales et subtropicales. Ces macroalgues regroupent une large diversité d'espèces et de morphotypes complexes (Mattio et al., 2009; Robledo et al., 2021). Leur structure générale correspond à un thalle avec plusieurs ramifications possédant des frondes, des aérocytes (vésicules remplies d'air) et des organes reproducteurs (Taylor et al., 2002)(Figure I-2).

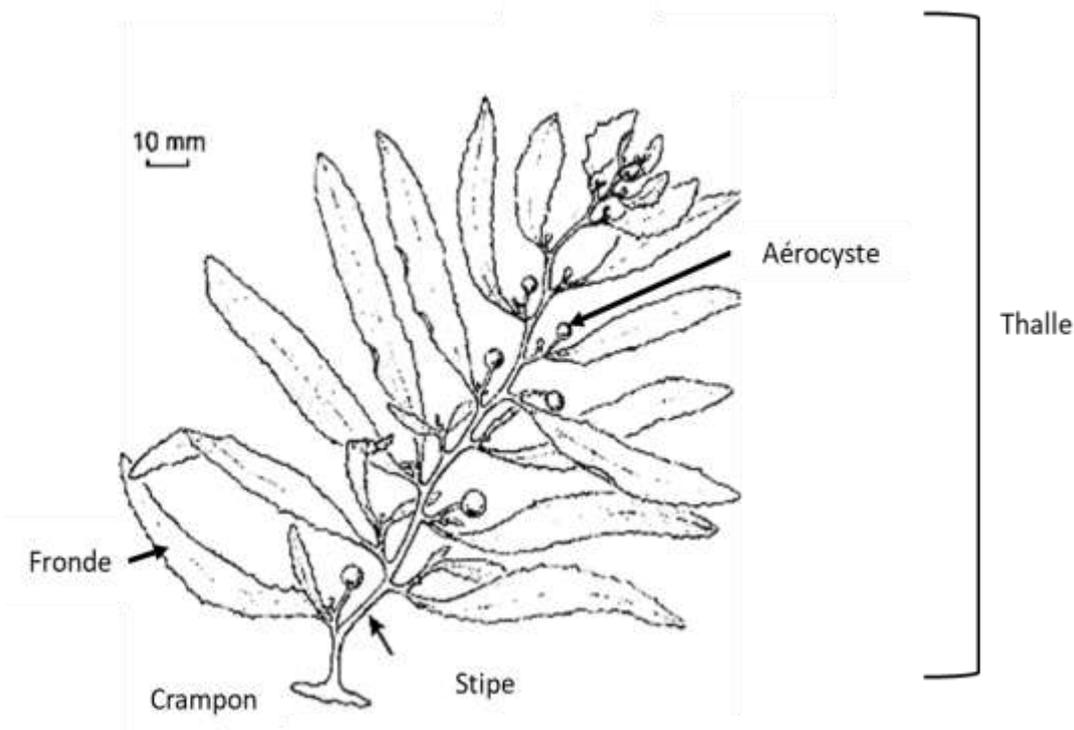


Figure I-2 Schéma d'un exemple d'organisation générale avec *Sargassum filipendula*. Modifié et traduit de Taylor et al., 2002.

Au sein du genre *Sargassum*, existe une grande diversité morphologique notamment au niveau de la forme des frondes (e.g. oblongues, lancéolées, arrondies, bifides, simples), des aérocytes (ovoïdes, sphériques, avec ou sans appendices), de l'aspect du thalle (lisse ou avec des épines), du mode de reproduction (sexuée ou végétative) et du mode de vie (benthique ou holopélagique).

I.1.1.2 Composition des radeaux et rôle écologique

Les deux espèces composant majoritairement les radeaux de sargasses échoués sur les côtes caribéennes dont celles de la Martinique sont *Sargassum fluitans* (Børgesen) Børgesen et *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon (Louime et al., 2017; Martin et al., 2021; Mendez-Tejeda & Rosado, 2019). Trois morphotypes sont décrits : un morphotype pour *S. fluitans* qui est *S. fluitans III* et deux morphotypes pour *S. natans* qui sont *S. natans I* (Linnaeus) Gaillon et *S. natans VIII* (Figure I-3). Les caractéristiques générales de ces morphotypes sont présentées en Tableau I-1 (Robledo et al., 2021; Vázquez-Delfín et al., 2020). A l'opposée de la sargasse japonaise *Sargassum muticum* qui est benthique, *S. natans* et *S. fluitans* se développent, se reproduisent en pleine mer sans se fixer à un substrat (Lapointe et al., 2014; Oviatt et al., 2019; Oyesiku & Egunyomi, 2014). Ces deux algues flottent durant tout leur cycle de vie grâce à leurs aérocystes et restent ainsi en zone pélagique (photique), c'est-à-dire dans la zone proche de la surface.



Figure I-3 Photographies des espèces de sargasses majoritairement présentes dans les radeaux s'échouant sur les côtes de la Martinique : *Sargassum fluitans III* et *Sargassum natans VIII*, *Sargassum natans I* (de gauche à droite).

Tableau I-1 Principales caractéristiques des espèces *S. fluitans* et *S. natans* suivant leurs morphotypes. Selon E. Vázquez-Delfín, V. Ávila-Velázquez et D. Robledo, 2020.

Espèces	Morphotypes	Caractéristiques
<i>Sargassum fluitans</i>	<i>Sargassum fluitans III</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Stipe : épineux, cylindrique - Diamètre du stipe : 1,1 - 1,9 mm - Frondes : foliacées, ovales à lancéolées - Taille des frondes : 1,8 - 3,6 cm de long et 2,4 - 4,5 mm de large - Apex des frondes : pointu - Bord : dentelé - Aérocytes : ronds sans appendice foliaire avec pédicelle cylindrique
<i>Sargassum natans</i>	<i>Sargassum natans I</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Stipe : lisse - Diamètre du stipe : 0,8 - 1,1 mm - Taille des frondes : 1,6 - 3,1 cm de long et 1,4 - 4,5 mm de large - Frondes : foliacées, simple - Apex des frondes : pointu - Bord : dentelé - Aérocytes : sphériques avec appendice foliaire à l'apex, pédicelle cylindrique
	<i>Sargassum natans VIII</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Stipe : lisse, foliacée - Diamètre du stipe : 1,4 - 2,9 mm - Frondes : simples, ovoïdes à lancéolées - Taille des frondes : 2,6 - 4,5 cm de long et 4,1 - 7,8 mm de large - Apex des frondes : pointu - Bord : serrulé - Aérocytes : ronds sans appendice foliaire, avec pédicelle cylindrique

Elles sont dites « holopélagiques » car elles se situent à l'interface air-eau et ont un mode de reproduction végétatif (Butler & Stoner, 1984; Theirlynck et al., 2023). Ainsi, chaque fragment d'algue peut donner un nouvel individu si les conditions du milieu sont favorables. Le maintien de la fronde de l'algue en surface permet un meilleur rendement photosynthétique et donc une meilleure croissance. Le taux de croissance de ces sargasses pélagiques correspond à un temps de doublement compris entre 0,02 et 0,09 jour et une durée de vie d'environ 1 an (Lapointe et al., 2014). Ainsi, elles peuvent rapidement coloniser un milieu propice, proliférer, s'échouer selon les courants marins et les vents. La formation de radeaux est facilitée par la texture rugueuse de ces algues et la présence de mucus qui leur permettent de s'accrocher entre elles. Ainsi formés, ces bancs de sargasses peuvent atteindre

jusqu'à 500 km de longueur et suivre une saisonnalité. Ils sont plus importants d'avril à septembre et plus faibles d'octobre à mars (Trinanes et al., 2023). Cela est lié à la disponibilité en nutriments dans l'Océan Atlantique dont le pic est atteint en août (Brooks et al. 2018). Une large variété d'organismes est associée à ces radeaux et y vit, tels que des poissons, des crustacés (Casazza & Ross, 2008; Hinds et al., 2016) ce qui leur vaut le nom de « jungles flottantes » (Lapointe et al., 2014; Martin et al., 2021; Milledge & Harvey, 2016). Plus de 10 espèces de poissons et 145 espèces d'invertébrés y ont été identifiés. De plus, il est estimé que la Mer des Sargasses piège environ 7% du dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique (López-Contreras et al., 2022).

I.1.1.3 Une grande diversité faunistique

Les radeaux de sargasses constituent un substrat essentiel pour la faune pélagique et migratoire. Ces structures leur permettent de coloniser d'autres zones et aux organismes sessiles (bryozoaires, spirorbis) de se déplacer. Ces communautés évoluent au cours du temps en fonction de la taille des radeaux, de l'état des sargasses, des saisons et de la présence de nourriture (Martin et al., 2021; Michotey et al., 2020). Elles constituent un substrat idéal pour certains organismes impliqués dans le biofouling. Cela est possible grâce à la fronde de l'algue qui est une surface disponible pour l'adhésion, par exemple, de bryozoaires ou de balanes. Ces organismes sessiles peuvent servir de proies pour la faune mobile tels que les gastéropodes (brouteurs) et les crabes qui seront mangés par les poissons présents (Butler & Stoner, 1984). De plus, 10 espèces ont été considérées comme endémiques des radeaux des sargasses pélagiques tel que *Histrion histrio* (poisson grenouille ou antennaire des sargasses). Ces espèces sont caractérisées par une coloration leur permettant de se camoufler dans les algues (López-Contreras et al., 2022).

Les communautés pélagiques retrouvées sur les sargasses peuvent être regroupées en 2 groupes : la macrofaune (*e.g.* poissons, crabes) et le microbiome (bactéries et autres microorganismes). Les communautés macroscopiques présentes sur les sargasses peuvent s'organiser en 5 groupes : les *Arthropodes*, les *Chordés* (poissons), les *Mollusques*, les *Annélides* et les *Plathelminthes* (Figure I-4). Leur abondance varie en fonction des espèces de sargasses, du morphotype, de la saison et de la zone géographique. A l'échelle microscopique, il y a 22 214 d'OTU de procaryotes (bactéries et archées) et 17 679 d'OTU d'eucaryotes identifiés au sein des communautés microbiennes des sargasses en Guadeloupe et Martinique (Hervé et al., 2021). Parmi les eucaryotes, les métazoaires sont les plus abondants notamment les nématodes.

Sur les radeaux de sargasses présents en Centre Atlantique et Martinique, le microbiome procaryote se compose de bactéries photo(hétéro)trophes, dégradant la matière organique pouvant potentiellement être pathogènes (Theirlynck et al., 2023), impliquées dans le cycle de l'azote et pouvant être méthanogènes ou encore sulfato-réductrices.

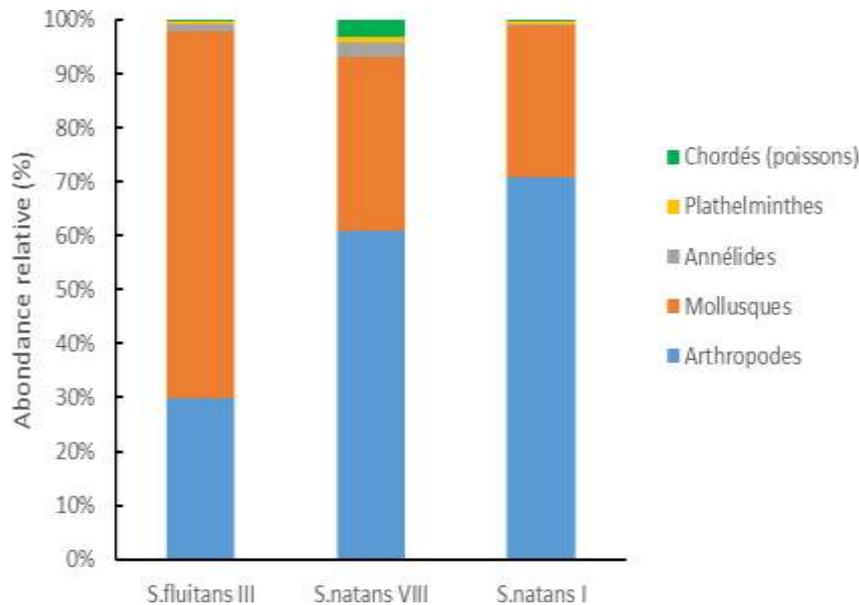


Figure I-4 Abondance relative des taxons retrouvés sur les radeaux de sargasses présents dans la Caraïbe. Adaptée de Theirlynck et al., 2023.

Indépendamment de l'espèce et du morphotype de sargasses, les bactéries du genre *Vibrio* sont plus importantes au sein des communautés microbiennes de sargasses ayant un bon état physiologique (Hervé et al. 2021; Michotey et al. 2020). Cela serait lié à l'excrétion de carbone organique dissous par les algues (qui est une source d'énergie pour les bactéries hétérotrophes comme les *Vibrio*). Les communautés de l'écosystème qui sont retrouvées dans les radeaux de sargasses interagissent entre elles et peuvent fournir des éléments essentiels aux algues tel qu'un apport d'azote grâce à des cyanobactéries épiphytes fixatrices d'azote (Phlips & Zeman, 1990) ou encore d'ammonium et de phosphore issus des déjections de poissons (Lapointe et al., 2014). Ces nutriments disponibles dans une eau oligotrophe (eau pauvre en nutriments) telle que la Mer des Sargasses dans l'Océan Atlantique induisent de meilleures conditions de croissance.

I.1.2 Causes des échouements de radeaux de sargasses

Comme indiqué en introduction de ce mémoire, depuis 2011, la zone Caraïbe fait face à la problématique des échouements massifs de radeaux de sargasses récurrents. Ces algues, en raison de leur décomposition produisant des gaz toxiques et autres composés, occasionnent des gênes et favorisent la dégradation de la qualité de l'eau (Antonio-Martínez et al., 2020; Olguin-Maciél et al., 2022). Cependant, l'origine de ces échouements n'est pas

encore clairement définie et des études sont en cours donnant lieu à différentes hypothèses.

En premier lieu, l'origine de ces marées brunes avait été entièrement attribuée à la Mer des Sargasses. Découverte par Christophe Colomb, elle est connue depuis la fin du XV^e siècle. Cette mer était la zone où les plus fortes concentrations de sargasses holopélagiques étaient retrouvées dans l'Océan Atlantique Nord (Devault et al., 2021; Salter et al., 2020), d'où son nom de Mer des Sargasses. Elle se situe entre les longitudes 70°- 40° Ouest et les latitudes 25°- 35° Nord et elle s'étend sur plus de 3 millions de km². Elle constitue l'unique « mer » sans rivage (Louime et al. 2017) et sa formation est due à la présence de courants circulaires dont le Gulf Stream, le courant des Açores formant le gyre de l'Atlantique Nord (Figure I-5).



En outre, une autre région de plus faible accumulation de sargasses a été identifiée dans le Golfe du Mexique (Lapointe, 1995). Chaque année, au printemps, un million de tonnes de sargasses serait transporté de cette zone vers la Mer de Sargasses également par le Gulf Stream (Milledge & Harvey, 2016). La présence massive de bancs de sargasses dans la zone Caraïbe serait en lien avec le changement climatique qui influencerait les courants marins. Ces conditions entraîneraient un déplacement vers le sud de la Mer des Sargasses qui se retrouverait plus proche de la zone Caraïbe (Brooks et al., 2019). Les radeaux détachés seraient donc redirigés vers les côtes des îles et pays de cette zone. Toutefois, des marées brunes ont aussi été constatées sur les côtes africaines, ceci démontrant que la Mer des Sargasses et le Golfe du Mexique ne seraient pas les seules sources de sargasses (Gower et al., 2013).

Ainsi, déjà en 2011, une autre zone de fortes concentrations de sargasses avait été identifiée au nord-est du Brésil, à l’embouchure de l’Amazone (Schell et al., 2015; van Tussenbroek et al., 2017). Des images satellites de cette zone ont mis en évidence la présence de concentrations importantes en chlorophylle (marqueur pour la mise en évidence de la présence de végétaux). A l’issue de deux campagnes en mer menées en 2017² au large des côtes brésiliennes par l’OMMM (Observatoire du Milieu Marin Martiniquais) et à partir des résultats des rapports d’un consortium³, le lien entre ces concentrations et la présence des radeaux de sargasses a été établi. Cette accumulation de sargasses est depuis appelée “Great Atlantic *Sargassum* Belt” (GASB) ou “Petite Mer des Sargasses” (Figure I-6a) (Putman & Hu, 2022; Salter et al., 2020; M. Wang et al., 2019). Cette ceinture se serait formée grâce à un courant circulaire nord-équatorial (North Equatorial Recirculation Region) visible en Figure I-5 entre les Petites Antilles et l’Afrique (Tobío Pérez et al., 2022) permettant l’accumulation de sargasses.

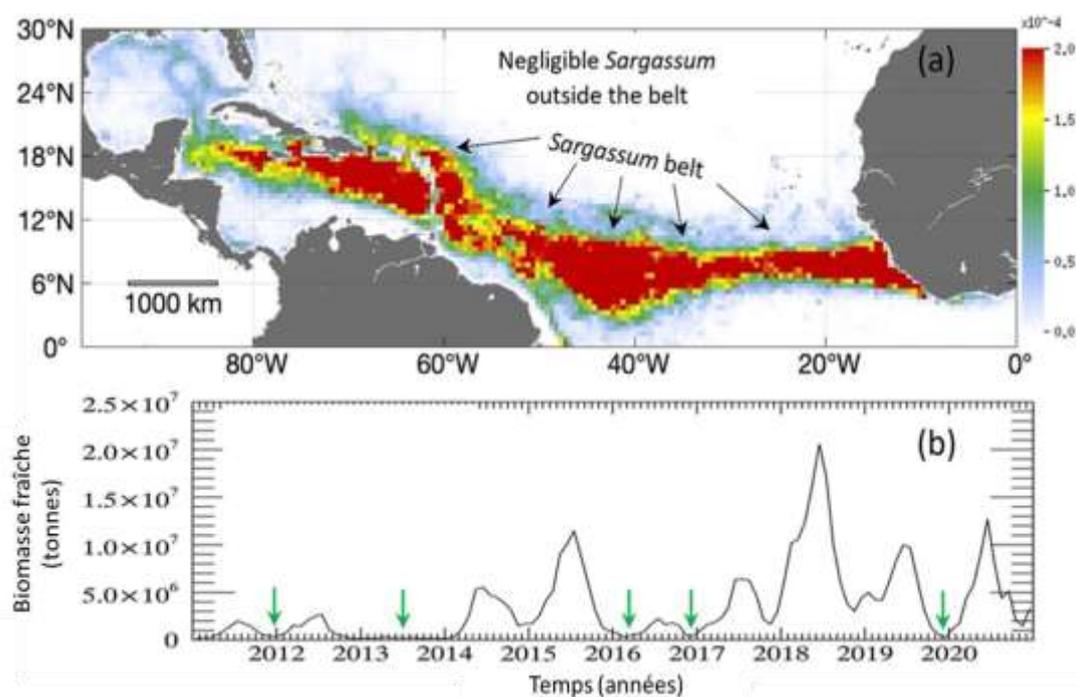


Figure I-6 (a) Ceinture de sargasses présentes en Atlantique (Great Atlantic *Sargassum* Belt) vue par satellite à l’aide du capteur MODIS entre l’Afrique de l’Ouest et le Golfe du Mexique. (b) Estimation de la biomasse fraîche au cours du temps entre l’Afrique de l’Ouest et le Golfe du Mexique. Modifié et traduit de Wang et al., 2019.

La croissance des sargasses est dépendante d’éléments tels que l’azote, le phosphore, le carbone (Lapointe et al., 2021). Or, les eaux de surface de l’Océan Atlantique sont oligotrophes

² Plan national de lutte contre les sargasses, rapport gouvernemental, 2018

³ Composé de l’Institut de Recherche et Développement, Aix-Marseille Université, l’Université des Antilles, l’Université de Bretagne Occidentale et le CNRS

et sont caractérisées par une production primaire (phytoplancton et zooplancton) très variable en fonction de la disponibilité en nutriments (Brooks et al. 2019). Cependant, des apports élevés en nutriments provenant de l'Amazone, de l'Orénoque, du Congo, des upwellings⁴ équatoriaux ont été mesurés dans cette zone d'accumulation d'algues (Brooks et al., 2018; van Tussenbroek et al., 2017). Ainsi, un lien a pu être établi entre les efflorescences algales et la présence de nutriments notamment lors d'épisodes de crues au niveau de l'Amazone (Figure I-6b et Figure I-7). De ce fait, il y aurait un phénomène d'eutrophisation des masses d'eaux favorisant cette prolifération d'algues (Oviatt et al., 2019).

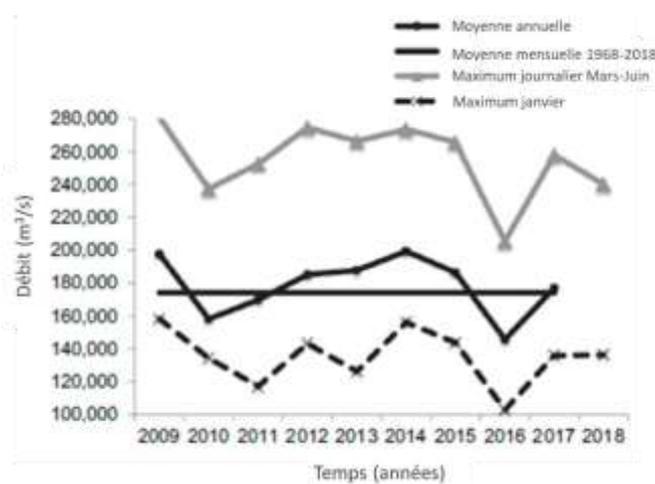


Figure I-7 Rejets fluviaux provenant de l'Amazone de 2009 à 2018 déversés en mer enregistrés à la station d'Obidos (Brésil). Modifié et traduit d'Oviatt et al., 2019.

L'eutrophisation correspond à un enrichissement des eaux côtières en éléments nutritifs tels que des composés azotés et phosphorés liés aux activités humaines (stations d'épurations, industries) et par les effluents (fleuves et cours d'eau) (Wan et al., 2017). Ce phénomène est bien connu notamment dans le cas des marées vertes sur les côtes bretonnes ou encore celles de la Mer Jaune en Chine. Il contribue à un développement accru d'algues opportunistes, telles les algues vertes. Cette abondance d'algues vertes avait été observée au début des années 70 dans les baies du département des Côtes d'Armor et s'est étendue à de nombreuses aires de la région depuis. Un lien a été établi avec la présence de fortes concentrations en azote inorganique et en phosphore des eaux côtières (Colas, 2014). Ces accumulations d'algues vertes, dans le cas du genre *Ulva*, sont dues au détachement des thalles de leur crampon lors de la reproduction végétative, formant des radeaux qui s'échouent sur les plages (Smetacek & Zingone, 2013). D'autres espèces de sargasses telles que *S. muticum* (Europe, Japon et Corée), *S. horneri* (Taiwan, Maroc et Algérie) ou encore *S. polycystum* (Chine) sont connues pour leur

⁴ Courants permettant la remontée des eaux froides riches en nutriments en surface.

prolifération ayant des impacts similaires à ceux des algues vertes (Devault et al., 2021; Milledge & Harvey, 2016).

L'augmentation de la charge en nutriments d'eau provenant de l'Amazonie déversée dans l'Océan Atlantique serait corrélée avec l'augmentation de biomasse de sargasses visible par satellite (Figure I-6b). De même, dans les années 80-90, une augmentation des échouements de sargasses sur les côtes au niveau du Golfe du Mexique a été recensée.

Cette hausse serait liée aux apports fluviaux déversés chargés en nutriments issus du Mississippi favorisant la croissance des sargasses de la zone (Smetacek & Zingone, 2013). Les échouements de sargasses semblent suivre une saisonnalité avec une hausse de la biomasse de mars à septembre, suivie d'une diminution (Salter et al., 2020; M. Wang et al., 2019). Ainsi, il a été mis en évidence que d'autres facteurs couplés aux activités anthropiques peuvent être impliqués dans la prolifération des sargasses (Brooks et al. 2019 ; van Tussenbroek et al. 2017). Parmi eux, il y a les vents dont les vents de sable riches en nutriments provenant du Sahara (ammonium, fer, phosphore, nitrate) (Formenti et al., 2003; Mendez-Tejeda & Rosado, 2019; Reche et al., 2009) ainsi que les phénomènes météorologiques permettant une circulation des nutriments dans les masses d'eau de surface ou encore le réchauffement climatique qui pourraient favoriser ces échouements (Devault et al., 2021; M. Wang et al., 2019). En effet, la hausse des températures de l'eau serait d'une part favorable à un développement des sargasses et influencerait d'autre part les courants marins impactant ainsi le déplacement des sargasses. Tous ces facteurs contribuent à une augmentation des échouements de *S. natans* et *S. fluitans* sur les côtes (Robledo et al., 2021) de la Martinique.

I.1.3 Conséquences de la présence des bancs de sargasses en zone Caraïbe

La biodégradation des sargasses produit des gaz (H_2S , NH_3 , CO_2 , CH_4) et d'importantes quantités de matière organiques en suspension (Robledo et al. 2021) résultant en une coloration brune de l'eau des zones d'échouements. Ces quantités importantes de matière organique en suspension réduisent la pénétration de la lumière provoquant la mort des organismes sessiles et photosynthétiques. Deux de ces gaz font l'objet d'une surveillance particulière : l'hydrogène sulfuré (H_2S) qui se caractérise par une odeur d'œuf pourri et l'ammoniac (NH_3) par une odeur piquante. Cette surveillance des concentrations est réalisée à l'aide de capteurs « Cairpol » sur des sites sensibles (du point de vue sanitaire) permettant des mesures en continu et en temps réel (Madininair). Ces capteurs fournissent des valeurs de concentration de H_2S et de NH_3 journalières et par minute, qui sont publiques et accessibles sur le site de Madininair. Il a été démontré que ces gaz provoquent des gênes aux niveaux des voies respiratoires, neurologiques,

digestives et cardiovasculaires (Resiere et al. 2021). Ces troubles sont plus importants lors d'exposition à de fortes concentrations en gaz (>5 ppm pour H₂S) et pour une durée d'exposition supérieure à 50 jours/an pour l'H₂S. De plus, les algues peuvent contenir des micropolluants organiques tels que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs) ou provenant de l'usage des pesticides comme la molécule de chlordécone, et des polluants inorganiques comme les métaux lourds provenant des rejets industriels, agricoles et domestiques mais aussi d'importantes concentrations d'ammonium et de phosphate (Devault et al. 2021). Ces polluants sont retrouvés dans le lixiviat (liquide brun) formé lors de la dégradation des algues. En effet, les sargasses ont la capacité de bioaccumuler notamment des métaux lourds dans leurs tissus tels que l'arsenic et le plomb (Robledo et al. 2021 ; Salter et al., 2020). Ces concentrations en métaux lourds varient selon les espèces et les morphotypes de sargasses pélagiques (Davis et al. 2021). Les sargasses échouées sur les plages peuvent être ramassées et stockées sur l'arrière-plage et/ou dans des zones de traitement. Ainsi, au niveau de ces zones, des métaux lourds peuvent être présents suite à la dégradation des algues. Cela pourrait aussi causer de nouveaux risques non-négligeables pour la santé et pour l'environnement (Louime et al. 2017). En effet, des conditions similaires à une eutrophisation du milieu et une diminution de la qualité de l'eau de la zone concernée ont été constatées (Antonio-Martínez et al. 2020). Comme vu précédemment, ces radeaux de sargasses sont des écosystèmes flottants abritant une large diversité d'organismes. Lors d'arrivages massifs de radeaux de sargasses sur les côtes, certains organismes tels des poissons, des crustacés, invertébrés associés aux radeaux se retrouvent piégés et meurent. La décomposition des algues conduit également à l'abaissement du pH du milieu (van Tussenbroek et al. 2017) et à la diminution de l'oxygène dissous (OD) de l'eau (Olguin-Maciél et al. 2022 ; Theirlynck et al. 2023). Ces différents facteurs causent une dégradation de la qualité des eaux de baignades et des zones côtières (Rodríguez-Martínez et al., 2019).

La présence et le pourrissement des sargasses en grande quantité sur les zones littorales et côtières impactent fortement les activités en lien avec le tourisme (hôtels, restaurants), les loisirs (sports nautiques, baignades) et la pêche (immobilisation des bateaux de pêche au port). De plus, au niveau de ces zones, différents ouvrages et éléments métalliques peuvent être présents au niveau des ports de pêche tels que les pontons, les hélices de bateaux. Ces structures sont constituées majoritairement d'acier. La présence des sargasses et leur décomposition entraînent des variations des paramètres physico-chimiques de l'eau pouvant impacter la résistance à la corrosion de ces métaux.

I.2 Les aciers et la corrosion marine

I.2.1 Les aciers

Les aciers sont utilisés dans de nombreux secteurs (l'industrie, la construction, le transport) en milieux aquatique et terrestre (Mercier-Bion et al., 2016; Refait et al., 2013; Romaine, 2014). Ce sont des alliages dont le fer est l'élément majoritaire et ayant une teneur en carbone inférieure ou égale à 2% (Bensaada, 2019). D'autres éléments tels que le manganèse, la silice ou encore le chrome peuvent y être retrouvés (Dwivedi et al., 2017). Les différentes proportions de carbone influencent les caractéristiques mécaniques de l'acier comme sa dureté, sa résistance, sa ductilité. Ainsi, la classification des différentes nuances d'aciers est basée sur leur composition chimique, leurs éléments d'alliages et leur traitement (à chaud ou à froid). On distingue : (i) les aciers non alliés (*e.g.* les aciers carbone) - ces aciers peuvent aussi contenir des teneurs en éléments (Al, Cr, Zn, Mn) inférieures à des valeurs limites définies selon la norme NF EN 10020 - (ii) des aciers alliés de type inoxydable – ils contiennent *a minima* 10,5% de chrome et *a maxima* 1,2% de carbone – et (iii) d'autres aciers alliés - qui ne rentrent pas dans les 2 autres catégories en termes de composition.

I.2.1.1 Les aciers au carbone

Ces aciers (C15E) sont généralement privilégiés pour les utilisations en milieu marin notamment dans l'industrie portuaire (Refait et al., 2013), la fabrication de pipelines ou de plateformes (Duan et al., 2008) parce qu'ils offrent une grande gamme de propriétés mécaniques (Pusparizkita et al., 2023) pour un coût modéré. Cependant, ils présentent une faible résistance à la corrosion en milieu marin (Bhandari et al., 2015; James & Hattingh, 2015). Dans ce milieu, la vitesse de corrosion moyenne est estimée à 0,13 mm/an après plusieurs années d'exposition en eau calme (Phull, 2010) et peut atteindre au maximum 1 mm/an en zone de marnage à la limite de la marée basse (Smith et al., 2019). En zone côtière, les vitesses de corrosion les plus élevées sont classiquement enregistrées au niveau de la zone des éclaboussures (Figure I-8). Au niveau de la zone de marnage, le métal subit l'alternance continue des cycles d'immersion/émersion qui est aussi un facteur d'accélération de la corrosion.

L'acier se retrouve ainsi exposé à l'air périodiquement ce qui génère à la surface du matériau un environnement idéal pour certains macroorganismes impliqués dans le biofouling, les « macrofoulers » (organismes visibles à l'œil nu impliqués dans le biofouling) (Bunet, 2020).

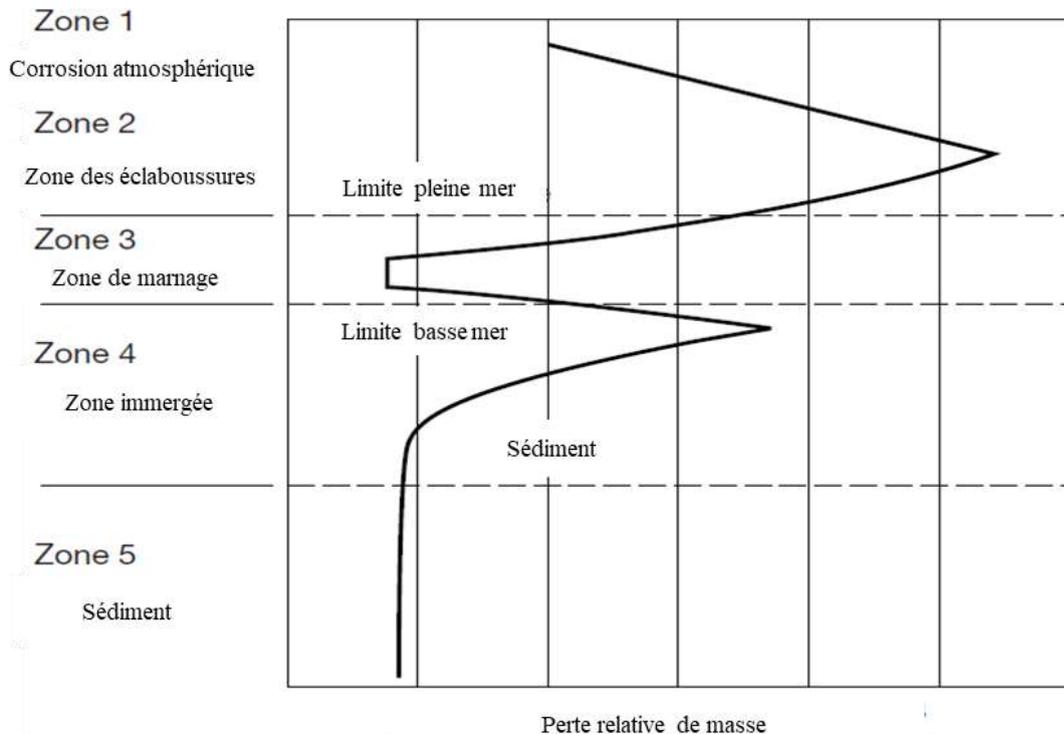


Figure I-8 Répartition des zones en milieu marin en fonction de la perte de masse. Modifié et traduit de Phull, 2010

I.2.1.2 Les aciers inoxydables

A l'origine, l'acier inoxydable a été élaboré pour la coutellerie grâce à l'ajout de chrome empêchant ainsi les couteaux de rouiller. En 1911, Philip Monnartz a démontré que ce même alliage pouvait être utilisé dans d'autres domaines. En effet, connus pour leur robustesse et leur résistance face à la corrosion, les aciers inoxydables sont considérés comme des matériaux de choix utilisés dans divers domaines tels que l'agroalimentaire, la médecine (Fouda & Ellithy, 2009), l'industrie pétrolière (S. Chen et al., 2017) et les constructions métalliques notamment en bord de mer (Paugam et al., 2013). Ces propriétés sont liées principalement à la présence de chrome (supérieure ou égale à 10%) et de molybdène dans l'alliage métallique (Enning & Garrelfs, 2014). Plus les proportions sont élevées, plus la résistance du métal à la corrosion est élevée. En effet, la présence de chrome dans un acier permet la formation d'une couche stable composée d'oxydes de fer et d'oxydes de chrome (Ruiz-Luna et al., 2019) ou d'un complexe nickel-chrome (le nickel est l'élément retrouvé en deuxième position après le chrome) à la surface du métal. Cette couche, dite de passivation, a un rôle protecteur face à la corrosion et ses propriétés sont néanmoins dépendantes de la concentration en O₂ et du pH du milieu. Elle

permet d'isoler le métal de son environnement. Les aciers inoxydables sont sensibles à la présence d'ions chlorure dans leur environnement qui entraîne une corrosion localisée du matériau par piqûres par rupture de la couche de passivation.

Il existe une large gamme d'aciers inoxydables aux compositions et propriétés différentes : les aciers martensitiques (type 410), les aciers ferritiques (type 430) et les aciers austénitiques (types 304L et 316L) (Tableau I-2).

Tableau I-2 Eléments de composition différenciant les aciers martensitiques, ferritiques et austénitiques.

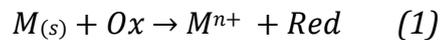
Aciers	Types	Carbone (%)	Chrome (%)	Nickel (%)	Molybdène (%)	Usages
Martensitiques	Type 410	>0,08%	13			industrie mécanique, usinage, transport (Krauss, 1999)
Ferritiques	Type 430	<0,09%	11-29			Transport, électroménager, usinage (Cashell & Baddoo, 2014)
Austénitiques	Type 304L	<0,03%	18-20	10-12		Transport, forgeage, usinage, industrie chimique et alimentaire
	Type 316L	<0,03%	16,5-18,5	10-13	2-2,5	Industrie chimique et pétrochimique, industrie alimentaire et mécanique

Les aciers inoxydables martensitiques sont plus sensibles aux piqûres, à la formation de crevasses, à la fragilisation par l'hydrogène (dans le cas des protections cathodiques) lors de phénomènes de corrosion marine (Phull, 2010). Cela est dû à l'hétérogénéité de la couche passive formée en surface. Les zones exposées seront soumises aux variations du milieu. A l'inverse, les aciers ferritiques, contenant une haute teneur en chrome sont plus résistants à la corrosion localisée initiée par les ions chlorure. Les aciers austénitiques, quant à eux, sont largement utilisés en milieu marin en raison de leurs propriétés mécaniques et donc des possibilités d'utilisation qu'ils offrent en milieu marin. Selon la composition des aciers, la

résistance à la corrosion est variable. Par exemple, l'acier inoxydable 304L a une plus faible résistance en milieu marin contrairement au 316L. Cela s'explique par la présence de molybdène dans la composition de l'alliage 316L ce qui lui confère une meilleure résistance à la corrosion par piqûres (Olsson & Landolt, 2003).

I.2.2 Corrosion des métaux

Dans la nature, la plupart des métaux tels que le fer ne sont pas stables thermodynamiquement et ont tendance à s'oxyder (Chivot, 2004). Cette instabilité peut conduire à la passivation du métal (cas des aciers inoxydables) ou bien à leur dégradation (cas des aciers au carbone). La corrosion est la dissolution d'un métal par réaction électrochimique entre le métal et son environnement. Ce phénomène entraîne une perte de matière graduelle du métal en présence d'oxydants (*équation 1*) :



Avec : M le métal,

Ox l'oxydant,

Red le réducteur.

Le métal perd alors ses propriétés structurales comme sa résistance mécanique et sa ductilité. Il peut être sujet à des perforations et des fissures pouvant se former à la surface du matériau (Crolet, 1991). La réaction électrochimique, mettant en jeu des couples d'oxydoréduction, implique un transfert de charges entre le métal et le milieu. On distingue deux grands types de corrosion (Miomandre et al., 2019) :

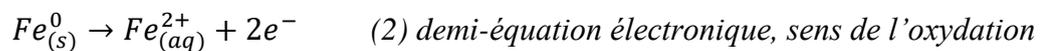
- La corrosion dite sèche : le métal solide est en contact avec une phase gazeuse (corrosion sèche) ou dans une phase liquide non conductrice du courant ;
- La corrosion dite humide : le métal et les oxydants (Ox) sont présents dans une phase liquide dans laquelle un courant est possible par déplacement d'ions. La corrosion dite marine ayant lieu pour des métaux immergés dans l'eau de mer fait partie de cette catégorie, ainsi que la corrosion atmosphérique induite par la présence d'une pellicule de solution aqueuse fine à la surface du métal.

Cette étude porte sur la corrosion d'aciers immergés dans de l'eau de mer. Ce sont donc les mécanismes associés à cette corrosion qui vont être développés par la suite en prenant le cas du fer qui est l'élément majoritaire dans la composition des aciers.

I.2.3 Les principaux modes de corrosion : application au fer

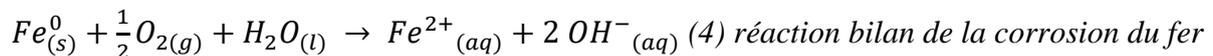
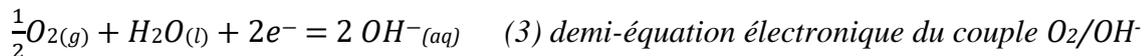
Deux principaux modes de corrosion existent : la corrosion généralisée (ou uniforme) et la corrosion localisée. Les réactions de corrosion mises en jeu dépendent de la composition du milieu et de ses paramètres tels que le pH, la conductivité et la concentration en oxygène dissous. La corrosion généralisée est une dégradation homogène du métal caractérisée par la présence d'une couche uniforme de produits de corrosion sur la surface du métal. A l'inverse, la corrosion localisée est caractérisée par la présence de crevasses, piqûres et/ou de cratères à certains endroits de la surface métallique. Lorsqu'un acier est corrodé de manière localisée, deux zones à la surface du métal se distinguent (Figure I-9) :

- La zone anodique où l'oxydation du métal se produit et conduit à sa dissolution. Le couple redox mis en jeu est Fe^{2+}/Fe^0 (équation 2);



- La zone cathodique où la réduction a lieu et sans laquelle la réaction d'oxydo-réduction complète ne serait pas possible :

- 1) En milieu aqueux basique en présence d'oxygène (équations 3 et 4) (illustré en Figure I-9) :



- 2) En milieu acide en absence d'oxygène (équations 5 et 6) :

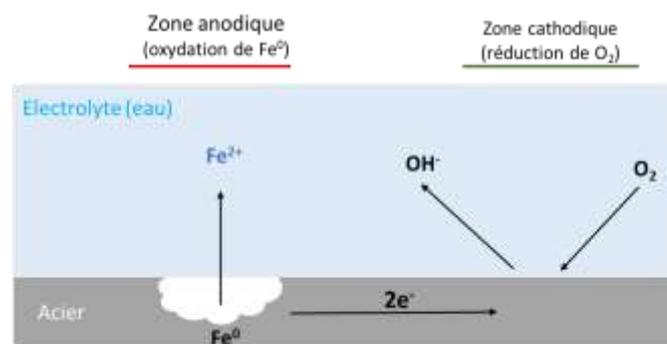
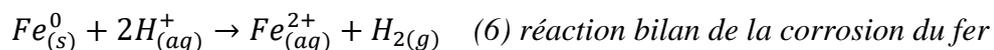


Figure I-9 Schéma simplifié de la corrosion localisée du fer en milieu basique en présence d'oxygène.

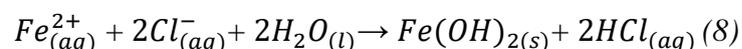
Lors d'une réaction de corrosion spontanée, c'est-à-dire non induite par l'application d'un courant électrique par une source extérieure, le nombre d'électrons impliqués dans les zones anodiques doit être équivalent à celui de la zone cathodique. Ainsi, les électrons produits par les réactions d'oxydation sont totalement consommés dans les réactions de réduction, évitant ainsi les accumulations de charges dans le métal et permettant l'équilibre du système. Cela se traduit par l'égalité entre les intensités i des courants anodiques et cathodiques, $i_A = i_C$ (A pour anodique et C pour cathodique). En effet, l'intensité i du courant traduit le nombre de moles d'électrons traversant une surface S du matériau conducteur durant une seconde. Autrement dit, elle traduit le débit d'électrons ayant lieu sur les surfaces anodiques (S_A) et cathodiques (S_C). Cette égalité des intensités permet également d'écrire :

$$j_A \cdot S_A = j_C \cdot S_C \quad (7)$$

où j_A et j_C sont les densités de courant avec $j = i/S$

Ainsi, l'équation 7 montre que le rapport des densités de courant anodique et cathodique est inversement égal au rapport des surfaces des zones anodique et cathodique. Si $S_A \ll S_C$ alors $j_A \gg j_C$ et la petite surface S_A est le siège d'une forte dissolution du métal, ce qui provoque la formation de piqûres et/ou de crevasses par un phénomène de corrosion localisée accélérée à la surface de l'acier. La corrosion localisée a plusieurs causes (Crolet, 1991; Gabrielli et al., 2007) :

- (i) La formation d'une pile d'aération différentielle induisant la présence d'un gradient de concentration d' O_2 à la surface du métal. Les zones avec de faibles concentrations d' O_2 forment l'anode (le métal est oxydé) et celles avec de fortes concentrations d' O_2 la cathode (O_2 est réduit). A cette interface, une pile électrochimique se forme provoquant une accélération de la dissolution du métal au niveau de l'anode.
- (ii) la présence de crevasses due à une attaque du métal suite au piégeage de l'électrolyte dans les interstices du métal, lorsque ce dernier présente des défauts. Dans ces zones, le O_2 présent est « consommé » par réduction et lors de l'oxydation du fer, entraînant une accumulation d'ions ferreux si l'électrolyte n'est pas renouvelé. En milieu marin, l'électrolyte piégé est hautement concentré en ions chlorure qui vont réagir avec les ions ferreux présents, d'après l'équation 8 :



A l'issue de la réaction, il se forment des hydroxydes ferreux et de l'acide chlorhydrique dans ces interstices (Creus et al., 2004). Cet acide conduit à un abaissement du pH au fond de la cavité, à la formation d'ions H^+ (équation 4) qui accentuent le phénomène de dissolution anodique. Les mécanismes décrits dans ce paragraphe ne constituent pas une liste exhaustive. Des variations peuvent être observées en fonction des conditions du milieu, la zone d'immersion de l'acier et des produits de corrosion formés à la surface du métal.

I.2.3.1 Les produits de corrosion de l'acier

Les aciers sont des métaux thermodynamiquement instable. En contact avec l'air ou un électrolyte, différentes réactions ont lieu pouvant conduire à la formation de produits solides en surface appelés « produits de corrosion ». Leur nature varie en fonction des conditions du milieu et du matériau. Les principaux composés retrouvés dans le cas de la corrosion du fer sont les oxyhydroxydes ferriques, les oxydes de fer et les sulfures de fer (Tableau I-3).

Les aciers au cours du temps se couvrent d'une couche de produits de corrosion d'épaisseur variable où l'élément fer sera à des degrés d'oxydation +II et +III. En surface au contact de l'eau de mer, de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}_{(s)}$ et de la goéthite $\alpha\text{-FeOOH}_{(s)}$ sont souvent présentes conduisant à une coloration orangée de la surface. La magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ de couleur noire est retrouvée après grattage sous cette couche superficielle. Enfin, il peut être retrouvé des sulfures à proximité de la surface du métal (Chivot, 2004; Refait et al., 2013; Zhang et al., 2014). En absence de fragilisation et de détachement des produits composant cette couche, elle peut constituer un film protecteur pour le métal.

Le diagramme de Pourbaix (ou diagramme potentiel-pH) est un outil qui permet de visualiser le domaine d'existence ou de prédominance des différentes formes d'ions métalliques pour le fer en milieu aqueux non chloruré à 25°C. Selon les valeurs de potentiel et de pH, il se forme diverses espèces chimiques ayant des degrés d'oxydation différents (Barthel & Deiss, 2020; Daumas, 1987). Ce diagramme permet de distinguer trois zones distinctes (Figure I-10) (Gabrielli & Takenouti, 2010) :

- La zone d'immunité : la région de stabilité du métal au degré d'oxydation,
- La zone de corrosion : la région de stabilité des ions métalliques,
- La zone de passivation : la région pouvant conduire à la protection du métal.

Tableau I-3 Produits de corrosion pouvant se former à la surface d'aciers (Langumier et al., 2011 ; Chivot, 2004).

Produits de corrosion	Désignations	Formules	Conditions de formation
Hydroxydes de fer II et de fer III		$Fe(OH)_{2(s)}$ $Fe(OH)_{3(s)}$	Issus de l'oxydation du fer en milieu basique, compositions diverses en fonction de l'oxygénation du milieu et du pH
Oxydes de fer	Magnétite	$Fe_3O_{4(s)}$	En milieu aqueux neutre et basique, par oxydation restreinte de $Fe(OH)_{2(s)}$ ou réduction de la lépidocrocite
	Maghémite	$\gamma-Fe_2O_{3(s)}$	Oxydation de la magnétite (phase métastable intermédiaire)
	Hématite	$Fe_2O_3,$ $H_2O_{(s)}$ $FeOOH_{(s)}$	Oxydation de la magnétite
Oxyhydroxydes ferriques	Goethite	$\alpha-FeOOH_{(s)}$	Oxydation des rouilles vertes
	Lépidocrocite	$\gamma-FeOOH_{(s)}$	Formation lors d'alternance de périodes d'anaérobiose et d'aérobiose
	Akaganéite	$\beta-FeOOH_{(s)}$	Concentrations élevées en chlorures et en ions ferreux (Fe^{2+})
Sulfures de fer		$FeS_{(s)}$	Présence de sulfures (S^{2-}), le soufre (S^0) et les sulfates SO_4^{2-}
Composés carbonatés	Sidérite	$FeCO_{3(s)}$	Milieus aqueux carbonatés

Ainsi, en milieu acide, les formes stables du fer sont les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (zone de corrosion) et en milieu alcalin, le fer est retrouvé sous forme oxydée Fe_3O_4 (zone de passivité). Il n'y a pas de forme soluble stable en milieu neutre et alcalin.

Comme vu précédemment, lors de la décomposition des sargasses, du H_2S , qui est un composé sulfuré, est libéré. D'après le diagramme du soufre, en milieu acide, ce sont l'hydrogène sulfuré (H_2S), l'acide sulfurique (HSO_4^-), le soufre élémentaire (S) et les sulfates (SO_4^{2-}) qui sont présents et en milieu neutre, ce sont les ions hydrogénosulfure (HS^-) et les sulfates (SO_4^{2-}) (Steudel, 2020) (Figure I-11). Comme vu précédemment du H_2S est libéré lors de la décomposition des sargasses.

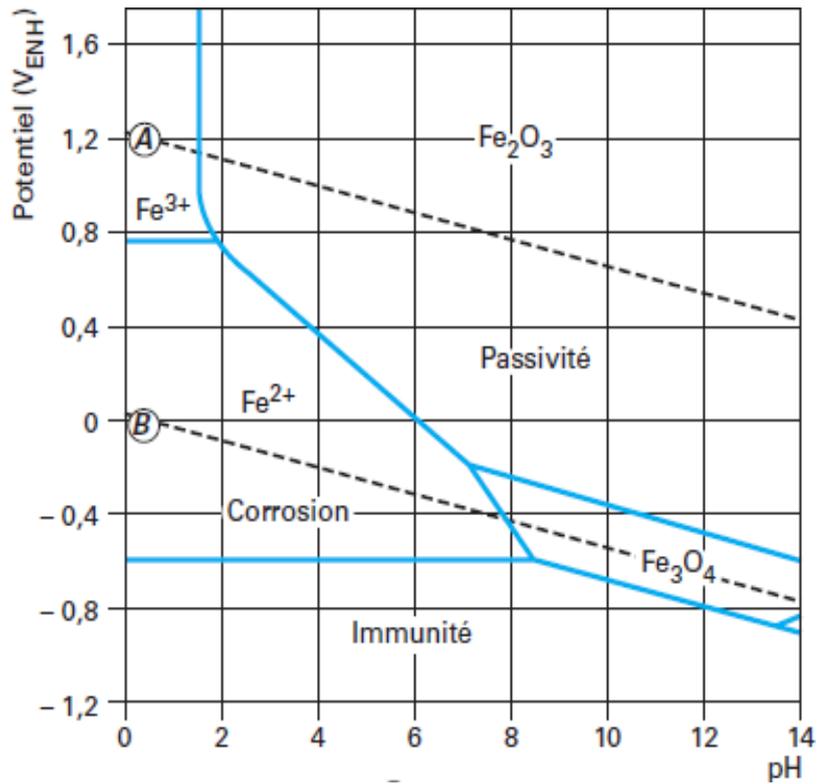


Figure I-10 Diagramme de Pourbaix du fer en milieu aqueux à 25°C. A: oxydation de l'eau; B : réduction de l'eau Selon Gabrielli et Takenouti, 2010.

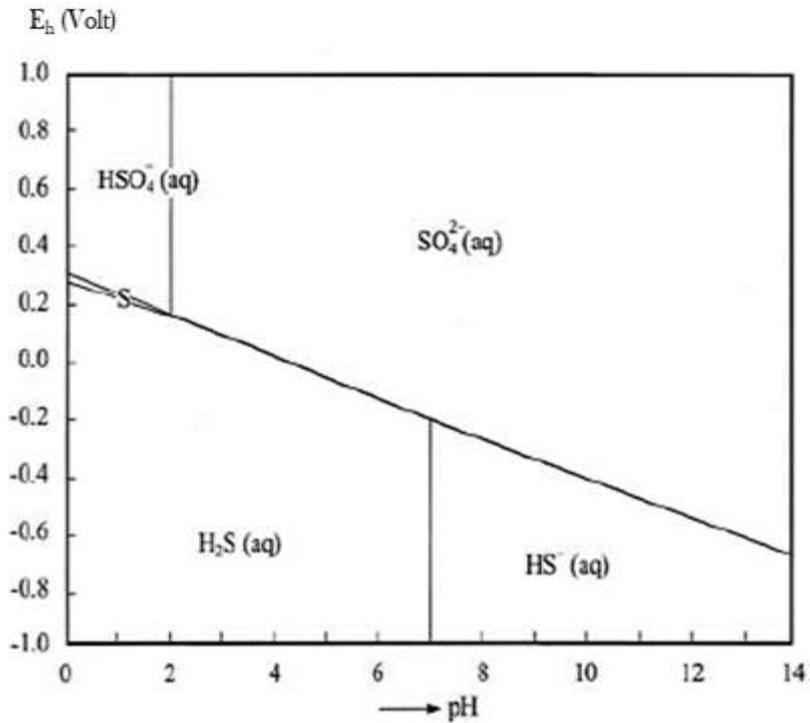


Figure I-11 Diagramme de Pourbaix du soufre (1mM) en milieu aqueux à 25°C. Selon Steudel, 2020.

I.2.3.2 La corrosion en milieu marin

Les milieux marins sont dits complexes et occupent 70% de la surface du globe (Creus et al., 2004). Ces milieux sont soumis à des variations significatives en fonction de la zone géographique, des saisons et de la profondeur (Phull 2010). De plus, de nombreux effluents (rivières, fleuves) s'y déversent pouvant apporter des particules organiques, inorganiques et des polluants issus des usages industriels, agricoles, domestiques ou encore de l'érosion. Ces apports, la présence d'ions chlorure (élément majeur dans la composition de l'eau de mer), le pH, les concentrations en gaz dissous (O_2 et CO_2), la température sont des facteurs influençant les phénomènes de corrosion en milieu marin (Chivot, 2004; James & Hattingh, 2015; Mercier-Bion et al., 2016; Miomandre et al., 2019).

Face à des conditions considérées comme extrêmes, les organismes composant le biofouling ont dû s'adapter pour survivre. Ces adaptations se traduisent notamment par la présence de coquilles ou la formation de biofilm notamment pour ceux qui subissent des alternances ensoleillements/dessèchements liés au cycle de marée. La zone de marnage (zone de variations du niveau de la mer entre les limites de pleine mer et basse mer), milieu basique neutre, est une zone où est généralement observée une corrosion sévère et plus précisément proche de la limite de la basse mer. Elle est appelée zone de corrosion accélérée en basses eaux (« Accelerated Low Water Corrosion », ALWC en anglais) (Little & Lee, 2007; Smith et al., 2019). Elle est due à une action synergique de facteurs tels que la présence d'un film d'eau sur le matériau plus ou moins permanent dû aux éclaboussures, la saturation en oxygène de la surface métallique, la salinité, la température et les microorganismes. Tous ces facteurs couplés à une exposition au soleil entraînent une concentration des sels et une fragilisation de la couche de produits de corrosion protectrice formée d'oxydes et de sulfures de fer (Benaïssa, 2004) et donc sa fissuration (James et Hattingh 2015).

a) Corrosion humide abiotique des aciers

L'environnement marin est considéré comme agressif pour les métaux de par sa composition chimique où les ions chlorure sont majoritaires, sa teneur en gaz dissous, les variations de pH ou encore la température. Ces paramètres influencent la corrosion des aciers (Bhandari et al. 2015). La Figure I-12 recense les principaux paramètres.

- **La composition de l'eau de mer**

Dans la composition chimique de l'eau de mer (Tableau I-3), des ions sont dits « majeurs »

(Cl⁻, Na⁺) et d'autres sont dits « mineurs » (par exemple Fe²⁺ et Zn²⁺) (Damas, 1965). Il y a 30 à 40 g/L de sels dissous qui varient en fonction des zones géographiques et la salinité (quantité de sels dissous dans l'eau) se situe entre 33 et 37 psu (Creus et al., 2004).

Tableau I-4 Éléments majeurs constituant l'eau de mer avec une salinité de 35 psu (Phull, 2010).

Ions	Concentration (ppm)
Chlorure, Cl ⁻	19 353
Sodium, Na ⁺	10 760
Sulfate, SO ₄ ²⁻	2 712
Magnésium, Mg ²⁺	1 294
Calcium, Ca ²⁺	413
Potassium, K ⁺	387
Bicarbonate, HCO ₃ ⁻	142
Bromure, Br ⁻	67
Strontium, Sr ²⁺	8
Borate, B ₄ O ₇ ²⁻	4
Fluor, F ⁻	1

La salinité fait du milieu marin un milieu conducteur dont la résistivité (capacité à empêcher le passage du courant) est de 20 Ω.cm. La corrosivité de l'eau de mer pour l'acier est liée à sa salinité et notamment à la présence des ions Cl⁻ considérés comme les plus agressifs pour les aciers. Mais, sa corrosivité dépend aussi de l'équilibre calco-carbonique (qui assure le rôle tampon pour le maintien du pH de l'eau de mer), des variations de températures et des concentrations en gaz dissous, des effluents et apports terrigènes (eau douce, matière organique, minérale) et des rejets liés aux activités anthropiques (matières organiques, polluants) et de la disponibilité en nutriments tels que les ions sulfate SO₄²⁻. Ces ions jouent un rôle important puisqu'acteurs dans le métabolisme des microorganismes sulfato-réducteurs impliqués dans la corrosion dite microbienne.

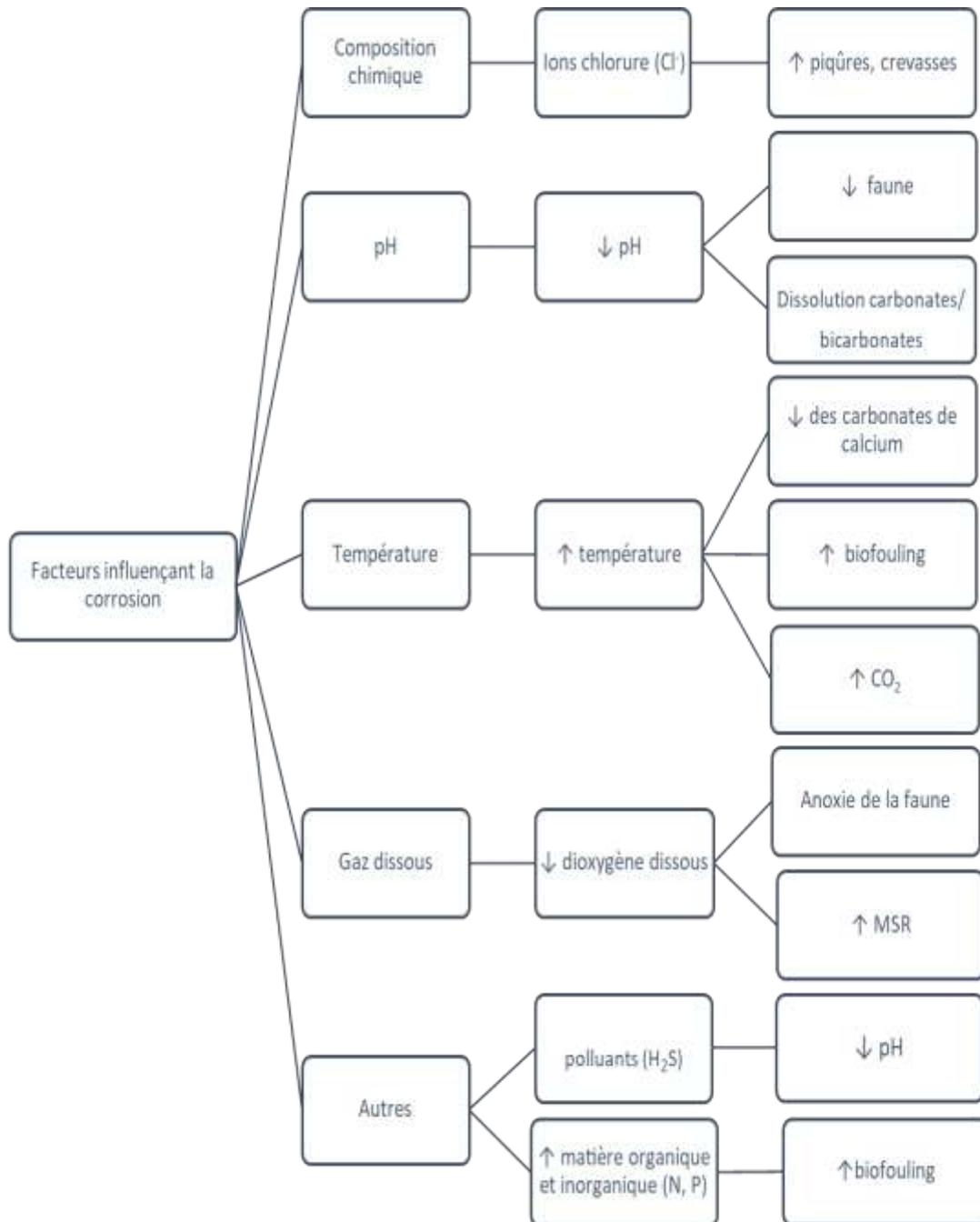


Figure I-10 Schéma simplifié des principaux facteurs impliqués dans les phénomènes de corrosion marine. N : azote; P : phosphate ; MSR : microorganismes sulfato-réducteurs. Inspiré de Bhandari et al., 2014 et de James et Hattingh, 2015

- **Les concentrations en gaz dissous**

L'oxygène (O₂) et le dioxyde de carbone (CO₂) sont des gaz dissous présents en milieu marin grâce aux échanges avec l'atmosphère (cas des eaux de surfaces) et aux processus métaboliques comme la photosynthèse (consommation de CO₂ pour la production de O₂) et la respiration (consommation de O₂ et libération de CO₂) (Legrand, 1973; Phull, 2010). La concentration en O₂ est aussi un facteur important dans le processus d'adhésion des microorganismes à une surface et joue un rôle important dans le phénomène de biocorrosion d'un métal. Plus cette concentration est faible, plus l'adhésion du biofilm est rendue difficile (Ismail et al. 2014). La concentration en oxygène dissous pour une eau à 30°C est d'environ 6 mg/L alors que pour l'eau à 15°C, elle est de 8 mg/L (Figure I-13).

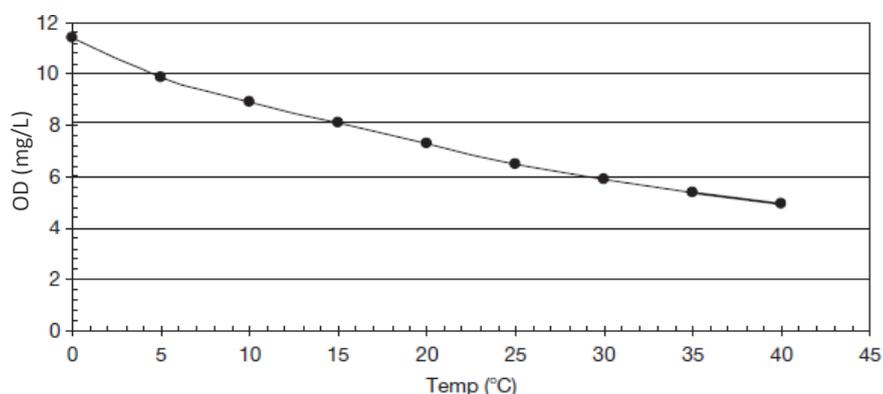
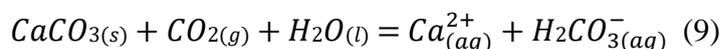


Figure I-11 Variation de la concentration en oxygène dissous (OD) en fonction de la température en eau de mer naturelle d'une salinité à 35 psu. Traduit de Phull, 2010.

Plus la température augmente, plus la concentration en OD (oxygène dissous) est faible. Couplée à une hausse de la croissance algale et de la biodégradation (Olguin-Maciél et al. 2022 ; Rodríguez-Martínez et al. 2019a), la concentration en CO₂ augmente. Plus la concentration en CO₂ est importante, plus le milieu sera acide. Cela est lié à la formation d'acide carbonique (H₂CO₃) suite à la dissolution des carbonates de calcium (CaCO₃) et à la formation de protons H⁺. La dissolution des carbonates de calcium est selon l'équation 9:



Ces deux facteurs vont contribuer à accélérer la dégradation de l'acier.

De plus, la dégradation de la matière organique par les bactéries peut générer la formation d'hydrogène sulfuré (H₂S) et d'ammoniac (NH₃). Ces gaz, respectivement acide et base, peuvent aussi jouer un rôle dans la corrosion des aciers (Marchal, 1999 ; Choi et al., 2011). D'une part, la réaction entre le H₂S et le fer permet la formation de sulfures de fer ne protégeant pas le métal contrairement aux oxydes de fer. D'autre part, l'acide sulfurique (H₂SO₄) formée suite à l'oxydation d'H₂S va « attaquer » l'acier. NH₃ induit une corrosion

sous contrainte. Ce type de corrosion est dû à une action chimique (en présence d'espèces agressives) causant une corrosion localisée et mécanique exercée sur un matériau qui le fragilise et crée des microfissures. Il a été observé, en présence d'eau, que le NH_3 induit ce type de corrosion sur des aciers carbone (Latosov et al., 2017).

- **Le pH**

L'eau de mer est un électrolyte considéré comme légèrement alcalin grâce à l'effet tampon apporté par les ions bicarbonates, les carbonates de calcium et les ions borate permettant le maintien de l'équilibre acido-basique dans l'eau de mer. Ceci permet la dissolution du CO_2 présent et le maintien constant de la pression partielle du CO_2 ($p\text{CO}_2$) (Sigg et al., 2014). Son potentiel hydrogène varie entre 7,3 et 8,6 et il est influencé par la température, la photosynthèse, la respiration et la concentration totale en carbonates (Pusparizkita et al., 2023). L'augmentation de $p\text{CO}_2$ peut être liée à une hausse de la respiration des organismes, de la température (Bates & Johnson, 2020), à d'autres processus liés à la reminéralisation de la matière organique (nitrification, oxydation des sulfures, réduction des sulfates) ce qui induit une baisse du pH.

- **La température**

La température de l'eau de mer varie en fonction de la zone géographique considérée, de la saison et de la profondeur dans la colonne d'eau. Elle dépend des échanges thermiques avec l'atmosphère et de la zone géographique. Les températures des eaux de surface sont comprises entre -2°C (au niveau des pôles) et 35°C (au niveau de l'équateur). Selon les saisons, elles peuvent varier de dizaines de degrés impactant différents niveaux comme la concentration et la solubilité des gaz dissous, l'activité biologique, les équilibres chimiques (Creus et al. 2004). Ceci crée un milieu plus favorable à la corrosion des aciers.

- **Autres paramètres abiotiques**

La disponibilité en nutriments (ions nitrate, phosphate et ammonium) influence indirectement les phénomènes de biocorrosion en modifiant la composition du biofilm bactérien à la surface du matériau (Daille et al., 2020). Essentiels pour le développement biologique, ces éléments sont cependant généralement en concentration limitée dans le milieu marin. Les apports terrigènes et d'origine anthropique ont pour conséquence d'enrichir localement le milieu marin, provoquant un enrichissement et/ou une pollution des masses d'eau. Il existe une relation linéaire entre la présence de nutriments dans le milieu et l'augmentation de la vitesse

de corrosion de l'acier au carbone en présence de bactéries anaérobies (bactéries sulfato-réductrices) (Melchers, 2014). Ces nutriments, nécessaires pour le métabolisme bactérien (abordé dans la partie suivante), restent piégés lors de la formation de la couche de produits de corrosion. D'autres polluants comme le H₂S ont aussi une influence sur la corrosion des aciers (Crolet, 1991; Melchers, 2007). Par exemple, de l'acier au carbone immergé dans de l'eau saumâtre avec une concentration de 0,1 ppm de H₂S a une vitesse de corrosion de 0,8 mm/an tandis qu'avec 10 ppm de H₂S, 3,6 mm/an (Wiener et al., 2006). De plus, en milieu saturé avec ce gaz, l'acier doux (acier carbone non allié) est corrodé de manière uniforme pour un pH compris entre 6 et 13 (Marchal, 1999).

I.2.3.3 Corrosion humide biotique des aciers : corrosion microbienne

a. Formation et établissement du biofilm

Les surfaces biotiques ou abiotiques non protégées sont rapidement colonisées dès leur immersion en milieu aqueux non stérile : il s'agit du phénomène de biofouling. Le biofouling désigne l'accumulation et le développement non contrôlé de microorganismes, d'algues ou d'invertébrés sur des surfaces telles que les coques de navires (Bunet, 2020). Une telle accumulation est appelée épibiose lorsque la surface hôte est un autre organisme vivant et que la relation n'est pas parasitaire. Le processus de biofouling démarre par l'adhésion de microorganismes. La première observation d'un assemblage de microorganismes a été réalisée sous microscope par Antoine Van Leeuwenhoek en 1847 à partir de fragments de plaques dentaires humaines (Dang & Lovell, 2016). Avant l'établissement d'un biofilm, différents processus ont lieu comme l'adsorption de matières organiques ou inorganiques sur la surface immergée. Ensuite, il se produit une colonisation microbienne en plusieurs étapes, de l'adhésion initiale réversible de microorganismes (bactéries pionnières, microalgues) qui deviendra irréversible au cours du temps à la sécrétion d'exopolymères pour la formation d'une matrice (J. Antunes et al., 2019) (Figure I-14).

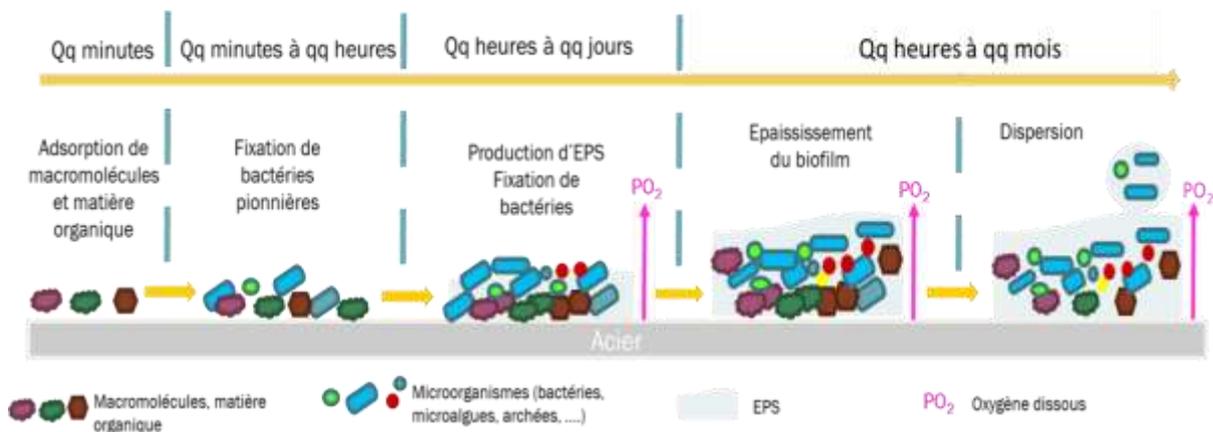


Figure I-12 Les différentes étapes de formation d'un biofilm en surface d'un acier. Inspiré d'Antunes et al., 2019.

Le biofilm est une matrice hétérogène, composée d'eau, d'acides uroniques, d'acides aminés, de nucléotides, d'enzymes, de protéines et de microorganismes. Elle contient 90% d'exopolymères ou substances polymériques extracellulaires (EPS) et 10% de microorganismes (Usher, Kaksonen, Cole, et al., 2014; Vastra, 2015). Les polysaccharides peuvent constituer 40 à 95%, les protéines 1 à 60%, les acides nucléiques 1 à 10% et les lipides 1 à 40% de ces exopolymères (Brian-Jaisson, 2014). Cette matrice a différents rôles, dont la cohésion du biofilm, le maintien général de la structure et la protection des microorganismes présents face aux agressions extérieures et aux variations du milieu (prédateurs, produits antifouling, hydrodynamisme), la fixation des bactéries et la mise en place de « moyens » de communication tels que le « quorum sensing » (Joint et al., 2010; Mion et al., 2019). Les bactéries dans l'ensemble du biofilm communiquent entre elles via des signaux moléculaires de manière à avoir des informations sur leur environnement telle que la densité de population bactérienne, la disponibilité en nutriments ou encore les agressions sur le biofilm. Le maintien de la structure est assuré par des interactions entre les EPS. Ces interactions se font à l'aide de liaisons de faibles énergies (liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques et interactions de Van Der Waals). La matrice contribue aussi à l'apport en nutriments pour les bactéries lors du piégeage d'éléments organiques et inorganiques essentiels pour la croissance microbienne (Chambers et al., 2006; Dubiel et al., 2002). Ceci permet la formation de produits de corrosion caractéristiques des conditions à l'interface biofilm-métal et de celles du milieu (Chivot 2004). *A contrario*, le biofilm piège aussi les métaux lourds et autres polluants (Costerton et al., 1995).

L'établissement d'un biofilm en surface de métaux immergés tels que les aciers permettent le développement d'une grande diversité de microorganismes (bactéries, diatomées) et de macroorganismes (algues et invertébrés dont les balanes). Ces organismes forment une communauté biologique appelée biofouling (Bunet, 2020; Dexter, 1996). On peut distinguer trois catégories d'organismes marins impliqués dans le biofouling (Chapman et al., 2014):

- Les microorganismes ou « microfoulers » qui forment un biofilm (*e.g.* bactéries, microalgues)
- Les macroorganismes « soft macrofoulers » sont des macroorganismes colonisateurs à corps mous (*e.g.* macroalgues, ascidies)
- Les macroorganismes « hard macrofoulers » qui font aussi du macrofouling mais qui ont la caractéristique d'être encroûtants et calcaires (*e.g.* balanes, moules).

Les organismes composant le biofilm sont répartis en fonction de leur physiologie et de leur tolérance à l'oxygène. Les zones anaérobies, isolées du milieu extérieur, correspondent à des micro-environnements favorables au développement de bactéries anaérobies (Figure I-15).

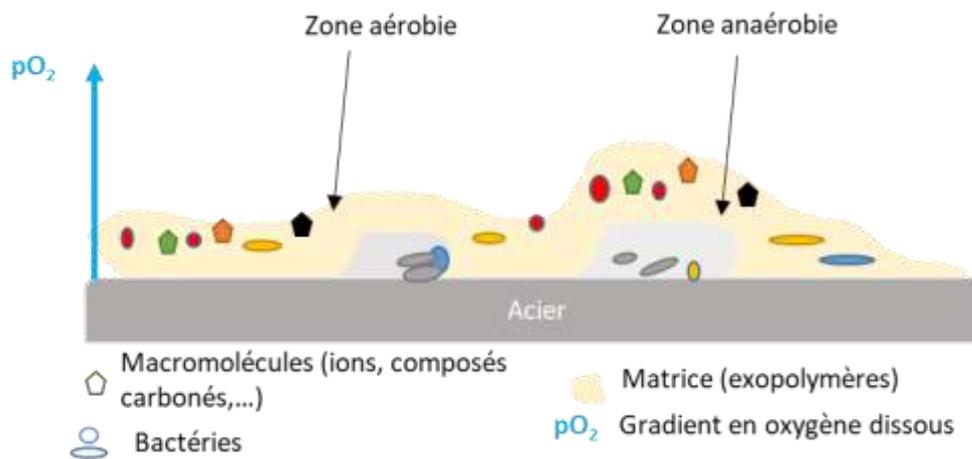


Figure I-13 Répartition des bactéries en fonction d'un gradient en oxygène dissous.

Dans ces zones, le biofilm est composé généralement de bactéries et d'archées sulfuroxydantes, ferro-oxydantes mais aussi de bactéries sulfato-réductrices. A l'inverse, les champignons et les microalgues telles que les diatomées sont présentes en zone aérobie (Beech & Sunner, 2004; Hedrich et al., 2011).

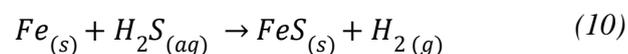
b. La corrosion induite par des microorganismes (CIM)

Le lien entre la corrosion et l'activité des microorganismes a été établi dans les années 1930-1950 (Libert & Bildstein, 2015). Cela a été identifié grâce à l'analyse de communautés bactériennes en surface d'acier corrodé, de tests de corrosivité de souches et consortia bactériens et/ou le dosage de sulfures (Arroussi et al., 2022; Jia et al., 2017; Phan et al., 2019). Les interactions entre le métal et les organismes sont à l'origine de changements des propriétés de la surface colonisée et peuvent potentiellement causer sa dégradation. En mer, ces interactions sont favorisées dans la zone à la limite de la basse mer causant une corrosion due

à la formation de micro-niches (petites zones pauvres en O₂) dans les reliefs accidentés à la surface du métal.

Lorsque que la corrosion est liée à la présence d'organismes vivants organisés en biofilm à la surface du matériau, elle est appelée biocorrosion, corrosion induite par des microorganismes (CIM) ou encore corrosion microbienne (Beech et al., 2014; Dang et al., 2011; Montemor, 2014). Le biofilm permet le piégeage des cations tels que les ions Ca²⁺ et est le siège de réactions chimiques diverses : précipitation, chélation et absorption. Les molécules formées deviennent disponibles pour l'activité métabolique microbienne dans le biofilm. Les bactéries et autres microorganismes seraient à la fois des précurseurs et des catalyseurs de la corrosion (Dupont-Morrall, 2005). Le processus de dégradation peut être plus ou moins accentué en fonction de la diversité microbienne présente, de la présence ou absence d'enzymes microbiennes et des paramètres physico-chimiques (température, pH, concentration en oxygène O₂, en ions ferreux Fe²⁺, en chlorures Cl⁻) (Bryant et al., 1991; Smith et al., 2019; Usher, Kaksonen, Cole, et al., 2014). Il existe deux modes de CIM (Emerson, 2018; Enning & Garrelfs, 2014; Lee et al., 2008):

- La corrosion induite par les microorganismes dite « chimique » (CIMC) : une hausse de l'activité microbienne dans le biofilm induit une augmentation de la concentration en produits corrosifs, tels que des acides organiques, l'H₂S, synthétisés par les microorganismes à la surface du métal. Ces substances vont s'infiltrer dans les défauts et les fissures de la couche de produits de corrosion causant une dégradation plus rapide de l'acier. Cette corrosion est dite "indirecte" car elle est induite par la réaction de ces produits corrosifs formés avec le métal et non par les bactéries (Černoušek et al., 2020). A titre d'exemple, l'H₂S, produit par des microorganismes sulfato-réducteurs (MSR), réagit dans une réaction d'oxydo-réduction avec le métal (fer) entraînant sa dissolution (*équation 10*).



En prenant pour exemple les BSR (bactéries sulfato-réductrices), pour former du H₂S, ces bactéries utilisent comme donneurs d'électrons des molécules organiques dissoutes présentes dans les solutions traversant le biofilm et comme accepteurs d'électrons terminaux des ions sulfate et de l'hydrogène provenant notamment de l'oxydation du fer par H₂S. Cependant, la couche de sulfures de fer formée lors de la réaction du fer avec le H₂S peut limiter la corrosion selon la distribution des

produits formés à la surface du métal. Cela est dû au fait que les sulfures sont de bons conducteurs et peuvent jouer le rôle d'une cathode (Choi et al., 2011). Ces sulfures sont généralement répartis de manière hétérogène à la surface du métal. Mais, au cours du temps, la production de produits corrosifs et/ou les paramètres du milieu (cf.I.2.3.2) entraînent une destruction de cette couche mettant à nu l'acier.

- La corrosion induite par les microorganismes dite « électrique » (CIME) : cette corrosion est causée par des bactéries électroactives exo électrogènes. Contrairement à la corrosion chimique, le métal lui-même est donneur d'électrons lors du métabolisme bactérien. Certaines bactéries peuvent établir des échanges d'électrons entre elles et le métal via des pili (flagelles), appendices conducteurs présents sur leur membrane (Usher, Kaksonen, Cole, et al., 2014). Le transfert électronique peut aussi être fait grâce l'activité d'enzymes comme les hydrogénases et de protéines comme les cytochromes C, la ferrédoxine pour la réduction des sulfates (par les BSR) (Marchal, 1999; Pereira et al., 2007). Selon les conditions d'activation des enzymes, telles que le pH, le potentiel d'activation, il peut y avoir consommation d'O₂. Ainsi, un transfert direct d'électrons est établi à l'interface métal-biofilm et par le biais des membranes bactériennes.

Ainsi, les mécanismes cités ci-dessus influencent la cinétique des réactions d'oxydoréduction comme la réduction de l'O₂ par exemple (Guezennec, 1990). Les ions ferreux piégés dans le biofilm pourront être utilisés à leur tour comme donneur d'électrons disponibles pour les communautés microbiennes. Ces mécanismes induisent donc des changements des propriétés physico-chimiques à la surface du matériau et à l'intérieur du biofilm tels que des variations de pH ; ce qui pourrait notamment altérer la couche. En outre, la présence d'un biofilm en surface du métal va influencer le potentiel d'abandon du matériau et les réactions qui auront lieu à sa surface (Crolet, 1991; Guezennec, 1990).

I.2.4 Les cycles biogéochimiques du fer et du soufre

Les microorganismes jouent un rôle primordial dans les cycles biogéochimiques et assurent leur équilibre (El Haji et al., 1998). Dans le fonctionnement des écosystèmes, ils sont les premiers maillons de la chaîne alimentaire permettant la minéralisation de la matière organique et la disponibilité d'ions tels que les sulfates dans le milieu (Moran & Durham, 2019; Reisch et al., 2011).

I.2.4.1 Le cycle du fer

Le fer est retrouvé sous deux formes dans l'environnement : ionique (ions ferreux) et minérale (oxydes de fer). Il est un élément mineur essentiel aux organismes pour divers processus tels que la photosynthèse (pour la synthèse de chlorophylle), la fixation d'azote et la production d'énergie pour certaines bactéries. La disponibilité du fer pour les organismes est liée à sa solubilité et à sa cinétique de dissolution. Le cycle du fer décrit la transformation réversible du fer de sa forme Fe (+II) (plus soluble et disponible dans le milieu au pH neutre) à Fe (+III) (peu soluble dans milieu au pH neutre). Une partie de ce cycle est dite biotique tandis que l'autre est abiotique (Kappler et al., 2021). La partie biotique est régie par l'action de bactéries ferri-réductrices et ferro-oxydantes formant des produits tels que des hydroxydes de fer (Fe(OH)₃). La partie abiotique est due à la présence d'espèces redox dans le milieu telles que O₂ qui va réagir avec le fer pour former du Fe²⁺. Ces réactions d'oxydoréduction ont lieu de manière cyclique ou simultanément (Figure I-16) en milieu aquatique comme terrestre. Elles permettent la formation de complexes en présence de carbone, d'azote, d'oxygène mais aussi de soufre qui seront disponibles pour les microorganismes (Melton et al., 2014).

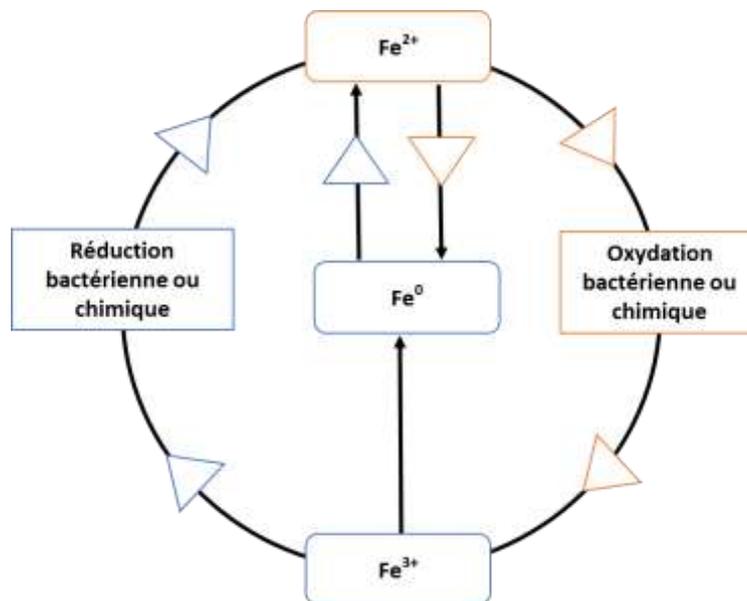


Figure I-14 Schéma du cycle du fer. Inspiré de Kappler et al., 2021.

I.2.4.2 Le cycle du soufre

Le soufre fait partie des éléments les plus abondants sur Terre. Il est présent sous différentes formes (solide, gazeuse, aqueuse, organique ou minérale). Dans le cycle du soufre, le soufre est présent à différents degrés d'oxydation. Il est majoritairement présent dans la pyrite

(FeS₂) au degré d'oxydation (d.o.) (-I) et dans le gypse (CaSO₄) au d.o. +VI dans les roches et les sédiments. Il est présent dans les ions sulfate au d.o. +VI dans l'eau de mer (Cote Coy, 2013; El Haji et al., 1998). De plus, il joue un rôle important dans les processus biologiques comme la synthèse des acides aminés. Le cycle du soufre fait intervenir de nombreux microorganismes qui en fonction des conditions anaérobies ou aérobies de leur zone de résidence participent à des réactions de réduction ou d'oxydation (Nguyen, 1977). La diversité métabolique et la cohabitation des divers microorganismes produisent une alternance d'oxydation et de réduction dans le cycle permettant un renouvellement des produits consommés (Marchal, 1999).

Le cycle du soufre se divise ainsi en deux parties (Wasmund et al., 2017) (Figure I-17) :

- Une partie aérobie avec l'oxydation de sulfures en soufre élémentaire (S⁰) réalisée par les bactéries chimiolithotrophes aérobies.
- Une partie anaérobie qui est uniquement microbienne et qui correspond à la réduction des sulfates par des microorganismes sulfato-réducteurs (MSR), la réduction du soufre et la décomposition des protéines soufrées. Les sulfates et autres composés soufrés - exceptés les sulfures - y sont utilisés en tant qu'accepteurs d'électrons : i) lors de la réduction des sulfates qui permet un apport d'ions sulfurés nécessaire à l'anabolisme (synthèse de métabolites essentiels) qualifiée de réduction dite « assimilatrice » (Moran & Durham, 2019) ou ii) ces mêmes composés soufrés sont réduits par les bactéries décomposant la matière organique parlant ainsi de respiration anaérobie qualifiée de réduction dite « dissimulatrice ».

En outre, ce cycle est étroitement lié à ceux du carbone et de l'azote. En effet, la réduction des sulfates correspondrait environ à 50% de la minéralisation du carbone organique dans les sédiments en milieu marin (Muyzer & Stams, 2008). Ces cycles biogéochimiques peuvent influencer des paramètres tels que la salinité, la disponibilité en nutriments (Damas, 1965) mais aussi la corrosion de l'acier.

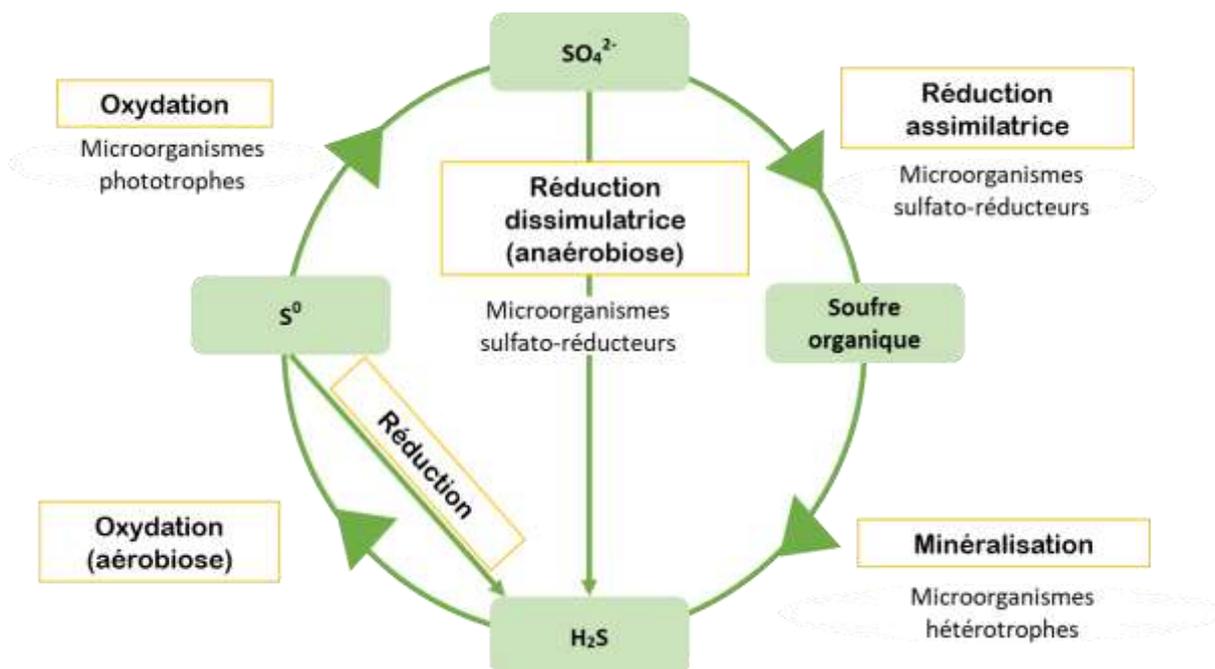


Figure I-15 Schéma du cycle du soufre. Inspiré de Wasmund et al., 2017 et Moran et Durham, 2019.

I.2.5 Les principaux acteurs de la CIM

Les microorganismes constituant les biofilms ont des métabolismes définis en fonction du type de respiration (aérobie ou anaérobie) et des accepteurs d'électrons (sulfates, ions ferreux) (Little & Lee, 2007). Les différents métabolismes sont recensés ci-dessous (Muyzer & Stams, 2008) :

- L'hétérotrophie (carbone organique utilisé comme source de carbone) ;
- L'autotrophie (CO_2 utilisé comme source de carbone) ;
- La phototrophie (lumière utilisée comme source d'énergie) ;
- La mixotrophie (source d'énergie issue de l'oxydation de composés inorganiques et parfois organiques, source de carbone issue d'un composé organique et parfois le CO_2) ;
- La chimiotrophie (oxydation de substrats minéraux).

Le métabolisme des bactéries présentes en surface d'un acier influence les propriétés et la dégradation des aciers. Les principaux types bactériens impliqués dans la biocorrosion sont les bactéries sulfato-réductrices, les bactéries sulfo-oxydantes, les bactéries ferro-oxydantes (Beech & Sunner, 2004; Dubiel et al., 2002; Usher, Kaksonen, & MacLeod, 2014). Ces bactéries appartiennent au règne *Bacteria* où les phyla des *Pseudomonadota* (anciennement dénommée *Proteobacteria*) et des *Thermodesulfobacteria* qui regroupent de nombreux

représentants. Ces phyla possèdent une grande diversité tant au point de vue morphologique que physiologique (Procópio, 2019) et se compose des classes *Alphaproteobacteria*, *Betaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria*, *Epsilonproteobacteria*, (Smith et al. 2019), *Desulfovibrionia*, *Desulfobulbia*.

I.2.5.1 Les microorganismes sulfato-réducteurs (MSR)

Les MSR (microorganismes sulfato-réducteurs), dont les BSR, sont des microorganismes anaérobies stricts. Dans le cas des BSR, plusieurs représentants appartiennent aux *Thermodesulfobacteria* dont les genres connus sont *Desulfovibrio* et *Desulfobulbacea*. Ces genres causent le plus de dommages sur les matériaux lors de phénomènes de biocorrosion (Duan et al., 2008; X. Li et al., 2017; Lien et al., 1998; Phan et al., 2019). Les BSR sont des bactéries hétérotrophes utilisant l'acétate, le CO₂ ou la matière organique comme source de carbone pour leur croissance.

Ce métabolisme est possible grâce à la réduction des sulfates qui correspond à une respiration dite « anaérobie » (Figure I-18).

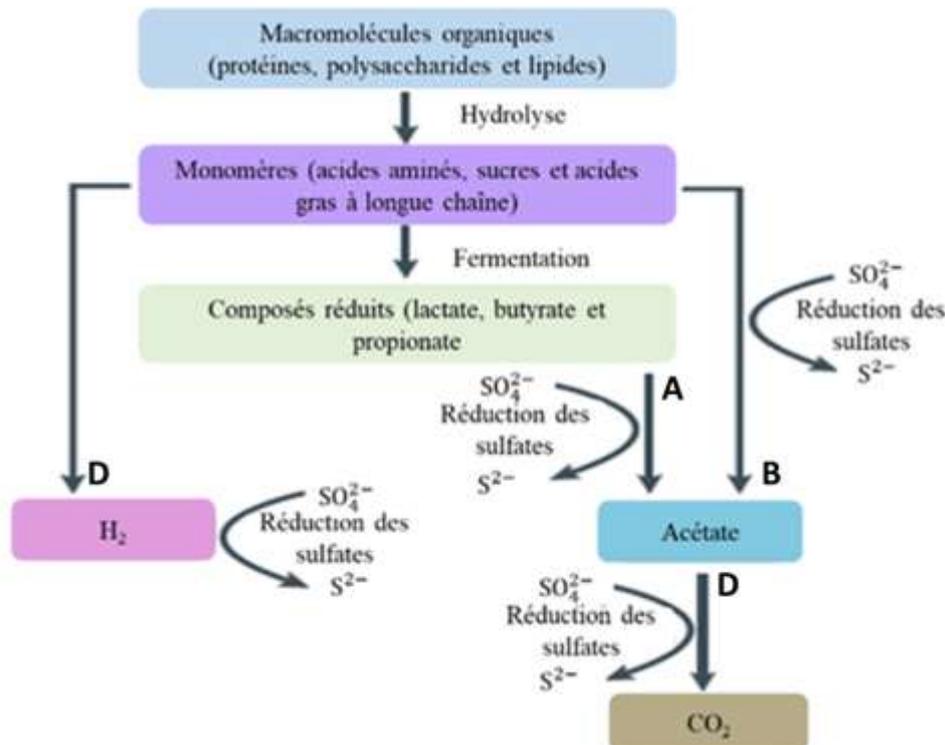


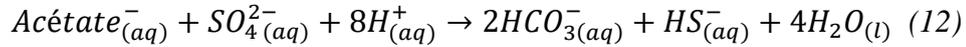
Figure I-16 Schéma montrant le métabolisme sulfato-réducteur en présence de sulfates. Adapté et modifié de Muyzer et Stams, 2008.

Ces bactéries réduisant les sulfates sont réparties en deux grands groupes (Marchal, 1999) :

- Groupe I : celles oxydant leur donneur d'électrons jusqu'à la formation d'acétate par exemple le lactate d'après l'équation 11 (Figure I-18A) :



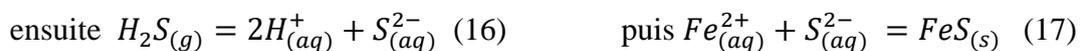
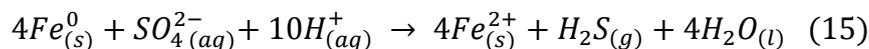
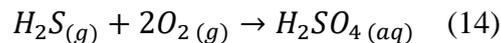
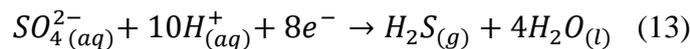
- Groupe II : Celles oxydant l'acétate et d'autres composés organiques (lactate, pyruvate, ...), les acides gras en CO₂ d'après l'équation bilan 12 pour l'acétate (Figure I-18B et Figure I-18D) :



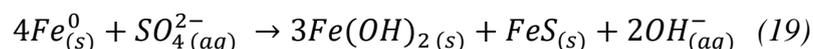
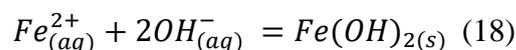
Toutefois, les genres *Desulfobacterium*, *Desulfococcus* du groupe II peuvent utiliser H₂ comme donneur d'électrons et le CO₂ comme source de carbone pour la réduction des sulfates (Figure I-18C). Certaines bactéries peuvent aussi utiliser d'autres donneurs d'électrons (e.g Fe⁰), et d'autres accepteurs d'électrons en absence de sulfates (e.g composés organiques par voie fermentative).

Dans le cas de phénomènes de corrosion, les BSR sont impliqués de deux manières différentes:

- (i) En anaérobiose, la réaction de réduction des sulfates par les BSR est possible sur des surfaces métalliques telles que le fer et d'autres alliages ferreux (Permech et al., 2021). En effet, ces matériaux peuvent fournir les électrons nécessaires aux réactions de réduction des sulfates pour la formation de H₂S (Telegdi et al., 2018) (équation 13) ou d'acide sulfurique (H₂SO₄) issu de l'oxydation du H₂S (Smith et al., 2019) (équation 14). Ces composés agressifs attaquant le métal permettent la formation de produits de corrosion caractéristiques du métabolisme sulfato-réducteur à la surface d'un acier : les sulfures de fer (FeS) (équations 15-17) (Bermont-Bouis et al., 2007; Enning & Garrelfs, 2014).



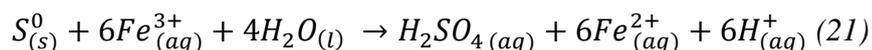
- (ii) En milieu basique aéré, les réactions suivantes ont lieu (équations 15, 16, 18 et 19) :



Ces réactions d'oxydo-réduction sont gouvernées par des enzymes telles les hydrogénases ou la (bi)sulfite réductase dissimilatrice (Pereira et al., 2007). Par ailleurs, les BSR interagissent avec d'autres bactéries, microorganismes et macroorganismes du milieu pour l'instauration de conditions favorables pour leur développement. Dans le biofilm, les BSR peuvent être associées à des bactéries thiosulfato-réductrices, des bactéries réduisant les nitrates, d'autres acétogènes ou des archées qui ont aussi un métabolisme sulfato-réduction. Ainsi, ces interactions leur permettent de coloniser et de se développer à la surface d'un métal qu'elles corrodent directement ou indirectement. A ce jour, les bactéries sulfato-réductrices sont les plus décrites dans la littérature au sujet de la biocorrosion.

I.2.5.2 Les bactéries sulfo-oxydantes (BSO)

Les bactéries sulfo-oxydantes (BSO) sont des bactéries chimiolithotrophes (en zone aérobie, saturé en oxygène) ou photosynthétiques (en zone anaérobie) (Langumier, 2011) oxydant les éléments soufrés comme le soufre élémentaire, l'hydrogène sulfuré, les thiosulfates et les sulfures. Les BSO photosynthétiques sont regroupées en deux ordres : les *Chlorobiales* (bactéries vertes) et les *Rhodospirillales* (bactéries pourpres). Parmi celles chimiolithotrophes, on peut citer en exemple les genres *Thiobacillus* et *Sulfolobus* (Brock & Gustafson, 1976). Le métabolisme sulfo-oxydant permet la production de sulfates (en présence de nitrates) (équation bilan 20) et d'acide sulfurique (équation bilan 21) :

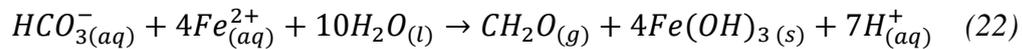


Du fait de la synthèse d'acide lors de ce processus, les BSO sont donc également des bactéries hétérotrophes (BPA : bactéries produisant de l'acide). A la surface d'un acier, cette production d'acide abaisse le pH du milieu environnant et augmente les taux de corrosion à l'interface biofilm-métal. Les BSO telles que *Thiobacillus thiooxidans* contribuent fortement aux phénomènes de corrosion par la production d'acide sulfurique (Little & Lee, 2007), elles facilitent l'établissement et la croissance des BSR en produisant des sulfates (Usher, Kaksonen, et MacLeod 2014).

I.2.5.3 Les bactéries ferro-oxydantes (BFO)

Les BFO (bactéries ferro-oxydantes) sont un groupe de bactéries connues dans la biocorrosion. Lors de phénomènes de corrosion, les BFO et BSR peuvent être présentes dans le même biofilm (Liu et al., 2015). Pour un pH neutre, la présence de BFO dans un biofilm est caractérisée par la formation d'hydroxydes ferreux (Starosvetsky et al., 2008). Elles

peuvent à la fois initier et favoriser les phénomènes de corrosion localisée. Leur métabolisme est basé sur l'oxydation du fer (Brock & Gustafson, 1976). Certaines sont dites chimiolithotrophes car l'oxydation des ions ferreux en ions ferrique apporte l'énergie nécessaire pour la fixation du CO₂, qui est leur source de carbone (*équation bilan 22*) (Emerson, 2018).



Tandis que pour les hétérotrophes, c'est la matière organique qui est leur source de carbone. Cette corrosion est liée à une acidification des zones sous les tubercules formés par les bactéries (petit monticule issu d'une accumulation de produits en surface de l'acier) lors de réaction entre les ions Cl⁻ et les ions Fe²⁺ d'après l'*équation 8* (cf. I.2.3) (Javaherdashti, 2008). Ces cratères formés sous les tubercules deviennent ainsi des régions anoxiques idéales pour les BSR.

I.2.5.4 Les Archées et autres microorganismes

Dans les biofilms naturels marins, il y a une grande diversité d'archées, de bactéries, de cyanobactéries et d'eucaryotes tels les crustacés, les microalgues, les champignons. Certaines archées ont un métabolisme similaire à celui des BSO. Alors que les microalgues (diatomées) et les champignons peuvent permettre la formation de niches anoxiques pour l'établissement des BSR (Enning et al., 2012).

I.2.6 Lutte antifouling

Le coût annuel estimé au niveau mondial pour lutter contre la corrosion, dont à peu près 20% est dû à des microorganismes, est d'environ 4000 milliards de dollars (X. Li et al., 2017; Ma et al., 2020). Cette dépense comprend aussi bien les frais liés aux dégâts causés par la corrosion (explosions de réservoirs pétroliers, fuite d'hydrocarbures en milieu naturel) que le coût des moyens de protection (Javasherdati, 2010). Les moyens utilisés pour la protection des métaux face aux salissures sont répartis en quatre catégories (Legrand, 1973) :

- Les moyens physiques correspondant à l'installation d'un système de filtration pour l'eau en amont d'un circuit d'alimentation pour empêcher l'arrivée des organismes colonisateurs ou le brossage mécanique des surfaces ;
- Les moyens thermiques consistant à un échauffement des eaux de fluides injectés dans les canalisations induisant la mort des organismes constituant le biofouling en fonction de leur tolérance à la température ;

- Les moyens chimiques résultant de l'utilisation de revêtements et/ou de peintures pouvant être toxiques pour l'environnement. L'efficacité des revêtements ou peintures antifouling dépend de 7 principaux critères (Chapman et al., 2014; Montemor, 2014; Wen, 2017): (i) constituer une barrière physique efficace, (ii) inhiber le processus de biocorrosion, (iii) libérer les molécules actives si cela s'avère nécessaire, (iv) être compatible avec la surface protégée (notamment adhérent), (v) être déposée à la surface du métal sous forme d'une couche de faible épaisseur, (vi) avoir une durée de vie de plus ou moins 4-5 ans et (vii) être économiquement viable (coût raisonnable);
- Les moyens électrochimiques avec l'utilisation de polarisation cathodique (passage d'un courant cathodique en surface du métal permettant un changement de ses propriétés en le forçant à ne pas s'oxyder).

Leur action permet d'empêcher et/ou de limiter l'encrassement des surfaces pouvant initier la corrosion de l'acier et allonger sa durée de vie en milieu marin.

Ces travaux de thèse sont pionniers et visent à déterminer les facteurs impliqués dans la corrosion des aciers en mer en présence de sargasses. Pour des études ultérieures, ces travaux permettront de choisir les caractéristiques les plus appropriées pour le développement d'un revêtement écoresponsable et/ou de solutions pour limiter la dégradation de l'acier.

Chapitre II : Matériels & Méthodes

La corrosion marine est un phénomène complexe qui nécessite une approche multifactorielle. Dans cette thèse, des approches (macroscopiques, structurales, microbiologiques et électrochimiques) complémentaires ont été menées afin d'étudier l'influence de la présence de radeaux de sargasses sur les paramètres physico-chimiques, sur les communautés bactériennes et, *in fine*, sur la dégradation de deux types d'acier sur trois sites différents. Les compositions chimiques et biologiques des eaux de mer ont été caractérisées et analysées afin de les corrélérer avec la présence de sargasses mais également aux différents degrés de corrosion enregistrés. Pour répondre au mieux aux problématiques et au caractère innovant du sujet de recherche, plusieurs campagnes expérimentales ont été réalisées.

II.1 Campagnes expérimentales

D'un point de vue méthodologique, une approche *in situ* sur 3 sites d'expositions (le Port du Marigot, Frégate Est 2 et Cosmy) a été menée. Elle a permis notamment de mesurer les dégradations subies par l'acier au carbone DC01 et par les aciers inoxydables 304L et 316L, d'identifier les communautés bactériennes et de caractériser les produits de corrosion formés. L'approche en laboratoire a permis de modéliser et de quantifier les cinétiques de corrosion des matériaux mais aussi d'isoler des souches bactériennes. Le choix des sites, la méthodologie et les techniques qui ont été utilisées seront présentés dans les parties suivantes. Les campagnes expérimentales correspondent à des expérimentations menées sur site et/ou en laboratoire à différentes périodes de l'année. Pendant ces campagnes, des échantillons de différentes nuances d'acier ont été placés en condition d'immersion dans de l'eau de mer ou milieu synthétique pendant des périodes plus ou moins longues. Sept campagnes ont été réalisées entre janvier 2021 et juin 2023 au cours de la saison sèche "Carême" et de la saison des pluies "Hivernage" (Figure II-1). Chacune des campagnes répondait à des objectifs précis qui sont décrits ci-après.

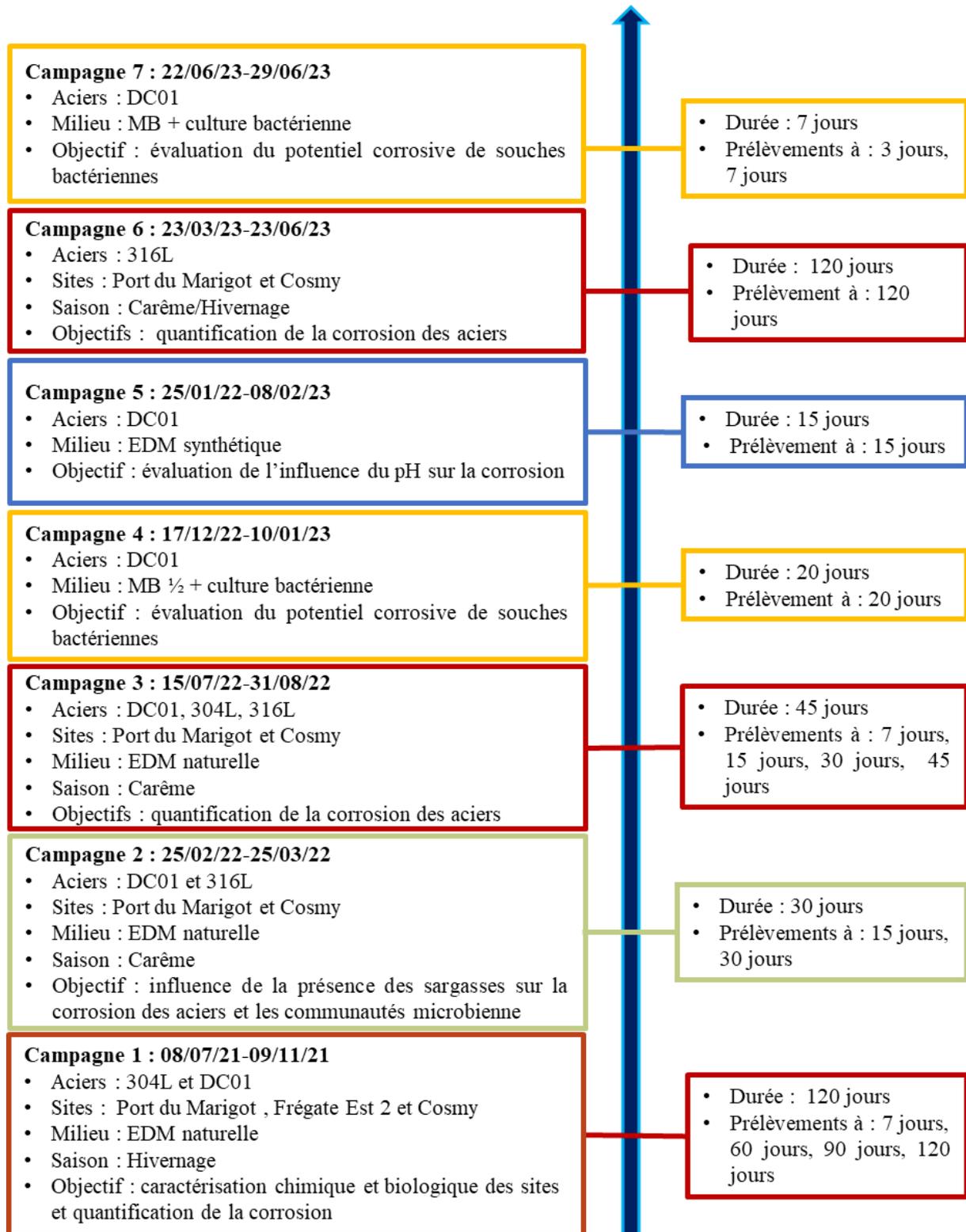


Figure II-1 Frise chronologique des différentes campagnes expérimentales réalisées. MB ½ : bouillon marin à 50%; MB: bouillon marin à 100%; EDM : eau de mer.

- **Campagne 1 : Choix, caractérisation des sites d'exposition et influence des sargasses échouées sur la corrosion des aciers DC01 et 304L lors de périodes d'immersion de 0 à 120 jours**

Les objectifs de la campagne 1 étaient :

- D'identifier les caractéristiques des trois sites d'exposition choisies (profondeur, présence des sargasses, état des sargasses, zones abritées ou pas) ;
- De caractériser chimiquement ces sites (mesures des paramètres physico-chimiques, dosages d'ions) ;
- De déterminer la composition des produits de corrosion formés en surface du DC01
- De quantifier la corrosion marine des aciers (produits de corrosion formés, analyse de surface, mise en place des protocoles électrochimiques) après 120 jours d'immersion en mer.
- D'identifier l'influence des sargasses sur la composition du biofilm microbien (estimation du biovolume sur 304L) ;
- De caractériser biologiquement ces sites (identification des communautés bactériennes présentes dans l'eau de mer, sur les coupons d'aciers et sur les sargasses, quantification de bactéries cultivables) ;

L'expérimentation a été faite exclusivement *in situ* sur les trois sites sélectionnés (Port du Marigot, Frégate Est 2 et Cosmy) qui seront présentés dans la partie suivante.

- **Campagne 2 : Influence des sargasses échouées et de leur communauté microbienne sur la corrosion d'aciers DC01 et 316L *in situ* et *in vitro* lors de périodes d'immersion de 0 à 30 jours**

Le but de cette campagne était :

- D'identifier l'influence des sargasses échouées et du biofilm sur la corrosion marine des aciers ;
- D'analyser les produits de corrosion (analyse de surfaces par diffraction des rayons X) ;
- De quantifier les vitesses de corrosion des matériaux (méthodes électrochimiques).

Des expériences ont été menées simultanément en milieu naturel sur deux des sites sélectionnés la campagne 1 (Le Port du Marigot et Cosmy) et en microcosmes en laboratoire sur une période d'immersion de 0 à 30 jours. Les deux sites d'étude ont été ceux présentant le plus grand contraste en termes de concentration de sargasses échouées. L'état des algues variait également (fraîches, décomposées).

- **Campagnes 3 et 6 : Comportements des aciers DC01, 304L, 316L en présence de radeaux de sargasses échoués**

Les différents matériaux immergés et les périodes d'immersion de 0 à 45 jours, avec des échantillonnages plus rapprochés (7 jours, 15 jours, 30 jours et 45 jours), ont rendu possible un suivi plus précis de l'évolution de la corrosion des aciers. Cette série d'expérimentation a permis d'apporter des résultats complémentaires concernant la compréhension et l'identification des phénomènes conduisant à la corrosion des métaux (analyse de surfaces par diffraction des rayons X et méthodes électrochimiques) sur les mêmes sites que la campagne 2.

La campagne 6 a permis de compléter la campagne 3 avec un temps d'immersion plus long pour le 316L. Ceci permettait ainsi d'avoir des éléments pour comparer le comportement des aciers inoxydables 304L et 316L sur les sites du Port du Marigot et de Cosmy.

- **Campagnes 4 et 7 : Evaluation de la corrosivité de souches bactériennes isolées à partir des biofilms sur coupons d'aciers après 90 jours d'immersion**

Ces campagnes avaient pour but :

- D'identifier les bactéries ayant un métabolisme sulfato-réducteur en utilisant des cultures en milieux Postgate E (semi-solide) et C (liquide) ;
- D'évaluer le potentiel corrosif de souches bactériennes en bouillon marin.

La campagne 4 correspondait à l'immersion en laboratoire de coupons d'acier DC01 sur une durée totale de 20 jours en présence de 4 souches bactériennes pures et d'un mélange de ces souches. Tandis que la campagne 7 a été faite ultérieurement avec 2 souches testées qui ont présenté un intérêt (présence d'un dépôt noir) lors de la campagne 4. Le temps d'exposition des coupons était de 0,3 et 7 jours.

- **Campagne 5 : Effet de la variation du pH sur la corrosion de l'acier DC01**

Ce test réalisé en microcosmes avec de l'eau de mer synthétique en laboratoire avait pour objectif d'évaluer l'influence des variations de pH (pH 6, 7 et 8) sur la corrosion du DC01 en milieu synthétique (méthodes électrochimiques). L'hypothèse principale était qu'un pH à 6 (pH plus faible enregistré sur un site en présence de sargasses en décomposition) accentuerait le phénomène de corrosion en milieu salin à l'inverse d'un pH à 7 ou à 8 (pH proche de l'eau de mer).

II.2 Sites d'exposition

II.2.1 Critères de sélection

Les sites d'exposition ont été choisis sur la base de 5 critères :

- La localisation sur la Côte Atlantique (côte la plus impactée par les échouements de sargasses) ;
- Les risques d'échouements de radeaux de sargasses (fournies par les bulletins de prévision de la DEAL Martinique) et donc l'exposition des sites ;
- La disponibilité des valeurs de concentrations en H₂S mesurées grâce au réseau de capteurs de type Cairpol géré par l'association Madinair (partenaire du projet CORSAiR) ;
- La liste des zones impactées recensées par la CTM (Collectivité Territoriale de la Martinique) ;
- L'accessibilité aux zones.

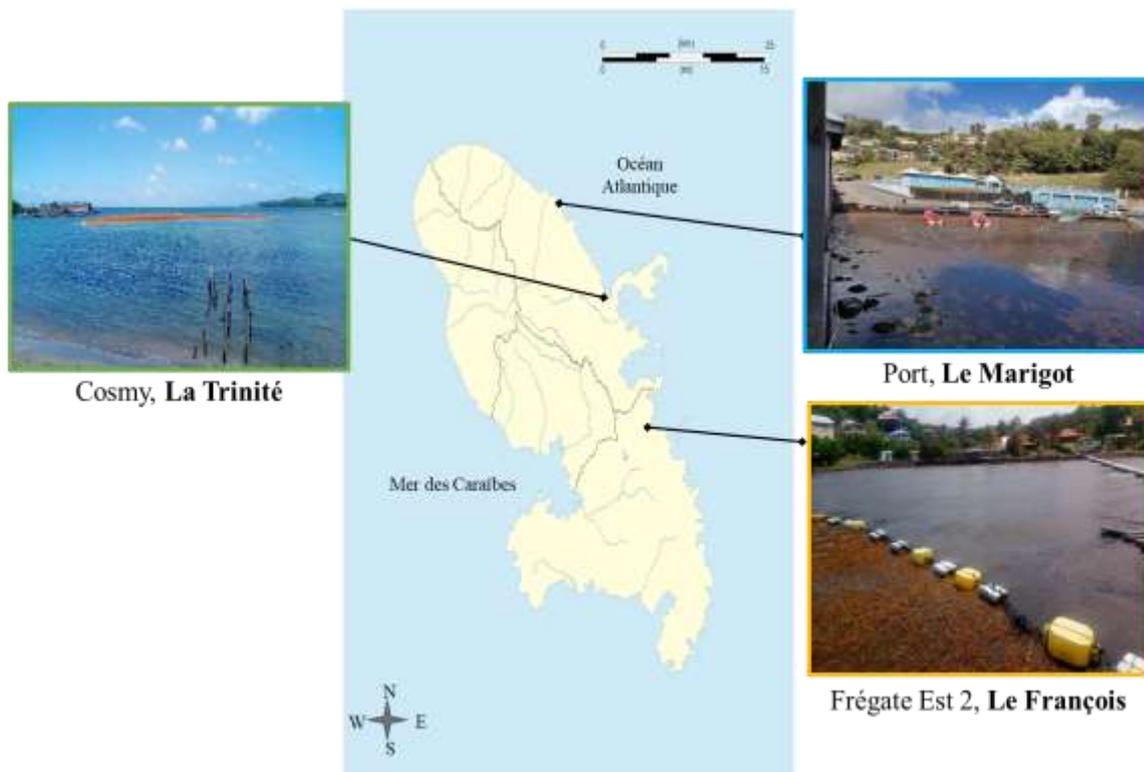


Figure II-2 Carte de la Martinique avec les positions des sites sélectionnés. Carte modifiée d'Eric Gaba.

Ainsi, les trois sites retenus pour l'étude ont été (Figure II-2) :

- Le port de pêche de la ville du Marigot (PM) (14°49'27.0"N 61°01'54.6"W) ;
- La plage de Frégate Est 2 située dans la ville du François (FE2) (14°36'30.3"N 60°52'29.3"W) ;
- La baie de Cosmy de la ville de Trinité (Co) (14°45'10.1"N, 60°58'03.3"W).

II.2.1.1 Présentation des sites d'exposition

a. Port de pêche du Marigot (PM)

Le port du Marigot (PM) est une infrastructure maritime pour l'amarrage des bateaux de pêche (Figure II-3).



Figure II-3 Photographie du Port du Marigot en présence de sargasses échouées (gauche) et patch de sargasses en décomposition (droite). A : ponton d'amarrage, B : digue, C : zone de fixation des échantillons, D : sargasses échouées, E : patch de sargasses en décomposition et F : dispositif d'exposition des coupons d'aciers fixé au ponton.

Sur ce site, le ponton en bois est soutenu par des plots de béton protégés par un revêtement polymère. Il est caractérisé par la présence d'une digue de rochers servant à protéger le ponton lors de forts épisodes de houle. Or, ce couloir artificiellement formé concentre les sargasses qui sont piégées au niveau des quais d'amarrage des bateaux de pêche. De ce fait, la densité en sargasses entre le ponton et la digue est très importante. Cette rétention d'algues engendre la présence de sargasses dans des états de décomposition différents, dans une colonne d'eau de faible profondeur (0,65 m au niveau de la zone d'expérimentation). Des patches d'algues en putréfaction avancée sont donc fréquemment visibles sur ce site.

Concernant cette zone, les concentrations en H_2S n'ont pourtant pas été un bon indicateur de la présence des sargasses car l'emplacement du capteur en hauteur par rapport à la zone de pêche a montré des concentrations relativement faibles (<5 ppm). De ce fait, malgré des signes forts de présence du gaz sur le site (forte odeur, matériaux métalliques corrodés, témoignages des pêcheurs et mesures ponctuelles avec un capteur portable), aucune concentration en H_2S supérieure à 5 ppm n'a pourtant été relevée.

b. La plage de Frégate Est 2 (FE2)

La plage de Frégate Est 2 (FE2) fait frontière entre une petite anse du François et les maisons d'un quartier résidentiel (Figure II-4). Cette anse permet l'accumulation de radeaux d'algues sargasses. Les habitants du quartier, incommodés par ces algues, ont installé un barrage flottant afin d'éviter l'échouement des algues sur la plage. Néanmoins, en période d'échouements massifs de sargasses et au regard de ses dimensions, il a cédé plusieurs fois sous la pression des algues, les laissant alors passer.



Figure II-4 Photographies de Frégate Est 2 en absence (gauche) et en présence de sargasses (droite). A : ponton, B : zone de fixation des échantillons, C : barrage flottant, D : sargasses, E : zone où est positionné le capteur d'hydrogène sulfuré (H₂S) et F : plage.

Le capteur du réseau de détecteur, situé sur la propriété d'un habitant du quartier face à la plage a permis le suivi des concentrations en H₂S par Madinair. Sur ce site, des pics ≥ 5 ppm d'H₂S ont été enregistrés pendant plusieurs jours consécutifs. Ces pics sont essentiellement liés à la présence d'algues en décomposition sur et proche de la plage.

Ce site a été notamment sélectionné car les algues, retenues par le barrage flottant de type filet, n'étant pas ou peu dégradées et localisées dans une colonne d'eau profonde (>1m), constituaient une zone d'étude d'intérêt pour évaluer l'influence de l'état des algues sur le matériau. En effet, malgré une grande densité d'algues, équivalente à celle du site PM, leurs caractéristiques étaient différentes : elles n'étaient pas ou peu dégradées dans la zone d'exposition des échantillons d'aciers.

c. Baie de Cosmy (Co)

Cosmy (Co) (Figure II-5) est un quartier littoral avec un port de pêche. Un barrage flottant est présent à environ 120 m des échantillons. A saturation du barrage, le port est complètement envahi de sargasses tandis que la zone où les échantillons sont disposés ne l'est que de manière occasionnelle. Après échouement de radeaux de sargasses, l'eau de cette zone se colore en

marron mettant en évidence la présence de lixiviat issu de la décomposition des algues (Figure II-5E).

La présence occasionnelle d'algues échouées dans cette zone pourrait être liée à la courantologie de cette zone qui réduirait les possibilités d'accumulation. Les algues sont redirigées vers le port et le barrage.

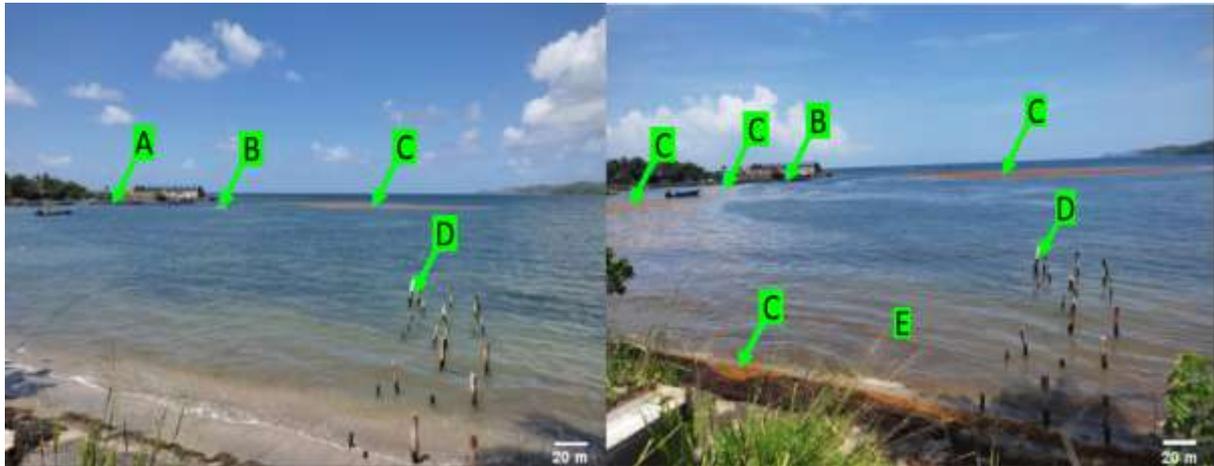


Figure II-5 Photographies de la Baie de Cosmy en absence de sargasses (gauche) et après échouement (présence de lixiviats de sargasses) (droite) (La Trinité, Martinique). A : port de pêche, B : barrage flottant, C : sargasses, D : zone de fixation des échantillons

La recirculation des sargasses échouées ne peut être confirmée par manque de données sécurisées sur la courantologie côtière. En général, les sargasses susceptibles d'entrer en contact avec les coupons d'acier exposés sont fraîches et isolées d'un amas. La zone d'exposition avait une profondeur de 0,55 m.

Les trois sites ont en commun une morphologie de la côte en forme de baie abritée (non exposée à la houle) favorable au piégeage des radeaux échoués.

II.2.1.2 Surface occupée par les sargasses

L'estimation de la surface couverte par les sargasses est basée uniquement sur les sargasses visibles en surface ou proches de celle-ci en prenant en considération une surface carrée d'1 m² pour les trois sites sélectionnés. Cette estimation a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ 1.53t (Ferreira & Rasband, 2012) après application d'un filtre noir (zone où les sargasses ne sont pas visibles) et blanc (zones avec sargasses) (Figure II-6). Cela correspond à une observation ponctuelle en novembre 2021.

Les conditions de circulation de l'eau au niveau de la zone d'amarrage des bateaux de pêche au Port du Marigot (PM) permettent l'entrée des radeaux d'algues et favorisent leur rétention. De ce fait, leur présence est quasiment continue de mars à septembre. Cette accumulation continue et importante de sargasses semble corrélée avec une dégradation rapide

de ces algues. Le recouvrement de la surface par les radeaux de sargasses fraîches était estimé à 61% le 8 juillet 2021.

La zone de rétention des Sargasses post-barrage du lieu-dit Frégate Est 2 (FE2) est située à environ 65 m du littoral. Des accumulations de sargasses continues et importantes ont lieu de manière récurrente. Ce site n'a été étudié que lors des premiers mois de cette thèse car son accès a été rendu difficile à cause de l'effondrement du ponton. L'estimation de la couverture surfacique par les sargasses était de 71% le 9 novembre 2021. Néanmoins, elles formaient une masse compacte dont l'épaisseur n'a pu être déterminée.

Dans la baie de Cosmy (Co), il a été observé une accumulation faible et discontinue de sargasses échouées en bon état général. Cependant, le recouvrement n'a pas pu être estimé car les reflets de lumière à la surface de l'eau ne permettaient pas un traitement pertinent de l'image.

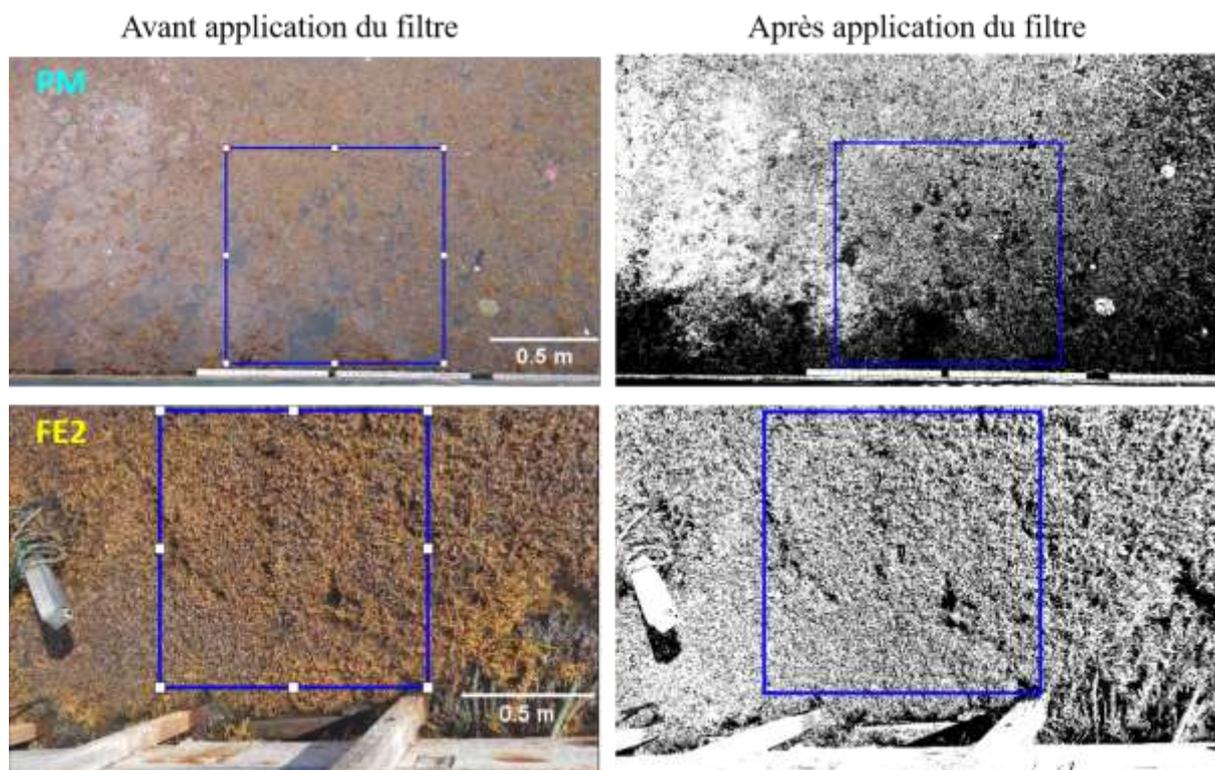


Figure II-6 Estimation de la couverture par les sargasses pour 1m² d'eau de surface (carré bleu) avant et après traitement d'image avec le logiciel ImageJ au Port du Marigot (PM) et à Frégate Est 2 (FE2).

II.3 Mise en place des dispositifs et prélèvements des coupons d'aciers

II.3.1 Composition des aciers utilisés

Pour les expérimentations, trois aciers ont été sélectionnés : un acier carbone DC01 et deux aciers inoxydables 316L et 304L. Leurs compositions respectives sont indiquées dans le tableau ci-dessous (Tableau II-1). Comme énoncé dans la partie précédente (*cf.* I.2.1.2), les aciers inoxydables 304L et 316L servent souvent de matériaux de structure d'ouvrages

maritimes grâce à leur meilleure résistance à la corrosion (Phull, 2010). L'acier carbone DC01 est, quant à lui, préférentiellement utilisé pour la réalisation de soudures et dans la tuyauterie (Dwivedi et al., 2017).

Tableau II-1 Compositions de l'acier carbone DC01 et des aciers inoxydables 304L (fournisseur : SMGM) et 316L (fournisseur : Top Martinique).

Composition Acier	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	N (%)	Cr (%)	Ni (%)	Ti (%)	Mo (%)	Fe (%)
DC01	0,12		0,60	0,05	0,05				0,01		Cpl.
304L	0,02	0,37	1,44	0,03	0,003	0,04	18,0	8,05			Cpl.
316L	0,03	0,02	2,00	0,05	0,02	0,10	18,5	13,0		2,50	Cpl.

Ainsi, les comportements du 304L et du 316L ont été comparés à celui de l'acier DC01. Face aux phénomènes de corrosion, l'acier carbone, de par sa composition et ses propriétés de surface, se comporte différemment de l'acier inoxydable, notamment en présence de gaz corrosifs comme l'hydrogène sulfuré (H₂S).

II.3.2 Caractéristiques et préparation des échantillons d'acier

Des plaques des différentes nuances d'acier ont été découpées afin d'obtenir des coupons de 40 x 25 mm avec une épaisseur de 1 mm. Les dimensions ont été choisies de manière à ce que les plaques subissent le minimum de manipulations lors du transport et des analyses à l'issue des temps d'immersion. Après la découpe, les coupons ont été percés d'un trou de 3 mm de diamètre à chaque extrémité. Le polissage des coupons a été réalisé avec du papier abrasif SIC à granulométrie 80 (DC01 uniquement), 300, 500, 800, 1200 et 2000 sur une polisseuse manuelle Labosystem Struers®. Ce procédé a permis d'homogénéiser l'état de surface des aciers limitant la présence de points d'accroche préférentiels pour les microorganismes (Vastra, 2015). Ensuite, les échantillons (coupons) de 304L et 316L ont été nettoyés selon le protocole standard suivant (Trigodet, 2015).

- Dépôt des aciers dans un bécher 250 mL contenant 150 mL d'une solution à 20% d'acide nitrique.
- Nettoyage au bain à ultrasons à une fréquence de 37 kHz, à température ambiante pendant 20 min.

- Rinçage à trois reprises dans de l'eau distillée.
- Rinçage à l'alcool 95° et séchage dans du papier absorbant.

Le DC01 a été dégraissé à l'alcool 95° selon le protocole ASTM G1-90 (1990) e1 (G01 Committee, 1999). Puis, les coupons de DC01, 304L, et 316L ont été séchés, pesés (uniquement pour le DC01), numérotés et enveloppés dans du papier absorbant en attente du montage sur le dispositif d'exposition.

II.3.2.1 Dispositif expérimental *in situ*

Lors des campagnes expérimentales et pour chaque temps d'immersion, un jeu de 2, 3 ou 4 coupons de chaque matériau a été installé sur le terrain ; le nombre de coupons étant lié au besoin en terme d'analyses.

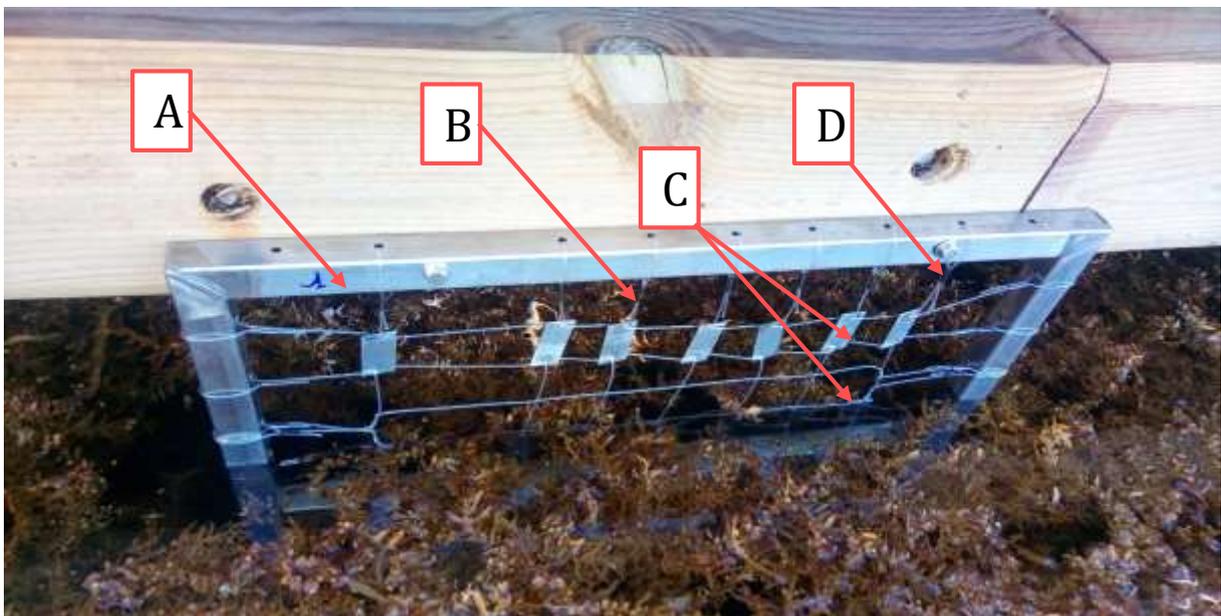


Figure II-7 Photographie d'un cadre immergé au Port du Marigot. A : cadre en acier inoxydable 316L, B : fil nylon de 0,2 mm de diamètre, C : coupon d'acier, D : sleeve double en acier inoxydable.

Afin de tenir en place sur le terrain, les coupons ont été attachés par du fil de nylon (0,2 mm de diamètre) à un cadre métallique conçu pour l'occasion (Figure II-7). Le maillage a été réalisé afin d'éviter que les coupons ne se touchent. La structure du cadre est un rectangle en acier inoxydable de dimensions 610 mm x 310 mm. Il a été fixé à l'aide de clous ou de boulons sur les structures de type ponton et plots en bois disponibles sur les sites d'étude. De plus, ces cadres sont retenus, en cas de défection des clous, par des fils de cuivre gainés souples. Deux profondeurs ont été sélectionnées pour la campagne 1 : à l'interface air-eau (zone de marnage) souvent soumise à un phénomène de corrosion accélérée (Smith et al., 2019) et en constante immersion en dessous de la limite des basses mers (positionné à environ 20 cm du fond). Ce

positionnement avait pour but d'évaluer le comportement des échantillons en fonction de leur positionnement. Puis, pour les autres campagnes, c'est la position à l'interface air-eau qui a été privilégiée au regard de la dégradation des coupons qui sera abordée dans le chapitre suivant.

II.3.2.2 Dispositifs expérimentaux en laboratoire

L'influence des sargasses sur la corrosion des aciers a été évaluée en essayant de recréer les conditions du milieu naturel (port du Marigot et baie de Cosmy) en laboratoire. Les suivis de température, de pH, de potentiel rédox et conductivité ont été réalisés tout au long de l'expérimentation. Les microcosmes qui ont été utilisés sont des bocaux de 1,5L autoclavés contenant 1 L d'eau de mer. Pour chaque site, un bocal contenant un duplicat de coupons retenu à l'aide d'un fil nylon stérile attaché au couvercle (passage dans l'éthanol à 95°) et munis d'un bullage d'air continu (Figure II-8) a été systématiquement réalisé.



Figure II-8 Microcosmes réalisés en laboratoire avec les eaux des sites du Port du Marigot et de Cosmy en condition stérile (eau de mer autoclavée), en condition non stérile (eau de mer filtrée) et en condition sargasses (eau de mer filtrée + sargasses). A : tuyau pour aération, B : filtre seringue à 0,2µm, C : coupon d'acier et D : sargasses.

Pour limiter le risque de contamination, les tuyaux utilisés ont subi un lavage dans de l'eau de javel à 5% suivi d'un rinçage à l'eau distillée stérile puis ils ont été séchés avec du papier absorbant. De plus, un filtre seringue de 0,2 µm a été fixé sur les tuyaux permettant l'oxygénation. Les quatre conditions qui ont été considérées :

- Condition stérile : eau de mer de chaque site filtrée à 20µm et autoclavée en même temps que le bocal ;
- Condition non stérile : eau de mer (de chaque site) filtrée à 20 µm (les éléments grossiers sont éliminés) ;
- Condition « sargasses » : une poignée de sargasses non lavées a été ajoutée à l'eau de mer filtrée à 20 µm ;
- Condition terrain : des échantillons ont été exposés sur le terrain en simultanée.

Pour les trois conditions en laboratoire, les coupons d'aciers et le fil nylon ont été stérilisés par trempage dans de l'éthanol 95° puis séchage sous PSM (Poste de Sécurité Microbiologique). Les microcosmes en condition stériles ont été entièrement préparés sous PSM. Tandis que ceux en conditions non stériles et « sargasses », seul le coupon stérile a été positionné dans le microcosme. L'expérimentation a duré 30 jours avec deux échantillonnages (15 jours et 30 jours) ; l'eau de mer a été renouvelée à 15 jours. Les coupons exposés en laboratoire en conditions stérile, non stérile et sargasses ont été comparés à ceux immergés sur le terrain. Des analyses électrochimiques, de surface et une estimation du biovolume ont été réalisées selon les techniques qui seront décrites ultérieurement.

II.3.3 Échantillonnage des coupons d'aciers et de sargasses

II.3.3.1 Prélèvement des coupons d'aciers DC01 et 304L

Les coupons ont été prélevés afin d'effectuer :

- Les différentes observations micro- et macroscopiques ;
- Les analyses structurales, de surface et électrochimiques ;
- L'isolement et la culture bactérienne.

Les jeux de coupons ont été récupérés après un temps d'immersion déterminé à l'avance compris entre 0 et 120 jours selon les campagnes expérimentales et selon le nombre de prélèvements prévus (cf II.1). Une fois récupérés, les coupons ont été immédiatement placés dans un pot de prélèvement stérile rempli avec l'eau du site au moment de la récupération (cas des coupons destinés aux analyses électrochimiques et biologiques). Une fois au laboratoire, l'eau de mer des coupons destinés aux analyses de surface (Microscopie Électronique à balayage (MEB) et Microscopie Confocale à Balayage Laser (MCBL) a été remplacée par une solution de formaldéhyde tamponnée à 4% (réalisée 48h à l'avance avec l'eau de mer filtrée de chaque site) : ceci a permis la fixation des éléments biologiques en surface des coupons. Le numéro de l'échantillon, le site, la date, la profondeur et le type d'acier ont été inscrits sur le flacon pour une meilleure organisation. Les coupons d'acier en solution de formaldéhyde sont restés en contact avec la solution pendant 1h puis ont été rincés dans 3 bains de tampon phosphate. Ils ont ensuite séché à l'air libre pendant une nuit à température ambiante. Ceux-ci ont été envoyés à deux partenaires du projet CORSAiR :

- Le LBCM (Laboratoire de Biotechnologie et de Chimie Marines, Lorient) pour la caractérisation du biofilm présent à la surface des coupons métalliques par microscopie confocale à balayage laser et pour déterminer la répartition des éléments chimiques dans la couche de produits de corrosion par MEB ;

- Le Lab-STICC (Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Information, de la Communication et de la Connaissance) pour l'identification des produits de corrosion par diffraction des rayons X et une observation de la surface au MEB.

II.3.3.2 Prélèvement de sargasses

Des sargasses ont été prélevées sur chaque site d'exposition et placées dans des sacs de congélation propres de 1 L. Le surplus d'eau de mer a été éliminé et les algues ont été transportées dans une boîte hermétique jusqu'au laboratoire. Puis, après rinçage à l'eau distillée, les algues ont été triées par espèce et morphotype ; une partie a été étalée pour un séchage au soleil (Milledge et Harvey 2016). Ces algues séchées ont été envoyées sous vide au Laboratoire des sciences de l'environnement MARin (LEMAR), partenaire du projet situé à Brest afin d'identifier les molécules ayant potentiellement des propriétés antifouling. Une autre partie a été utilisée pour la réalisation d'un alguier avec les différentes espèces retrouvées dans les radeaux de sargasses échouées (pour la plage de Frégate Est 2 et le Port du Marigot). Pour finir, une petite quantité d'algues a été utilisée pour l'extraction d'ADN et pour l'isolement des communautés bactériennes de sargasses de chaque site.

II.4 Caractérisation chimique des sites d'exposition

II.4.1 Paramètres physico-chimiques

La température, la salinité, la conductivité, le pH, la teneur en oxygène dissous (OD) et le potentiel redox ont été mesurés à l'aide d'une sonde multiparamétrique Hi 98194 pH/EC/DO Hanna Instruments® sur chacun des trois sites. L'appareil a été calibré avant chaque déplacement sur le terrain en respectant les consignes du constructeur. Les mesures ont été réalisées 3 fois sur chaque site pour chaque visite. Les valeurs précisées dans ce manuscrit sont des moyennes calculées à partir de ces 3 mesures.

II.4.1.1 Dosages des ions

a. Les ions chlorure

Le dosage des ions chlorure a été réalisé par titrage colorimétrique selon la méthode de Mohr (Guernet et al., 2000). Le principe consiste à déterminer la concentration d'ions chlorure dans l'échantillon d'eau de mer. Le protocole réalisé a été adapté aux échantillons d'eau de mer prélevés après différents tests. L'eau de mer a été titrée par une solution de nitrate d'argent ($\text{AgNO}_{3(s)}$) à 0,1 mol/L après ajout de quelques gouttes d'une solution de chromate de potassium ($\text{K}_2\text{CrO}_{4(s)}$) à 0,05 mol/L. Lors du titrage, un précipité blanc se forme ($\text{AgCl}_{(s)}$) ;

précédant l'équivalence qui se traduit, elle, par une coloration orange de la solution titrée (apparition du précipité $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$). La concentration en chlorures $[\text{Cl}^-]$ a été calculée à partir du volume à l'équivalence.

b. Les ions sulfate

Le dosage des ions sulfate a été réalisé par titrage conductimétrique avec une solution de chlorure de baryum à 0,05 mol/L. Le chlorure de baryum réagissant avec les ions sulfate a permis la formation de BaSO_4 selon l'équation 23 :



L'obtention du volume à l'équivalence a permis de déterminer la concentration en ions sulfate notée $[\text{SO}_4^{2-}]$.

c. Les ions nitrate

Le dosage des ions nitrate a été réalisé par titrage colorimétrique en plusieurs étapes successives (Guernet et al., 2000) :

- Traçage d'une courbe d'étalonnage avec des concentrations connues de nitrates (0 mg/L, 2,5 mg/L, 5 mg/L, 7,5 mg/L et 15 mg/L). Les concentrations usuelles enregistrées par l'Office De l'Eau (ODE) sont comprises entre 0,15 mg/L et 6 mg/L dans les eaux de mer en Martinique.
- Préparation d'un mélange de 10 mL d'eau de mer dans un bécher avec ajout de 1 mL de salicylate de sodium à 0,5%.
- Évaporation à sec du mélange au micro-ondes sans calciner le dépôt formé.
- Refroidissement puis ajout de 2 mL d'acide sulfurique à 96% sous hotte à flux laminaire pour reprendre le culot.
- Attente de 10 min en agitant le bécher.
- Ajout de 15 mL d'eau distillée délicatement sous hotte pour éviter tous risques de projection.
- Ajout de 15 mL de solution de tartrate double de potassium dans la soude pour obtenir une coloration jaune fonction de la quantité de nitrates présents.
- Refroidissement du mélange.

- Mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 415 nm au spectromètre dans des cuves en quartz.

Le spectromètre a été calibré en remplaçant l'eau de mer par de l'eau distillée afin de réaliser le blanc. Ce dosage est rendu nécessaire car les nutriments inorganiques (dont les nitrates) peuvent entrer significativement en jeu lors des processus de biocorrosion (James et Hattingh 2015).

II.4.2 Influence des variations de pH sur la corrosion de l'acier DC01

Dans cette expérience, les pH ont été choisis au regard des mesures relevées sur les différents sites d'exposition : 6 pour la valeur minimale, 7 pour la valeur moyenne et 8 pour la valeur maximale. Le DC01 est un acier usuel qui a été choisi en raison de sa faible résistance à la corrosion conduisant à une évolution (dégradation) rapide et permettant ainsi d'avoir des résultats à court terme. L'évaluation de l'influence du pH a été effectuée sur une période de 15 jours. Les coupons de DC01 ont été immergés dans une eau de mer synthétique (à 27°C, 48 mS/cm) de pH 6, pH 7 et pH 8. Cette expérience aura permis de s'affranchir de la présence des microorganismes pour observer l'effet du pH sur l'acier carbone (Tang et al., 2015). L'eau de mer synthétique a été réalisée selon le protocole proposé par la Station de Roscoff dont la composition est rappelée dans le Tableau II-2. Les microcosmes ont été réalisés dans des bocaux de 1,5L avec 1L d'eau de mer synthétique tamponnée à pH 6, pH 7 ou pH 8 et autoclavés à 120°C pendant 2h. A l'issue de la période d'exposition, des photos de la surface des échantillons ont été prises et des tests électrochimiques ont été réalisés. Les résultats sont présentés sous forme de macrographies, de diagrammes de Nyquist, de Bode et de courbes de polarisation associées.

Tableau II-2 Composition d'une eau de mer synthétique proposée par la Station de Roscoff.

Réactifs	Concentration finale	Masse à peser pour 1L (g)
NaCl	450 mM	26,29
KCl	10 mM	0,74
CaCl ₂ (ou CaCl ₂ ·2H ₂ O)	9 mM	0,99 (1,32)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	30 mM	6,09
MgSO ₄ ·7H ₂ O	16 mM	3,94

II.5 Evaluation et quantification de la corrosion

L'étude de la corrosion a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques complémentaires dont les principes et méthodes sont développés dans cette partie. D'une part, une observation

de la surface a permis d'identifier le type de corrosion (généralisée ou localisée), les produits de corrosion et leur composition (coloration, éléments chimiques). L'analyse de la surface a également pu donner des informations sur l'organisation et la composition des communautés microbiennes à la surface des matériaux. D'autre part, les méthodes électrochimiques ont quant à elles permis de traduire les évolutions de la surface au cours du temps et de modéliser les phénomènes de corrosion.

II.5.1.1 Analyses de surface

a. Macrophotographies

A l'issue de chaque temps d'immersion, les échantillons ont été pris en photo à l'aide d'un téléphone avec un capteur photo de 48 mégapixels dans une boîte de Petri propre disposée sur une feuille quadrillée avec un grossissement $\times 1$ et $\times 2$. Cette méthode a permis d'évaluer l'aspect macroscopique de la surface du coupon métallique exposé (homogénéité de la surface, présence et organisation des produits de corrosion, couleur des produits de corrosion, présence d'un biofilm, niveau de dégradation) et d'identifier à l'œil nu les différents éléments et leur adhérence. Cette première observation était importante pour une description et une comparaison des aspects morphologiques au cours du temps des coupons en fonction des nuances d'aciers et des sites d'immersion.

b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope à balayage électronique (MEB) permet d'obtenir l'image de la surface d'un échantillon en haute résolution. Cette image est obtenue par l'application d'un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons sur la surface de l'échantillon (Cavodeau, 2015) (Figure II-9). Des lentilles électromagnétiques vont diriger ce flux vers un point de la surface. L'interaction entre les électrons et l'échantillon entraîne alors la formation d'électrons ayant une énergie plus faible qui sont dits secondaires (Figure II-10). Ces électrons sont ensuite accélérés dans le champ de potentiel et captés par un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. Ainsi, les échantillons sont observés en haute résolution. Ces observations ont été faites en utilisant un MEB S800, Hitachi pour des échantillons de 316L par temps d'immersion de la campagne 2. L'analyse des échantillons a été réalisée par le Centre Commun de Caractérisation des Matériaux des Antilles et de la Guyane (C3MAG) uniquement pour le 304L due à la fragilité des couches de produits de corrosion formées en surface du DC01

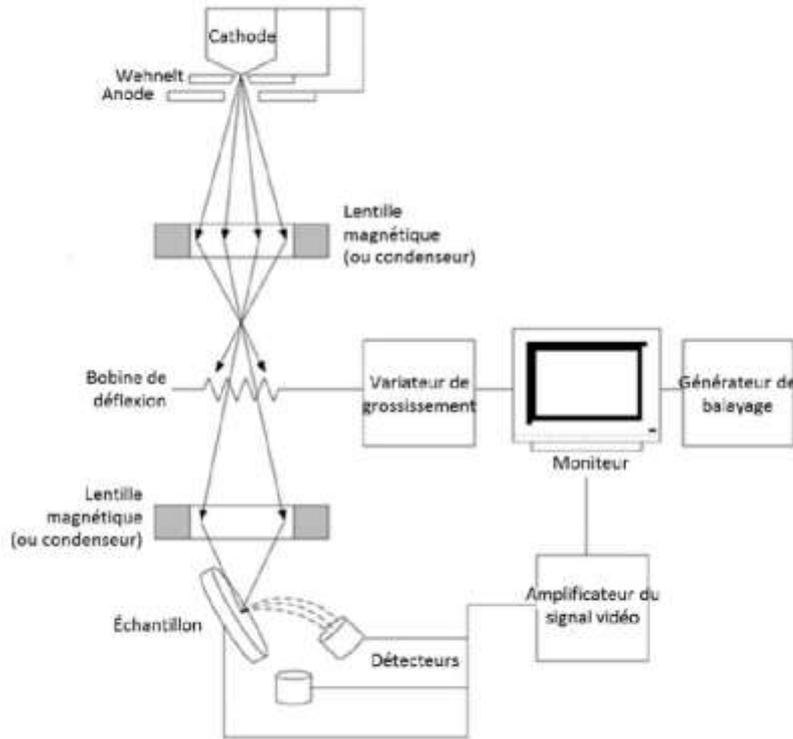


Figure II-9 Schéma du principe de la microscopie électronique à balayage (Cavodeau, 2015).

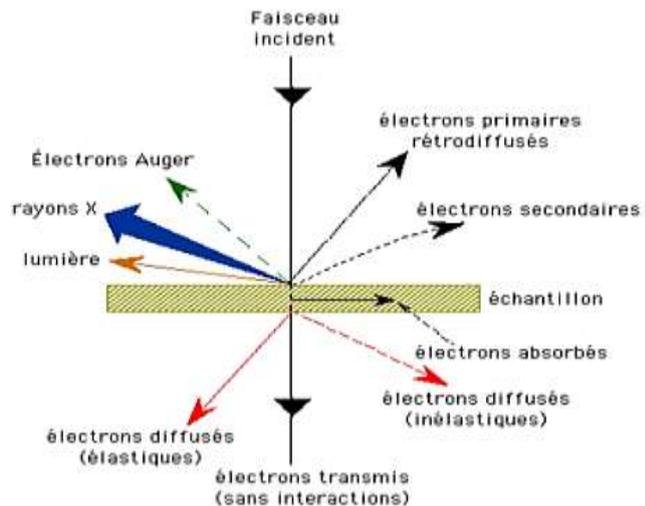


Figure II-10 Schéma montrant les principales particules émises par la matière suite à l'interaction avec un faisceau incident d'électrons primaires. Site : Moyens-microscopie-principes-meb | Laboratoire MSSMAT, s.d.).

c. Observations de coupes transversales de coupons de DC01.

Cette technique, réalisée par le Laboratoire de Biotechnologies et Chimie Marines (LBCM), a permis l'analyse de l'évolution de la corrosion en observant la tranche de coupons d'acier DC01 à l'aide d'un MEB. Les coupons ont été coupés en deux dans le sens de la largeur puis inclus dans une résine électro-conductrice polymérisant à température ambiante (Conductive acrylic kit 00041600 – PRESI) (Figure II-11).

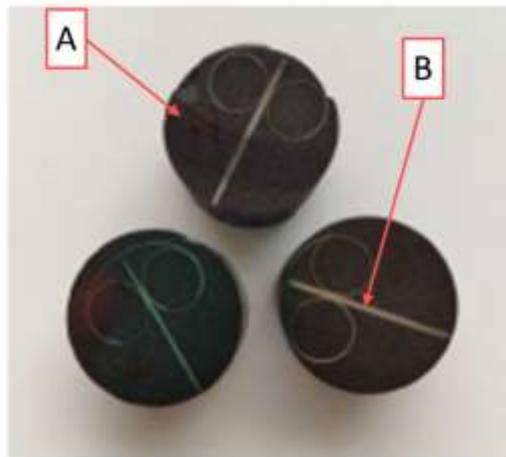


Figure II-10 Photographie des plots de résine contenant les demi-coupons d'acier DC01 obtenus après polissage. A : plot de résine et B : coupon.

La surface des plots de résine obtenus a subi un polissage sur une polisseuse automatique aux papiers abrasifs à granulométries croissantes 300, 500, 800, 1000, 1200, 2000 et 4000 FEPA. Chaque papier, pour un grain différent, a été utilisé pour une durée d'1mn30 sous une force de pression de 20 N et à une vitesse de rotation inversée de 150 rpm. Après acquisition, l'image de la tranche a été analysée à l'aide du logiciel ImageJ (version win64) pour la détermination du profil d'épaisseur (lisse ou corrodé).

d. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie associée à un détecteur au silicium à diffusion (SDD) permet de réaliser une cartographie X de la surface impactée. Lors de l'interaction du faisceau d'électrons (MEB) avec l'échantillon, celui-ci émet également des rayons X qui sont captés par un détecteur (Figure II-10). Ces rayons X diffractés sont caractéristiques des éléments qui sont présents en surface. L'image obtenue est une image en composition représentative de la distribution des éléments chimiques présents en surface de l'échantillon. La cartographie élémentaire a été réalisée sur un duplicat d'échantillons de DC01 pour les différentes profondeurs d'exposition et pour chaque temps d'immersion de la campagne 1. Elle a été effectuée par le LBCM.

e. Diffraction par rayons X (DRX)

La diffraction par rayons X (DRX) est une analyse physico-chimique qualitative et quantitative basée sur la diffraction des rayons X par la matière pour un matériau considéré. Elle permet de déterminer sa structure atomique et moléculaire. Lors de l'application de rayons

X (rayon incident) sur un échantillon avec un angle θ , les atomes de surface formant des plans atomiques du matériau dévient le rayonnement incident en conduisant à la formation d'un faisceau diffracté d'angle θ (Figure II-12).

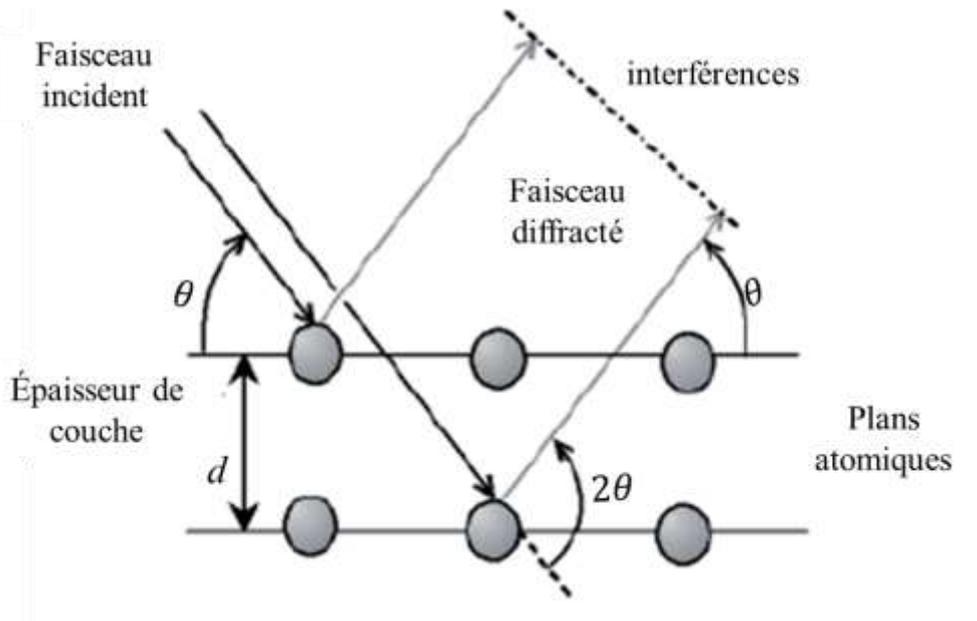


Figure II-11 Schéma du phénomène de diffraction (Serna, Lagneau et Carpentier, 2014).

L'intensité de certains rayons X du faisceau diffracté vont atteindre des *maxima* pour certaines directions cristallines du composé analysé ; ceci correspond au phénomène de diffraction. Cette intensité est analysée selon les angles de déviation 2θ du faisceau dans l'espace. Selon la loi de Bragg (*équation 24*) (Serna et al., 2014), la nature des phases cristallines présentes peut ainsi être déterminée pour l'échantillon étudié (Refait et al. 2013)

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (24)$$

avec :

- d : la distance interréticulaire ;
- θ : l'angle d'incidence des rayons X ;
- n : un nombre entier ;
- λ : la longueur d'onde des rayons X

Les spectres de diffraction ont été réalisés par le Lab-STICC sur les aciers DC01 et 316L des campagnes 2 et 3 avec un diffractomètre Empréan PANalytical avec des radiations $\text{CuK}\alpha$ (1.5408 Å).

f. Estimation du biovolume

Le biovolume du microfouling présent en surface d'échantillon a été analysé au microscope confocal à balayage laser LSM 710, Zeiss par le LBCM. Il a permis d'obtenir des

images en haute résolution avec un contraste élevé. La surface de l'objet est éclairée par un rayon laser amplifié par une lentille balayant la surface de l'échantillon (Figure II-13).

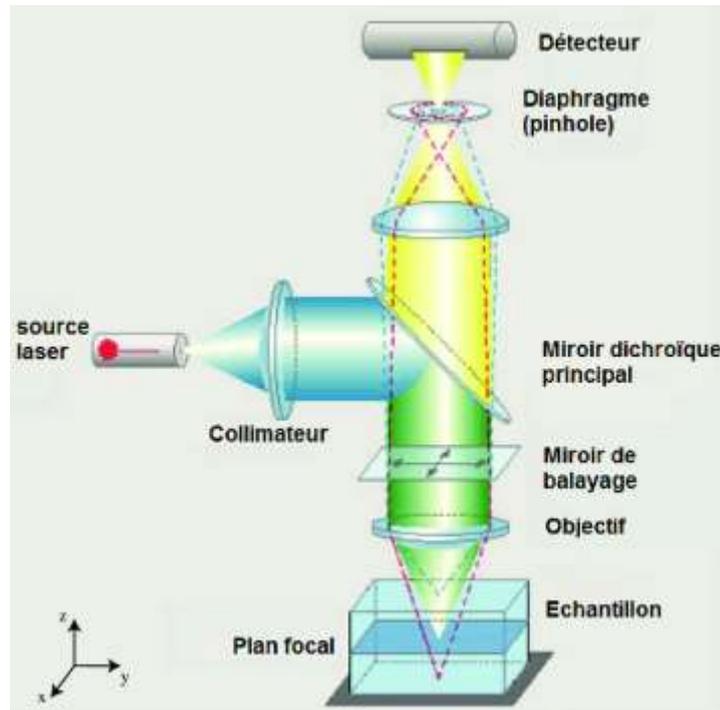


Figure II-12 : Schéma d'un microscope confocal à balayage laser. Site de Zeiss®

Le balayage laser point par point d'un échantillon a permis un sectionnement optique formant une image en trois dimensions après recombinaison. Le microfouling a été quantifié par le biovolume en $\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ correspondant au volume moyen de biomasse adhérente à la surface des coupons.

Après fixation et séchage à température ambiante (*cf.* II.3.3.1), les échantillons d'acier inoxydable 304L ont été marqués à l'obscurité avec 100 μL de SYTO™ 9 (marqueur fluorescent pour les acides nucléiques), Thermo Fisher Scientific. Ensuite, ils ont été recouverts d'une lamelle de verre 18×18 mm pour l'observation (Auty et al., 2001). Après 15 min, les échantillons marqués ont été observés au microscope confocal à un objectif 400 avec de l'huile à immersion. L'échantillon a été balayé sur une zone de 220 μm x 220 μm , μm par μm , par deux lasers d'excitations simultanément :

- Un laser excitant le SYTO™ 9 de longueur d'onde de 488 nm (mise en évidence de la présence d'ADN).
- Un laser excitant la chlorophylle de longueur d'onde de 561 nm (mise en évidence de la présence d'algues).

L'estimation du biovolume moyen a été réalisée à partir de 5 zones différentes du coupon. Les images obtenues ont été traitées avec le programme COMSTAT (Heydorn et al., 2000) accessible avec le logiciel MATLAB. Il a permis de :

- Calculer le nombre de pixels colorés sur l'image de surface des zones étudiées.
- Déterminer le biovolume total en $\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$.

Une analyse statistique a été réalisée pour déterminer la significativité des biovolumes observés.

II.5.1.2 Techniques électrochimiques

L'électrochimie est une science qui étudie les réactions chimiques et le transfert électronique. Pour la corrosion, elle permet d'identifier, s'il y a une dissolution du métal (zone anodique), les électrons libérés migrent vers une zone cathodique où se produit une réaction de réduction ou réduction d'espèces chimiques (zone cathodiques) à l'interface métal|électrolyte. En présence de biofilm sur la surface d'un métal, ce processus est souvent catalysé par les métabolismes microbiens. Les techniques électrochimiques permettent : i) d'estimer la vitesse de corrosion du matériau et donc, à terme, sa durée de vie, ii) de modéliser les phénomènes se produisant à la surface du métal. Selon les phénomènes à étudier, deux types de méthodes électrochimiques sont particulièrement appropriées :

- Les méthodes dites « stationnaires » qui permettent : i) d'accéder à la mesure du potentiel libre et ii) de suivre l'évolution du potentiel de l'échantillon via l'excitation du système par l'application d'un courant continu (polarisation) ;
- Les méthodes dites « transitoires » (voltammétrie) qui permettent d'étudier le comportement de l'échantillon dans un électrolyte. Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et via l'utilisation de circuits électriques, l'interface électrolyte/métal peut être modélisée et les phénomènes électrochimiques se déroulant à la surface de l'échantillon peuvent être identifiés.

Le protocole d'étude électrochimique appliqué à l'ensemble des coupons à analyser a été le suivant, dans l'ordre chronologique :

- Mesure de potentiel libre (POC : potentiel en circuit ouvert),
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE),
- Polarisation linéaire (LPR).

Ces techniques, décrites plus en détail par la suite, ont permis d'obtenir différents paramètres utiles à la compréhension et l'interprétation du comportement des aciers immergés. La gestion du potentiostat a été possible grâce à l'utilisation du logiciel Origaviewer - version 2.0.0.1, Origalys - et l'analyse des données Origamaster 5 - version 2.4.0.7, Origalys.

Le protocole a systématiquement été appliqué à deux échantillons considérés identiques en parallèle tels que des coupons issus de la même campagne, de même nature de matériau et prélevés après le même temps d’immersion, le même jour. Le protocole a été appliqué aux échantillons au plus tard 24h après la récupération de l’échantillon, en fonction de la disponibilité des voies du potentiostat et du nombre d’échantillons différents à analyser.

a. Cellule électrochimique

Pour toutes les méthodes électrochimiques appliquées, le dispositif utilisé était un système à trois électrodes placées dans une cellule (bocal de 500 mL) en verre contenant l’électrolyte (eau de mer des sites). L’ensemble est appelé “cellule électrochimique” et est connecté à une voie d’un potentiostat multivoies OrigaFlex (OrigaLys ElectroChem SAS) (Figure II-14A et Figure II-14B).

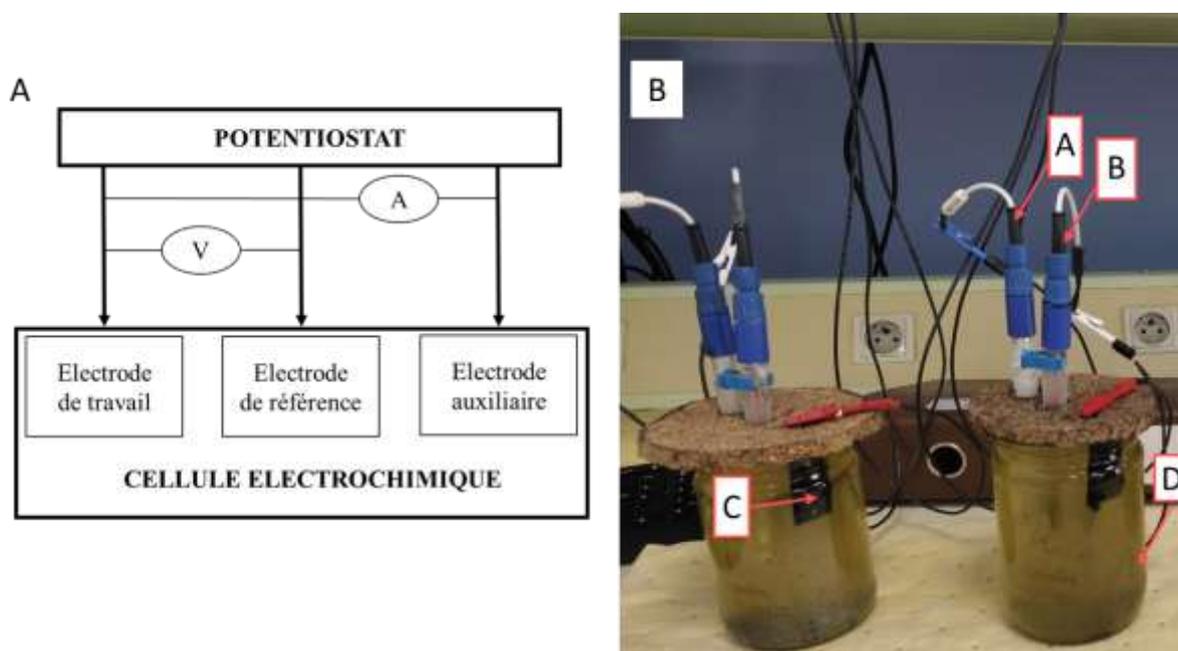


Figure II-13 A-Schéma d'un système à 3 électrodes. B- Photographie d'un duplicat de cellules électrochimiques. A : contre-électrode en platine, B: électrode de référence au calomel saturée, C : électrode de travail (coupon d'acier attaché à un fil de platine, D : bocal de 500 mL contenant l'eau du site étudié.

Les électrodes composant cette cellule étaient :

- Une électrode de travail, le coupon d'acier à analyser ;
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS), R-XR110, Biologic ;
- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode en platine, R-XM110, Biologic.

L'électrolyte dans la cellule électrochimique était de l'eau de mer prélevée sur le site d'exposition le jour de prélèvement du coupon. Toutes les analyses ont été réalisées en duplicat ;

ainsi, à chaque fois, deux cellules ont été mises en place à partir du même prélèvement d'eau de mer.

b. Principes des méthodes électrochimiques

• Mesure du potentiel libre par suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO)

Le suivi de potentiel en circuit ouvert (PCO) permet d'accéder au potentiel libre ou potentiel de corrosion. Ce potentiel correspond au potentiel relatif de l'électrode de travail notée E ou E_{corr} lorsqu'aucun courant n'est imposé à l'électrode ; il est exprimé en fonction du temps. Plus précisément, il s'agit d'une valeur globale caractérisant l'équilibre des charges entre le métal et son électrolyte. Cette valeur dépend de la nature du matériau, de la composition chimique de l'électrolyte, de l'état de la surface du matériau (propre ou couverte d'un film biologique ou d'un film solide par exemple) entre autres. Elle correspond à un système à l'équilibre lorsque le courant est nul. Cette différence de potentiel est prise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence standard à hydrogène (ESH de potentiel valant zéro), c'est une tension relative. Pour cette étude, une électrode de référence secondaire au calomel saturée (ECS) de potentiel standard $E = 0,241 \text{ V/NHE}$ a été utilisée comme électrode de référence. Par conséquent, les potentiels de corrosion seront exprimés en V/ECS et il faudra ajouter 0,241 V à la valeur mesurée pour obtenir la valeur en V/ESH. Le suivi du PCO a été réalisé jusqu'à stabilisation de celui-ci, c'est-à-dire jusqu'à obtention d'un plateau de tension sur la courbe $E = f(t)$. L'interface métal/électrolyte est alors dans un état *quasi* stationnaire. Le temps d'enregistrement nécessaire pour atteindre cet état a été déterminé lors des premières expériences et a ensuite été appliqué par défaut à tous les échantillons.

• Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir plus d'informations sur les phénomènes entrant en jeu lors d'un processus de corrosion : notamment le transfert de charges entre métal et électrolyte (voir même entre métal/biofilm/électrolyte pour des systèmes plus complexes), la diffusion à travers une couche compacte ou non, la résistivité de l'électrolyte, et la relaxation de contraintes. Cette technique consiste à perturber de manière sinusoïdale le potentiel de l'électrode en s'éloignant très légèrement de sa valeur stationnaire avec une amplitude fixe (de quelques mV) et avec une période variant linéairement au cours du temps. Ce procédé permet, entre autres, de distinguer différents phénomènes ayant lieu à l'interface métal/électrolyte : les phénomènes lents visibles à basses fréquences (périodes longues) et les phénomènes rapides visibles à hautes fréquences (périodes courtes). Elle permet

également de modéliser le comportement électrique d'une électrode par comparaison à celui d'un circuit électrique qui fonctionnerait de manière équivalente. Cette modélisation permet notamment d'estimer les différentes résistances du système tel que la résistance de l'électrolyte, des couches de passivation ou d'oxyde plus ou moins protecteurs, de transfert de charges. La surface métallique en contact avec l'eau de mer est considérée comme étant un système complexe, non stationnaire qui ne répond pas à la perturbation de façon linéaire. Si la perturbation s'applique à un potentiel $U(t)$ (entre électrode de travail et électrode de référence), la réponse mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode est un courant $i(t)$. Pendant la perturbation, on peut observer un déphasage ϕ (appelé aussi phase) entre le signal $U(t)$ et le signal $i(t)$ (Figure II-15).

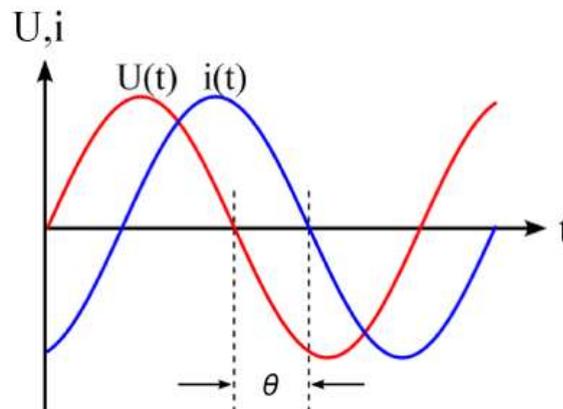


Figure II-14 Schéma montrant un déphasage dû à une perturbation sinusoïdale entre le signal de la tension (U) et courant (i)

La réponse à la perturbation peut être exprimée sous la forme d'une fonction mathématique, appelée fonction de transfert. Cette fonction de transfert traduit l'impédance électrochimique \underline{Z} , nombre complexe avec une partie réelle et une partie imaginaire (équation 25).

$$\underline{Z}(\omega) = Z' - jZ'' = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (25)$$

avec Z' : la partie réelle ;

Z'' : la partie imaginaire ;

$|Z(\omega)|$: le module de l'impédance ;

ϕ : le déphasage entre le courant $i(t)$ et le potentiel ou la tension $U(t)$.

Ainsi, l'expression du potentiel perturbé s'exprime comme une fonction de temps sous la forme de l'équation 26 :

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (26)$$

avec E_t : le potentiel à l'instant t ;
 E_0 : l'amplitude du signal ;
 ω : la pulsation du signal.

La pulsation est liée à la fréquence f par l'équation 27 :

$$\omega = 2\pi f \quad (27)$$

De même, au sein d'un système dit linéaire, la réponse à la perturbation au cours du temps notée I_t a donc un déphasage ϕ par rapport à I_0 qui est le courant de polarisation continu et s'exprime selon l'équation 28 :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (28)$$

avec ϕ : le phase ;
 I_0 : le courant de polarisation continu.

Ainsi, l'impédance Z peut être calculée selon l'équation 29 :

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (29)$$

avec Z_0 : amplitude réelle de la perturbation ;
 ϕ : le déphasage.

Les spectres d'impédance utilisés principalement dans le cadre de l'étude des interfaces électrochimiques sont les suivants (Miomandre et al., 2019) :

- le diagramme de Nyquist exprimant pour chaque valeur de ω l'opposé de la partie imaginaire $-jZ''$ en fonction de sa partie réelle Z' . Il permet d'identifier les phénomènes (e.g. diffusion, transfert de charges, ...) ayant lieu à l'interface métal/électrolyte.
- le diagramme de Bode permettant d'accéder aux expressions séparées de $\log |Z|$ et de ϕ en fonction de ω . Il permet d'avoir une vue globale du domaine de fréquences et de mettre en évidence le nombre des phénomènes en jeu. En fonction des phénomènes observés et identifiés, l'interface étudiée peut donc être modélisée sous forme de systèmes modèles. Cette modélisation est facilitée par l'utilisation de circuits dits équivalents comme représenté en Figure II-16.

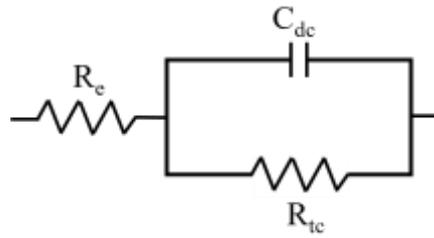


Figure II-15 Circuit équivalent d'une interface électrode-électrolyte en présence d'un transfert de charges. Modifié de Gabrielli et al., 2007

Cet exemple de circuit équivalent simple est composé de :

- D'une résistance R_e relative souvent assimilée à la résistance de l'électrolyte, appelée aussi R_s la résistance de la solution, dans lequel est plongée l'électrode de travail ;
- D'une capacité différentielle de double couche C_{dc} applicable à une surface homogène (cas idéal). Un élément à constante de phase (ECP) la remplace le plus souvent pour rendre compte d'une hétérogénéité de la surface (rugosité, porosité, ...) sur laquelle la distribution du courant et du potentiel ne sont pas uniformes (Jorcin, 2007). Un ECP est symbolisé généralement par Q_{dc} et est affecté d'un coefficient n qui correspond à l'intensité de déviation par rapport à un système idéal. Si n est égale à 1, l'ECP peut être remplacé par une capacité dans le circuit équivalent.
- D'une impédance faradique Z_F correspondant à la résistance de transfert de charge R_{tc} ou plus globalement à la résistance de polarisation R_p (somme de toutes les résistances).

Pour un transfert de charges pur à l'interface métal/électrolyte modélisé par un circuit de Randles simple, le diagramme de Nyquist est une courbe de type demi-cercle (Figure II-17).

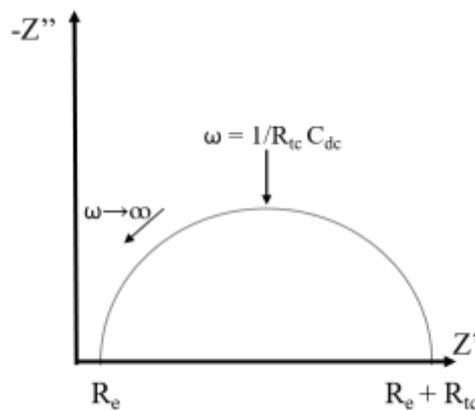


Figure II-16 Diagramme de Nyquist équivalent à un transfert de charges modélisé par le circuit simple.

Les points d'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses correspondent à la valeur de R_e à haute fréquence et à la valeur de R_{tc} à basse fréquence dans un repère orthonormé.

Lors du calcul des différents paramètres du circuit ECP, les résistances R_e et R_{ct} sont déterminées lorsque la partie imaginaire $-jZ''$ ou $-Z''$ de l'impédance est nulle avec $\omega = 0$ et $\omega \rightarrow \infty$. La capacité C_{dc} est déterminée par l'équation 30 :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_t} \quad (30)$$

avec $\omega_0 = 2\pi f_0$ et f_0 la fréquence de la plus forte valeur de $-jZ''$

Cette valeur de capacité correspond à la double couche formée à l'interface électrolyte/métal après immersion d'un métal (électrode de travail) dans un électrolyte. Sur le diagramme de Bode, une seule constante de temps sera visible. Dans le cas d'un métal plongé dans un électrolyte non stérile, il y aura la formation d'une couche de produits de corrosion et/ou un biofilm. De ce fait, le nombre de constantes de temps peut s'avérer plus important et le circuit équivalent permettant de modéliser les phénomènes électrochimiques pourra être plus complexe.

Dans notre étude, des modèles de circuits équivalents seront proposés lors de l'interprétation des spectres d'impédance obtenus en appliquant une perturbation sinusoïdale d'amplitude 10 mV sur une plage de fréquence comprise entre 100 mHz et 100 kHz. Les courbes d'impédances obtenues ont été traitées avec le logiciel Zview 4.0, Scribner, pour le calcul des paramètres associés aux circuits équivalents tels que R_e , ECP (Q_{dc} et n) et R_{tc} .

- **Polarisation linéaire (PL)**

La polarisation linéaire consiste à imposer des variations continues du potentiel entre l'électrode de référence et celle de travail à une vitesse donnée (la vitesse de balayage a été fixée à 2 mV/s). La courbe résultante représente le courant i en fonction du potentiel E imposé (Figure II-18). Cette courbe de polarisation potentiostatique obtenue renseigne sur la vitesse de la réaction anodique ou cathodique. La partie anodique de la courbe peut mettre en évidence la mise en place d'un phénomène de passivité, de transpassivité ou renseigner sur la présence ou l'absence de corrosion (piqûres). Le phénomène de passivité correspond à la formation d'un film protecteur d'oxydes en surface d'un métal passivable tel l'acier inoxydable.

Au cours du temps et en fonction des espèces chimiques et des paramètres du milieu (e.g ions chlorure), il peut y avoir une rupture de ce film initiant la corrosion localisée de l'acier.

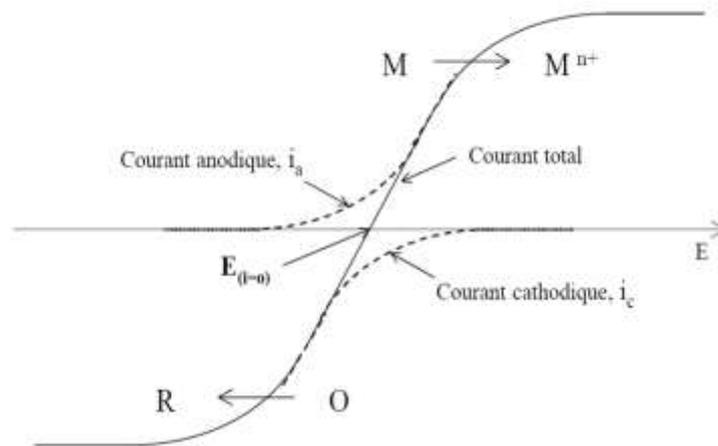


Figure II-17 Exemple de courbe d'intensité i -potentiel E obtenue à l'issue de la polarisation linéaire.

Cependant ce film peut se reformer au cours du temps. La partie cathodique peut fournir des informations sur le type de la réaction de réduction qui se sera mise en place. Ainsi, les courbes de polarisation caractérisent la cinétique électrochimique des processus se produisant à l'interface électrolyte-métal. Au cours d'une réaction électrochimique, il y a une compétition entre différents phénomènes. C'est donc le phénomène le plus lent (limitant) qui impose sa vitesse au processus global.

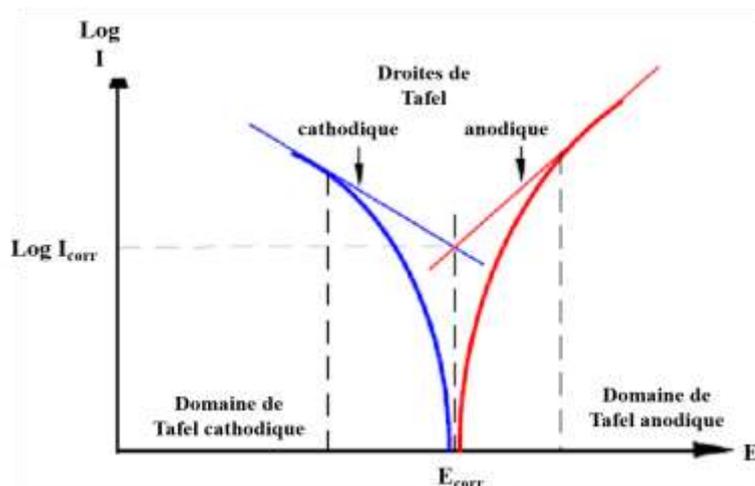


Figure II-18 Courbes de polarisation anodique et cathodique représentées selon la méthode de Tafel.

La méthode de Tafel (qui est la simplification de l'équation de Butler-Volmer aux grandes valeurs de polarisation pour lesquelles une réaction devient négligeable devant l'autre) permet de représenter la courbe dans le repère $\log(I)=f(E)$ où les branches anodiques et cathodiques sont assimilables à des droites en régime pur de transfert de charges) (Figure II-19).

Cette représentation permet d'estimer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte tels que le courant instantané de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , les paramètres β_a et β_c des pentes de Tafel, la résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion v_{corr} . La technique de polarisation linéaire est destructrice vis à vis de la surface de l'échantillon car l'application d'une gamme de tensions très éloignée du potentiel d'abandon conduit à la déstabilisation et donc à la destruction de l'interface métal/solution. L'utilisation de polarisations importantes (de l'ordre de centaines de mV par rapport au potentiel de corrosion) influence également la structure du biofilm et la viabilité des microorganismes présents (Féron, 2004). Le calcul des paramètres de Tafel (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c , R_p et v_{corr}) pour les aciers qui ont été immergés a été réalisé avec le logiciel OrigaMaster 5.

Dans notre cas, les résultats obtenus correspondent à une estimation. La vitesse moyenne de corrosion est estimée par l'équation 31 suivante pour une corrosion uniforme :

$$v_{corr} = \frac{n}{A \times t} \quad (31)$$

Avec n : le nombre de mole de métal (mole) obtenu avec $n = \frac{m}{M}$ dont m est la masse du métal (g) et M la masse molaire (g/mol) ;
 A : la surface de l'électrode (cm²) ;
 t : le temps (s).

c. Protocoles d'études électrochimiques

Divers protocoles issus de la littérature ont été testés pour déterminer les paramètres les plus adaptés pour l'analyse des échantillons. Les résultats de ces tests exposés en Tableau II-3 ont permis de définir le protocole électrochimique utilisé pendant la thèse. Suite à ces tests, le balayage sélectionné était compris entre -800 mV/PCO et +1000 mV/PCO (Potentiel en circuit ouvert, potentiel libre). Cependant, dans un deuxième temps, il a été réduit de -400 mV/PCO à +400 mV/PCO pour une meilleure définition de la zone correspondant aux phénomènes au voisinage de E_{corr} .

Tableau II-3 Différents paramètres testés pour validation des méthodes électrochimiques utilisées pour l'acquisition de données.

Matériau et milieu	PCO	SIE	PL	Publications	Remarques après test
316L Milieu Postgate C		10 ⁵ Hz à 5× 10 ⁻² Hz; Amplitude 5 mV	-800 mV à +1700 mV/PCO ; Balayage 1 mV/s	(Unsal et al., 2016)	Balayage très lent, beaucoup de bruit sur les courbes de PL
254 SMO Eau de mer		100 kHz à 10 mHz Amplitude: 10 mV	-200 mV à +1200mV/PCO Balayage 5 mV/s	(Ntienoue et al., 2013)	Beaucoup de bruit sur le diagramme de Nyquist et les courbes de PL
C38 HCl 1M	3h	100kHz à 100 mHz Amplitude 10mV		(Chevalier et al., 2014)	Courbes avec moins de bruits
Observations	Obtention d'une stabilité du potentiel entre 2h et 3h		Gamme de potentiels pouvant être restreinte autour du potentiel de corrosion		

II.5.1.3 Analyse gravimétrique

La méthode de gravimétrie consiste à estimer la vitesse de corrosion grâce à la différence de masse d'un acier avant et après immersion (Daille et al., 2020). Cette technique est généralement utilisée et adaptée aux aciers non inoxydables car ils sont majoritairement concernés par une corrosion rapide et généralisée. Les phénomènes observés sur les aciers inoxydables s'apparentent majoritairement à de la corrosion localisée par piqûres. Le protocole utilisé est adapté de ASTM G1-90(1990)e1. L'analyse gravimétrique consiste à réaliser :

- Une pesée des coupons avant immersion,
- Une exposition des échantillons d'acier et leur récupération selon des temps d'immersion définis,
- Un décapage des échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L au bain à ultrasons (fréquence de 37 Hz, temps : 30s puis toutes les 20s jusqu'à stabilisation du poids). Après chaque immersion dans la solution d'acide, les aciers sont rincés dans 3 bains d'eau distillée consécutifs puis séchés à l'aide de papier absorbant,

- Une pesée finale après stabilisation du poids de l'acier.

Ainsi à l'aide de l'équation 32, les vitesses de corrosion ont été estimées en fonction du temps d'exposition et du site.

$$v_{corr} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (32)$$

Avec

- K : constante ($8,76 \times 10^4$) ;
- T : temps d'exposition (h) ;
- A : aire du coupon (cm^2) ;
- W : perte de masse (g) ;
- D : la densité du métal (g/cm^3).

Un duplicat de coupons n'ayant pas été immergé en mer a été décapé selon le protocole décrit ci-dessus de manière à calculer un facteur correctif. Ce facteur correspond à la différence entre le poids avant et après décapage. Le résultat obtenu, a été soustrait des poids des coupons immergés à l'issue de leur nettoyage chimique.

II.6 Analyses statistiques

Les données physico-chimiques et électrochimiques des trois sites d'immersion : Port de Marigot (PM), Frégate Est 2 (FE2) et Cosmy (Co) obtenues au cours de la thèse ont été compulsées afin d'établir si des corrélations existent entre elles. Les paramètres suivants ont été considérés :

- (i) les valeurs obtenues à partir des mesures des paramètres physico-chimiques (température notée "Temp", salinité "Sal", OD, pH, potentiel redox "redox", conductivité "Cond") ;
- (ii) la présence ou non de sargasses en contact avec les coupons - trois indices ont été ainsi attribués : 2 si présence de sargasses décomposées et/ou fraîches en contact avec les aciers (site PM) ; 1 si présence de sargasses fraîches en contact avec les aciers (site FE2) ; 0 si absence de sargasses fraîches ou/et rarement en contact avec les aciers (site Co) ;
- (iii) les vitesses de corrosion (v_{corr}) obtenues par la méthode de Tafel pour les 3 types d'aciers (DC01, 304L et 316L) ;
- (iv) la proportion de chrome ou de nickel dans les aciers permettant de différencier les matériaux à l'aide d'une donnée numérique représentant leur nature dans le jeu de données. En effet, chrome et nickel sont des éléments d'alliage offrant aux aciers

inoxydables une meilleure résistance à la corrosion par la formation d'un film de passivation (Davalos Monteiro et al., 2020).

L'analyse statistique de ce jeu de données avait pour objectif :

- De savoir s'il y avait une corrélation entre les paramètres physico-chimiques et la présence de sargasses ;
- De savoir s'il y avait une corrélation entre la vitesse de corrosion des aciers et la présence de sargasses.

Des diagrammes en boîtes à moustaches, une matrice de corrélations et une analyse en composante principale (ACP) ont été réalisées pour des individus n (nombre de coupons) avec $n=56$ dans le cadre de cette étude. Ce type de diagramme permet d'obtenir la distribution des données selon différents paramètres : la médiane, les différents quartiles, les valeurs maximales et minimales. De plus, la variabilité entre les valeurs est dépendante de la longueur des boîtes.

La matrice de corrélation permet de savoir si les variations d'une variable peuvent être expliquées par une autre variable. Le coefficient obtenu est considéré significatif si sa valeur est comprise entre 0,5 et 1 (corrélation positive) ou entre -1 et -0,5 (corrélation négative). Une corrélation est dite positive lorsque l'augmentation d'une variable est concomitante avec celle d'une autre variable. Alors qu'une corrélation dite négative correspond aux variations inverses de deux variables.

L'ACP donne une idée globale sur les données et explique leur répartition selon deux axes. C'est aussi un moyen de mettre en évidence les ressemblances, les différences et les relations entre les individus n permettant un regroupement.

Les données ont été transformées de manière à avoir les moyennes pour chaque paramètre par durée d'immersion. Celles manquantes ont été supprimées pour l'obtention d'une meilleure comparaison des données. Ce travail statistique a été réalisé en collaboration avec les collègues de l'équipe IBIP (Interactions en dynamiques des Biomasses et des Populations) du L3MA.

II.7 Caractérisation biologique des sites d'immersion

II.7.1 Analyse des communautés bactériennes

II.7.1.1 Récupération du biofilm

Les coupons ont été grattés avec une spatule stérilisée. Ensuite, ils ont été rincés avec du TBS stérile (Tris buffer salin) dans une boîte de Pétri stérile. La fraction ainsi obtenue a été mise dans un tube et complétée avec du TBS pour obtenir un volume total de 30 mL. Les

échantillons ont été centrifugés à 4000g, à 4°C pendant 20 min. Ce protocole a été adapté de Brian-Jaisson (2014). Le surnageant a été éliminé puis le culot est transféré dans des microtubes de 2 mL afin de réaliser une nouvelle centrifugation (conditions similaires). Le culot sec a été conservé à -20°C en vue d'une extraction d'ADN ultérieure. La même méthode a été appliquée aux sargasses pour une récupération du biofilm sur les frondes et stipes pour une comparaison ultérieure avec le biofilm retrouvé sur les plaques. Tous les échantillons ont été réalisés en duplicat.

II.7.1.2 Isolement des communautés bactériennes

Les coupons récupérés après 3 mois d'immersion ont été utilisés pour cette partie. Cette durée d'immersion correspond à celle où le biofilm est mature à la surface du coupon (Antunes et al., 2020). L'isolement a été réalisé en différentes étapes schématisées en Figure II-20.

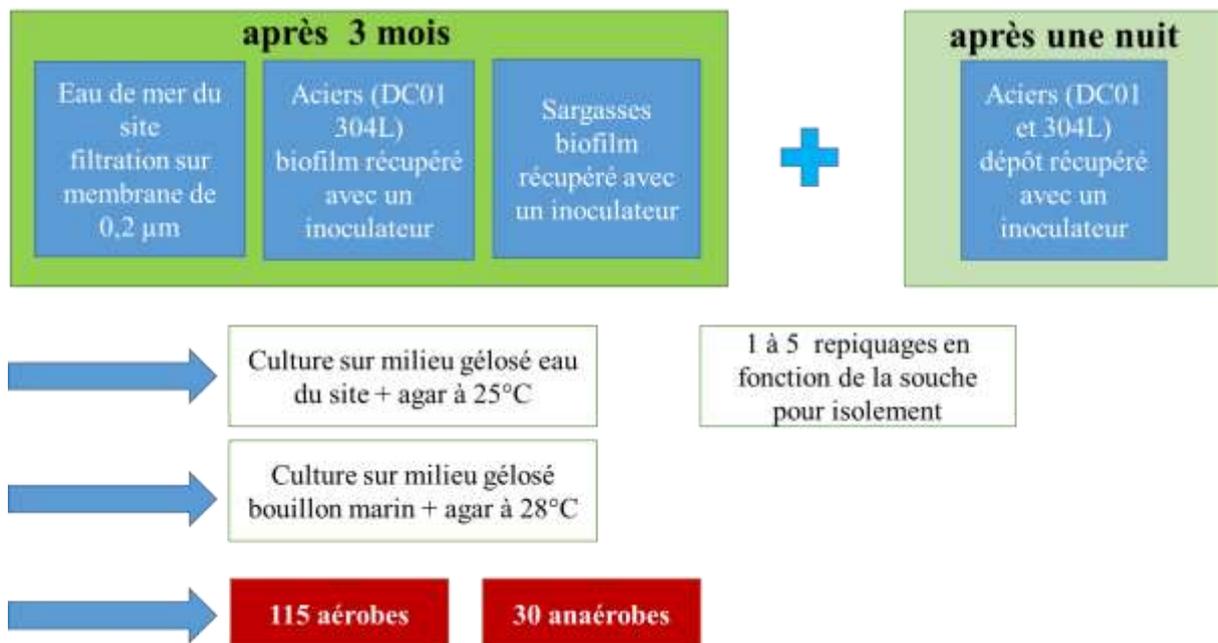


Figure II-19 Schéma montrant les étapes pour l'isolement de souches bactériennes provenant des aciers, de sargasses et d'eau de mer après 3 mois et une nuit d'immersion.

Les biofilms obtenus ont été étalés sur un milieu semi-solide composé d'eau de mer stérile du site de prélèvement et d'agar E bactériologique type E, Biokar® (15 g/L). Deux conditions ont été établies :

- Une condition aérobie avec les boîtes de Pétri disposées dans l'incubateur (30°C) ;
- Une condition anaérobie où les boîtes Pétri ont été disposées dans des jarres anaérobies avec des Anaerocult® Merck selon les préconisations du fabricant (30°C).

Les boîtes de Pétriensemencées ont été mises en incubation pendant 15 jours à 28°C. Les colonies isolées ont été étalées sur de nouvelles boîtes de Pétri jusqu'à obtention de souches pures.

Les colonies isolées ont été étalées sur du Marine Agar (à raison de 37,14 g/L de Marine Broth®, Difco et 15 g/L d'agar bactériologique de type E, Biokar). Différents codes d'identifications ont été attribués en fonction :

- Des sites (M : port du Marigot ; FE2 : Plage de Frégate Est 2 ; Co : Baie de Cosmy) ;
- Des surfaces de prélèvement (C : acier carbone ; I : acier inoxydable ; F : eau de mer ; S : sargasses)
- La condition de culture (anaérobie : ana) ;
- Le temps d'immersion pour les coupons immergés une nuit (site ; type d'acier).

Les souches bactériennes isolées ont été envoyées au LEMAR pour leur extraction d'ADN et leur identification.

II.7.1.3 Extraction d'ADN

a. Eau de mer et biofilm

L'extraction d'ADN a été réalisée sur les culots décongelés de biofilm prélevés sur les aciers, sur membranes de 0,2 µm après filtration de l'eau de mer et des sargasses. Le kit PowerLyzer PowerSoil de Qiagen® a été utilisé. Il est adapté aux échantillons contenant de l'acide humique qui est un inhibiteur de PCR. Cet acide humique est issu des résidus de végétaux et notamment de sargasses. Au cours de l'extraction, les cellules ont subi une lyse mécanique due à la présence de billes de silice et une autre chimique par une solution de SDS (Sodium Dodecyl Sulphate) fournie. Les surnageants obtenus ont été filtrés sur une colonne de silice selon un processus d'adsorption/désorption. Le protocole suivi est celui préconisé par Qiagen®.

Pour l'eau de mer, deux méthodes ont été réalisées :

- La première correspond à l'ajout de 1,5 mL d'acétate de sodium à 3M et de 33 mL d'éthanol absolu dans 15 mL d'eau de mer dans un tube Falcon de 50 mL. Ensuite, les tubes ont été passés au vortex puis centrifugés à 5500g, à 6°C pour culotter l'ADN environnemental (Ficetola et al., 2008).
- La deuxième a été menée à partir des membranes de 0,2 µm où l'eau de mer a été filtrée après récupération des échantillons à 3 mois.

Les échantillons d'ADN obtenus ont ensuite été envoyés à Eurofins Genomics (Allemagne) pour l'analyse du microbiome sur les régions V3-V5. La quantification de l'ADN a été réalisée au préalable selon le ratio 260/280 (Smith et al., 2019).

b. Identification des souches bactériennes isolées

La réaction en chaîne par polymérase (PCR) permet d'amplifier la quantité d'ADN d'un échantillon (Figure II-21).

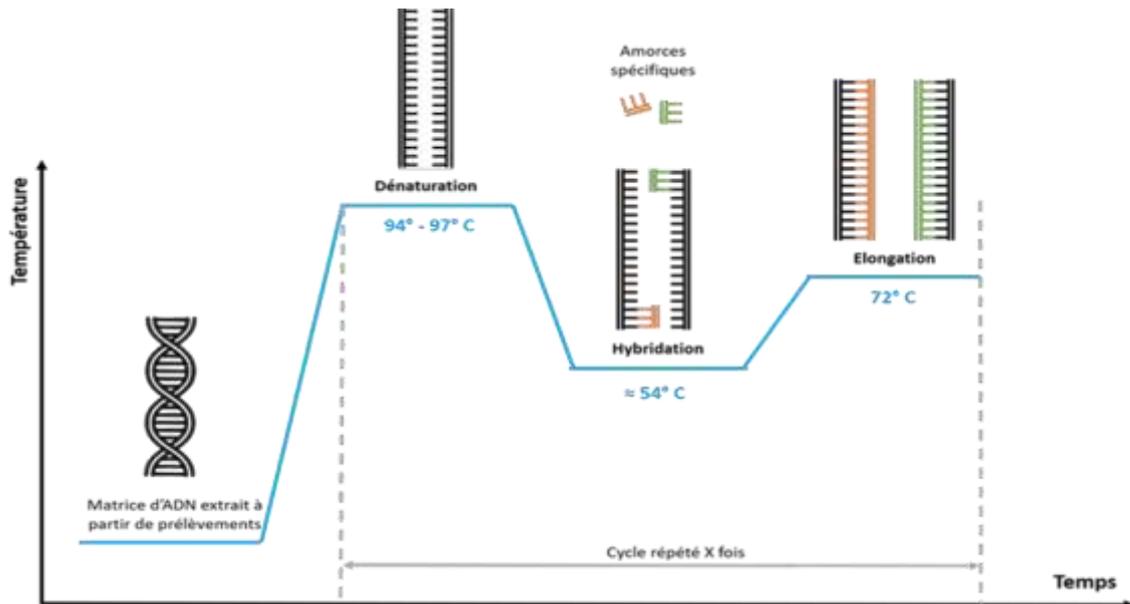


Figure II-20 Schéma présentant les étapes de la PCR

Elle se déroule en trois étapes principales :

- La dénaturation : séparation des brins d'ADN par rupture des liaisons hydrogènes entre les nucléotides par application de températures comprises entre 95-97°C,
- L'hybridation : fixation des amorces qui sont de courts fragments d'ADN sur les brins séparés après abaissement de la température (varie en fonction des amorces).
- L'élongation : l'enzyme présente appelée *Taq* polymérase permet la synthèse du brin complémentaire à partir de l'amorce et les nucléotides disponibles dans le milieu réactionnel.

Ainsi, il est obtenu des millions de copies de cet ADN appelés amplicons. La durée du cycle de PCR varie en fonction des amorces utilisées. Ces analyses biologiques ont été réalisées en collaboration avec le LEMAR, partenaire du projet CORSAiR. A leur arrivée au LEMAR, les souches ont été remises en culture sur Marine Agar à 30°C. Puis l'ADN de chaque souche a été extrait. Avant identification des souches, l'élimination des colonies en doublon a été nécessaire. Cette étape a été faite par déréplication de l'ADN bactérien en utilisant l'amorce universelle

M13. Cette amorce (Tableau II-4) est simple brin et correspond à l'ADN d'un phage (virus). Elle permet d'identifier rapidement les colonies qui sont similaires et/ou proches au niveau génomique (Meyer & Mitchell, 1995; Miteva et al., 1992).

Tableau II-4 Les amorces pour PCR *M13* et les amorces *16S fD1/rP2*

Amorce <i>M13</i> (Meyer et Mitchell, 1995)	<i>M13</i>	5'-GAGGGTGGCGGCTCT-3'
Amorce <i>16S</i> (Weisburg et al. 1991 ; Penland et al. 2020)	<i>fD1</i>	5'-CCGAATTCGTCGACAACAGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3'
	<i>rP2</i>	5'-CCC GGGATCCAAGCTTACGGCTACCTTGTTACGACTT-3'

Après extraction des ADN, une PCR est effectuée dans un mélange réactionnel décrit dans le Tableau II-5 et en utilisant l'amorce *M13*. Les conditions d'amplification sont :

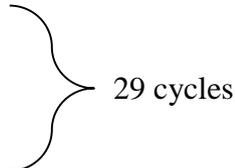
- Une première dénaturation de 5 min à 95°C ;
 - Une deuxième dénaturation de 40 sec à 93°C ;
 - Une hybridation d'1 min à 50°C ;
 - Une élongation d'1 min à 72°C ;
 - Une élongation terminale de 6 min à 72°C.
- } 40 cycles

Une migration sur gel d'agarose à 1% a été réalisée après obtention des amplicons à 80 V pendant 2h. Le gel contenait 3 marqueurs de taille, un contrôle négatif (Eau MilliQ) et un contrôle positif correspondant à l'échantillon 1. Les profils ont été analysés à l'aide du logiciel Bionumerics pour la comparaison des bandes obtenues.

Tableau II-5 Composition du milieu réactionnel pour la réalisation de la PCR avec les amorces *M13* et *fD1/rP2* pour un volume total de 25 µL.

	<i>M13</i>	<i>fD1/rP2</i>
Réactifs	Volume total 25µL	
Eau	14,875 µL	15,375 µL
Tampon (5X)	2 µL	5 µL
Primer M13 (10µM)	1 µL	
dNTP (10 mM)	1 µL	
Taq (5U/µL)	0,125 µL	0,125 µL
ADNA (10-20 ng/L)	1 µL	1 µL
MgCl2 (25 mM)		2 µL
Primer Forward (10µM)		0,5 µL
Primer Reverse (10 µM)		0,5 µL

Après élimination des doublons, le cycle d'amplification pour la PCR avec les amorces *16SfD1* et *rP2* (Penland et al., 2020; Weisburg et al., 1991) est :

- Une première dénaturation de 5 min à 95°C ;
 - Une deuxième dénaturation d'1 min à 95°C ;
 - Une hybridation d'1 min à 55°C ;
 - Une élongation d'1 min à 72°C ;
 - Une élongation terminale de 10 min à 72°C.
- 

La composition du mélange réactionnel est aussi présentée en Tableau II-5. Les ADN extraits et uniques ont ensuite été confiés à Eurofins Genomics Nantes pour une analyse métagénomique des souches isolées.

II.7.1.4 Analyse des séquences

- **Séquençage de nouvelle génération (NGS) et comparaison des séquences d'ADN**

Les lectures obtenues (fragments d'ADN) ont été assemblées pour la formation de contigs après retrait des amorces. L'assemblage a été réalisé à l'aide d'un programme informatique dont la tâche est de combiner les lectures obtenues après séquençage en séquences contigües, aussi appelées contig, en se basant sur l'identité de séquences entre les lectures. Puis, ces contigs ont été comparés à ceux répertoriés dans la banque de données NCBI en utilisant l'algorithme BLASTN (Basic Local Alignment Search Tool Nucleotide) (Usher, Kaksonen, Cole, et al., 2014) pour la sélection d'un top 10. Ce top 10 correspondait au degré de similitudes acceptées dont le pourcentage est compris entre 95-100% par rapport à une espèce référencée (Vastra, 2015).

- **Analyses des séquences par Blast et MEGA**

Pour établir un lien entre les séquences et les espèces bactériennes connues, les pourcentages de recouvrement et d'identification sont compris entre 97-100% (Bermont-Bouis et al., 2007; Duan et al., 2008). Cela correspond au pourcentage de ressemblances entre les séquences d'ADN. Ce second tri permet d'obtenir les séquences qui se rapprochaient le plus de celles à identifier. Les séquences des espèces identifiées ont été alignées grâce à l'algorithme Muscle du logiciel MEGA 11.0.13. Cela a permis un alignement des séquences de nucléotides dans le but d'obtenir des séquences de même taille. Des arbres phylogénétiques ont été construits en appliquant la méthode k des plus proches voisins ou "neighbour-joining". Par cette méthode, une comparaison entre les espèces en fonction de leur distance par rapport à

l'ensemble des autres espèces et une identification d'un ancêtre commun a été effectuée (Saitou & Nei, 1987).

- **Analyse du microbiome total**

L'analyse métagénomique des communautés bactériennes a été réalisée sur les régions V3-V5 de l'ARN *16S* pour 17 extraits d'ADN. Malheureusement, seuls 4 échantillons présentaient des quantités suffisantes d'ADN permettant leur identification (Tableau II-6). Le séquençage Illumina a été réalisé par Eurofins Genomics, Allemagne. Cette technique a permis d'obtenir des lectures de bonne qualité qui doivent être supérieures à 75%. Les séquences partielles ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Cutadapt (Magoč & Salzberg, 2011). Il offre la possibilité de séparer les amorces utilisées des lectures. Puis elles ont été analysées avec l'algorithme FLASH pour la réalisation de contigs.

Tableau II-6 Échantillons utilisés pour l'analyse des communautés bactériennes. PM: Port du Marigot; Co : Cosmy; EDM: eau de mer

Sites	Temps d'immersion	Zone de prélèvement
PM	90 jours	304L
		EDM
		sargasses
Co	90 jours	304L

Les retraits de chimères (nucléotides non identifiés) ont été réalisés avec le logiciel UCHIME permettant d'obtenir uniquement des séquences de hautes qualités. Les OTU (Unité Taxonomique Opérationnelle) ont été obtenues en utilisant la méthode de décomposition par minimisation de l'entropie (Eren et al., 2015). Avec cette technique, les OTU ont été classés en s'abstenant du seuil théorique de 97% de recouvrement des séquences. Le regroupement des bactéries a été fait selon leur similarité. Ensuite, les séquences ont été alignées à l'aide du logiciel DC-METABLAST pour une assignation taxonomique avec un pourcentage d'identification de 70% sur 80% de la séquence.

II.7.2 Diagnostic des bactéries sulfato-réductrices

II.7.2.1 Culture des isolats bactériens en milieu Postgate C et E

Une souchothèque a été réalisée après isolement et identification de bactéries issues de biofilms recueillis sur les aciers immergés sur nos trois sites, de sargasses et après filtration à 0,2 µm d'eau de mer des sites. Les bactéries utilisées pour cette partie étaient celles de cette souchothèque. L'objectif était d'identifier les bactéries sulfato-réductrices (BSR) qui pourraient

être présentes parmi les bactéries cultivables isolées. Le métabolisme des BSR (*cf* I.2.5.1) est basé sur la réduction des sulfates en présence d'un donneur d'électrons tel que le lactate, l'acétate ou le fer. Ce sont des bactéries anaérobies. Donc, les bactéries sélectionnées pour ce travail étaient celles isolées dans des conditions anaérobies non strictes sur les 3 sites d'exposition. Comme décrit dans la partie précédente, ces conditions ont été obtenues à l'aide de réactifs Anaerocult® disposés dans une jarre anaérobie. Elles ont été cultivées sur un milieu Postgate C (6,0 g/L de lactate sodium, 0,5 g/L de KH_2PO_4 ; 1g/L de NH_4Cl ; 4,5g/L de Na_2SO_4 ; 0,06g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,06 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1,0 g/L d'extrait de levure; 0,004g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et milieu Postgate E (3,5 g/L de lactate sodium; 0,5 g/L de KH_2PO_4 ; 1g/L de NH_4Cl ; 1,0 g/L de Na_2SO_4 ; 1,0 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1,0 g/L d'extrait de levure; 0,5 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,5 g/L acide ascorbique; 0,1 g/L acide thioglycolique; 2,0 g/L de $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 15 g/L d'agar) utilisé pour la culture de bactéries sulfato-réductrices. Le pH a été ajusté entre 7 et 7,5 (Adams et al., 1949; Stancu, 2022). Ces milieux spécifiques favorisent la croissance des BSR grâce à la supplémentation en sulfate de fer et en lactate. Les 30 souches anaérobies facultatives qui ont été testées provenaient des surfaces d'aciers, de sargasses et des eaux de mer des sites d'exposition. Ce test a été effectué après identification des souches. En général, les BSRs ont des temps de croissance relativement longs (Zamora & Malaver, 2012). Elles ont été mises en incubation à 30°C. Une souche était identifiée comme potentiellement BSR lors de l'apparition de colonies « noires » en anaérobiose mettant en évidence la présence d'un métabolisme sulfato-réducteur en anaérobiose caractéristique de ce type bactérien (Adams et al., 1949). Les souches ayant poussé et présentant une coloration grise sur le milieu Postgate ont été mises en cultures pour le test de corrosivité.

II.7.2.2 Evaluation du potentiel corrosif de souches bactériennes sur l'acier noir DC01

Le test de corrosivité permettait de savoir si une souche est potentiellement corrosive ou non. Les trois souches ayant présenté une coloration grise en milieu spécifique Postgate E (MFana 2, MFana 5 et CIana 1) ont été utilisées. Une souche MCana 2 a été prise comme contrôle. Les souches pures et un mélange de ces quatre souches (MFana 2, MFana 5, CIana 1 et MCana 2) ont été incubées dans du bouillon marin liquide 48h à 30°C. Puis, 1mL de chaque culture a été mis dans des bouteilles Scott de 100 mL contenant 100 mL de bouillon marin liquide Marine Broth® stérile à 37,4g/L et un coupon d'acier carbone DC01 attaché à un fil nylon stérile. Le milieu d'exposition est du bouillon marin à 50% (18,7g/L) permettant de se

rapprocher de la composition du milieu naturel (Phan et al., 2021). Cette première expérimentation a duré 15 jours à 30°C.

Pour la seconde expérimentation, deux souches ont été utilisées CIana1 (*Vibrio alginolyticus*) et MS5 (*Microbulbifer agaryliticus*). MS5 est une souche qui avait été utilisée lors d'un test de corrosivité au cours d'un stage de Master 2 et qui semblait avoir une influence sur la corrosion du DC01. La mise en culture des souches a été réalisée comme décrite ci-dessus à l'exception du milieu d'exposition qui était du bouillon marin à 37,4g/L en respectant les préconisations du fournisseur. Ainsi, sur une durée de 7 jours, deux prélèvements de coupons ont été faits : à 3 jours et à 7 jours. Pour les deux expérimentations, les bouteilles Scott ont été mises en anaérobiose à l'aide de réactifs Anaerocult® disposés dans un sac hermétique.

Chapitre III : Evaluation de l'influence des facteurs biotiques et abiotiques et de la présence de sargasses sur la corrosion des aciers

La corrosion marine, notamment des aciers, est bien référencée dans la littérature scientifique. Cette corrosion, ayant plusieurs causes possibles (action des ions chlorure, action des bactéries sulfato-réductrices ou encore création de zones d'aération différentielle en présence de biofilm) a été largement étudiée et est prise en compte par les professionnels de la mer qui s'équipent de matériels spécifiques en acier inoxydable par exemple. Cependant, l'arrivage massif de sargasses sur les côtes martiniquaises a perturbé et modifié cet environnement le rendant visiblement plus agressif pour les matériaux. L'étude présentée dans ce chapitre a pour objectif de qualifier et de quantifier la corrosivité de l'environnement marin en présence de sargasses pour des aciers immergés. Plusieurs paramètres physico-chimiques et/ou biologiques, connus pour être des facteurs de corrosion, ont été mesurés dans des environnements avec ou sans sargasses afin d'identifier leur impact respectif et plus globalement celui des sargasses. Les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre selon le plan suivant :

- (i) Tout d'abord, la recherche et l'identification des facteurs d'influence physico-chimiques. Pour cela, des suivis de température, du pH, de la conductivité, de la concentration en oxygène dissous et du potentiel redox dans les eaux des sites d'exposition ainsi que des concentrations en ions chlorure, sulfates et nitrates ont été réalisés de façon périodique pendant un an.
- (ii) Puis, la recherche et l'identification des facteurs d'influence biologiques. Ainsi, l'analyse des communautés bactériennes, après culture et isolement de souches bactériennes a permis de rechercher des genres bactériens connus pour être impliqués dans les phénomènes de corrosion microbienne ;

III.1 Caractérisation physico-chimique des sites d'immersion

Le pH, la température, la concentration en oxygène dissous, le potentiel redox, les concentrations en ions dissous (chlorures) ainsi que la disponibilité en nutriments (nitrates, sulfates) font partie des principaux paramètres influençant les phénomènes de corrosion des aciers en milieu marin (*cf.* I.2.3.2). Les données présentées ont été obtenues pendant un an entre juillet 2021 et août 2022 à raison d'un relevé mensuel (toutefois parfois espacé de 2 mois pour les sites de Cosmy (Co) et du Port du Marigot (PM)). Le site de Frégate Est 2 (FE2) est devenu

inaccessible après novembre 2021 suite à l'effondrement du ponton et n'a donc malheureusement pu faire l'objet de nouvelles mesures depuis cette date.

III.1.1 Suivi des paramètres physico-chimiques

III.1.1.1 La température.

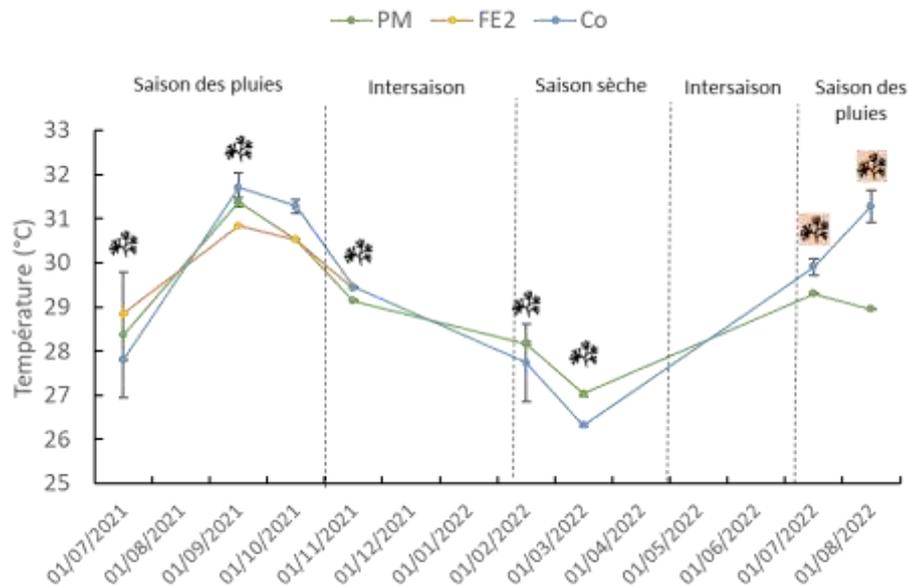


Figure III-1 Température moyenne relevée en fonction du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) selon les saisons et la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux 3 écarts-types. * ☄ présence de sargasses échouées ; ☄ présence de sargasses échouées uniquement à Co.

enregistrées en saison des pluies et les plus faibles en saison sèche et à l'intersaison.

Les valeurs maximales et minimales ont été enregistrées sur le site Co respectivement au mois de septembre 2021 et de mars 2022, soit $26 \pm 0,1^\circ\text{C}$ et $32^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. La température de l'eau a montré une variation similaire de 4 à 5 °C pour tous les sites étudiés. Ces valeurs sont proches de celles de la gamme de température mesurées dans les eaux côtières martiniquaises en 2019 ($26-29^\circ\text{C}$)⁵ même si on peut noter une différence moyenne de près de 3°C pour la valeur haute. Les températures supérieures à 30°C constituent un environnement favorable à un développement biologique accru et, notamment, de bactéries. La fluctuation de la température est liée à la saison : les extremums ont été relevés l'un en saison sèche (mars) et l'autre en saison des pluies (septembre). En Martinique, deux saisons sont identifiées : la saison sèche appelée "Carême" de mi-février à avril caractérisée par une humidité faible et la saison des pluies et des cyclones "Hivernage" de juin à octobre caractérisée par des températures et une humidité élevée. De plus, la faible profondeur d'eau pour les sites Co et PM permet des variations plus

⁵ Suivi physico-chimique des stations du réseau de surveillance des Masses d'eau côtières et de la masse d'eau de transition au titre de l'année 2018. Etat global partiel. Rapport de synthèse. (Desrosiers et Fanfard 2019)

importantes comparés aux zones où les températures ont été prélevées dans le cadre du rapport de la DCE. Les zones de la DCE sont des zones côtières éloignées du littoral situées dans la baie de Trinité et au large du Marigot. Donc, les températures relevées sur les 3 sites d'étude étant élevées, et la différence peu significative entre les sites, indiquerait que la corrosion serait équivalente sur les trois sites du point de vue de ce facteur.

III.1.1.2 La salinité et la conductivité

Les valeurs moyennes de salinité mesurées sur l'ensemble des trois sites varient entre 32 et 36 psu et celles de conductivité entre 49 et 58 mS/cm (Figure III-2).

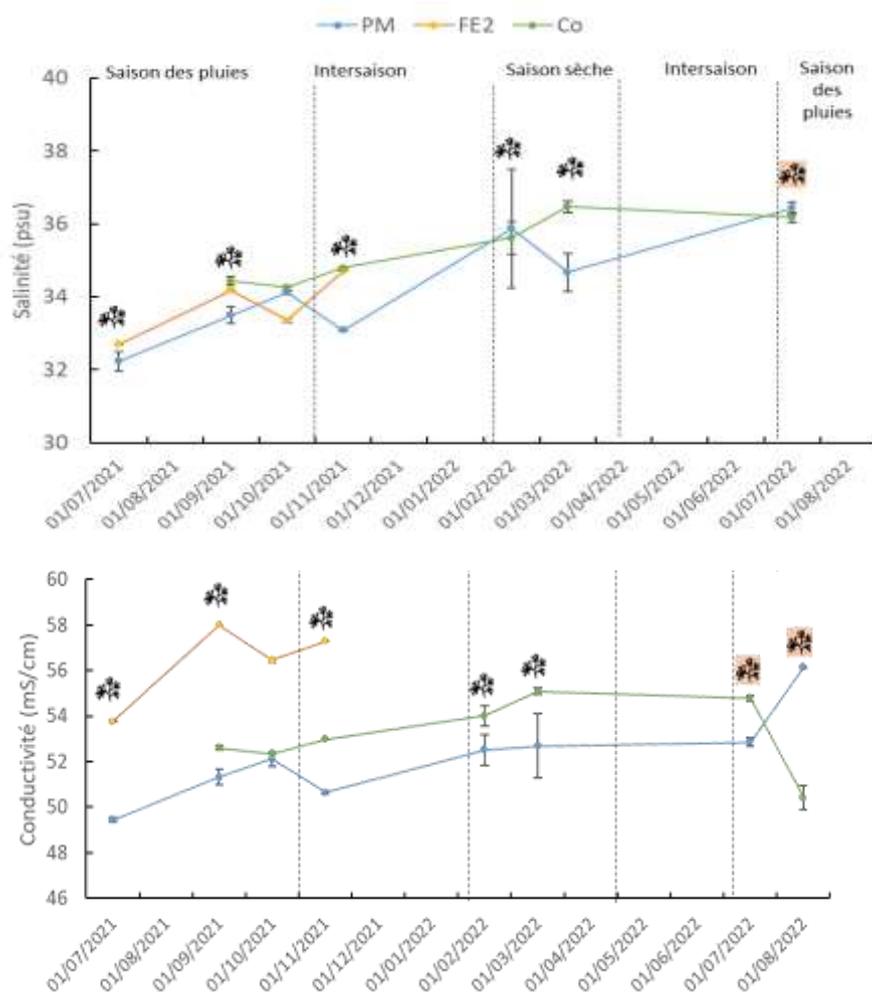


Figure III-2 Valeurs de salinité et de conductivité moyennes relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) selon les saisons et la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. * présence de sargasses échouées ; ** présence de sargasses échouées visibles uniquement à Co.

Concernant la salinité, la valeur minimale de 32 psu (« practical salinity unit ») a été enregistrée à PM en saison des pluies tandis que celle maximale (36 psu) l'a été sur le site Co en saison sèche. Ces valeurs sont proches de celles relevées dans les eaux côtières

martiniquaises qui se situent entre 34 et 36 psu. Les valeurs maximales de conductivité ont été enregistrées pour le site FE2 et les minimales à PM pour la conductivité et la salinité. Les fluctuations coïncident avec les variations connues pour les eaux côtières en Martinique notamment les masses d'eaux du plateau insulaire Nord Atlantique comprenant le site PM, du littoral du François au Vauclin pour FE2 et de la Baie de Trinité pour Co. Ainsi, une augmentation de la salinité est observée de janvier à mars suivie d'une diminution de mars à juin puis de nouveau une augmentation de juin à décembre⁶. Les diminutions peuvent être attribuées aux remontées du panache d'eau douce provenant des grands fleuves (Amazone et Orénoque) de l'Amérique du Sud. Toutefois, des effluents déversés non loin des zones d'exposition pourraient aussi expliquer la diminution des valeurs des paramètres mesurés en saison des pluies. Une rivière se trouve, en effet, à proximité de la zone d'immersion à PM et FE2 ainsi que des tuyaux de rejets d'eaux pluviales. De plus, la zone d'immersion pour le site FE2 se trouvait à plus de 100 m du rivage et la profondeur était supérieure à 1m. Ainsi, les eaux de surface seraient plus diluées et donc les paramètres plus stables. Cependant les valeurs plus élevées enregistrées à FE2 pourraient être liées à un apport de charges ioniques issues des effluents. Pour la conductivité, les mêmes variations sont observées pour les sites PM et Co. De ce fait, les variations de la salinité et de la conductivité ne semblent pas être influencées par la présence de sargasses. Ils ne devraient pas avoir une influence notable sur la corrosion des aciers liée à la présence de sels dissous et plus précisément les ions chlorure.

III.1.1.3 Le pH

Les valeurs de pH obtenues sur les 3 sites d'immersion varient respectivement de 5,8 à 7,4 à PM, de 6,8 à 7,7 à FE2 et de 7,5 à 8,2 à Co (Figure III-3). Les valeurs les plus faibles ont été enregistrées au site PM et les plus élevées au site Co. En comparaison avec la gamme de pH relevés dans les eaux côtières de Martinique en 2020 qui était de [8,1 - 8,2]⁶, ce sont les valeurs du site Co qui en sont les plus proches. Il est intéressant de noter que les 2 sites présentant une forte densité de sargasses sont les sites présentant les pH les plus bas et donc les eaux les plus acides (valeur de 5,8 pour le site PM). Il est possible d'envisager à ce stade une corrélation avec la présence de sargasses en décomposition matérialisée par les flotteurs qui se sont détachés des thalles des algues (Figure III-4).

⁶ Suivi physico-chimique des stations du réseau de surveillance des Masses d'eau côtières et de la masse d'eau de transition au titre de l'année 2020. Etat global partiel. Rapport de synthèse. (Desrosiers et De Bettignies 2021)

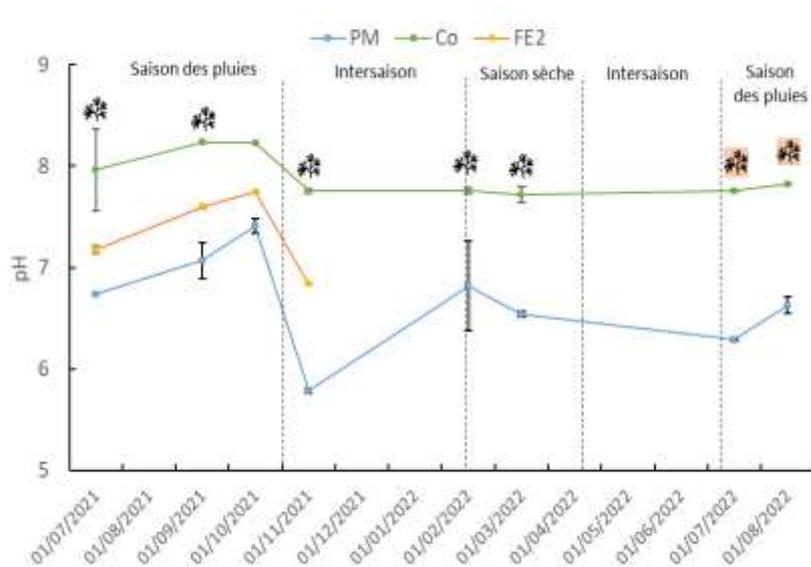


Figure III-3 pH moyens mesurés au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. * présence de sargasses échouées ; *x présence de sargasses échouées uniquement à Co.

En effet, il a été démontré par Olguin-Maciel et al. (2022) que la décomposition algale entraîne la production d'un lixiviat acide diminuant ainsi le pH. De plus, la décomposition de matières organiques telles que la biomasse de sargasses est liée à une activité microbienne importante entraînant la formation de gaz acides tels que l'hydrogène sulfuré (aussi appelé acide sulfhydrique) (Robledo et al. 2021) susceptibles d'influencer également le pH. Afin de confirmer cette corrélation sargasses/pH, l'aspect des sargasses sur le site PM a été comparé aux valeurs de pH, et ce à différentes dates (Figure III-4).

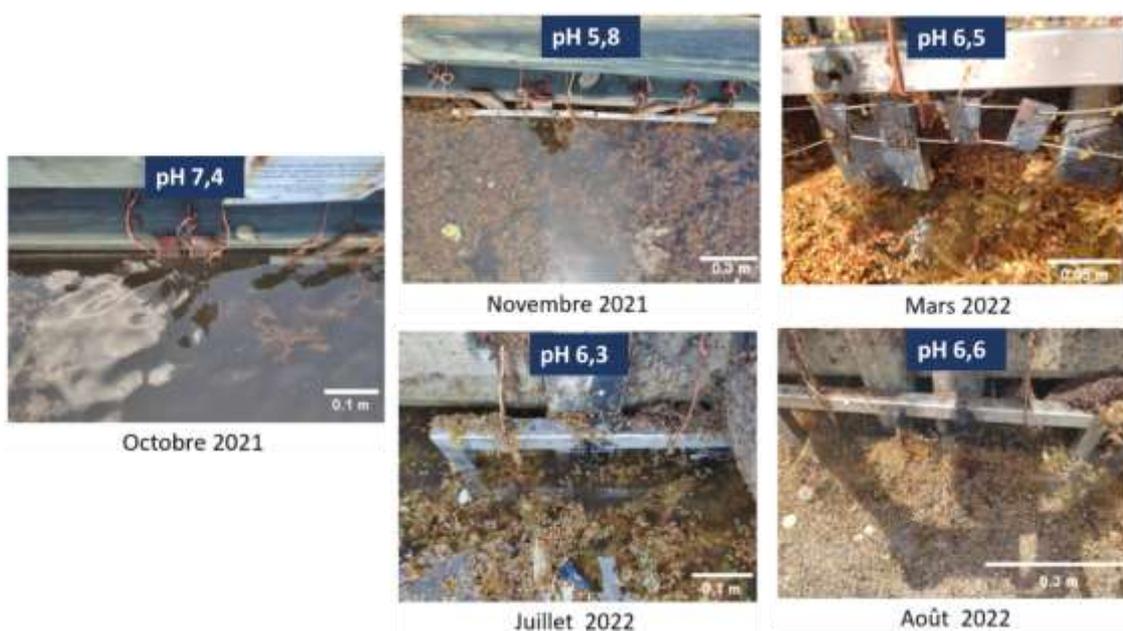


Figure III-4 Aspect des sargasses au Port du Marigot à différentes périodes dont les pH mesurés étaient respectivement de 7,4 (Octobre 2021), 5,8 (Novembre 2021), 6,5 (Mars 2022), 6,3 (Juillet 2022) et 6,6 (Août 2022).

Il apparaît clairement que le pH est bas en présence de sargasses alors qu’il est plus haut dès que les sargasses sont moins présentes sur le site (comme en octobre 2021).

III.1.1.4 La concentration en oxygène dissous (OD)

III.1.1.5 Les valeurs de OD mesurées sur les trois sites étaient majoritairement en-dessous des valeurs indiquées dans les rapports de la DCE qui étaient comprises entre 5 mg/L et 7 mg/L en 2022 (Figure III-5).

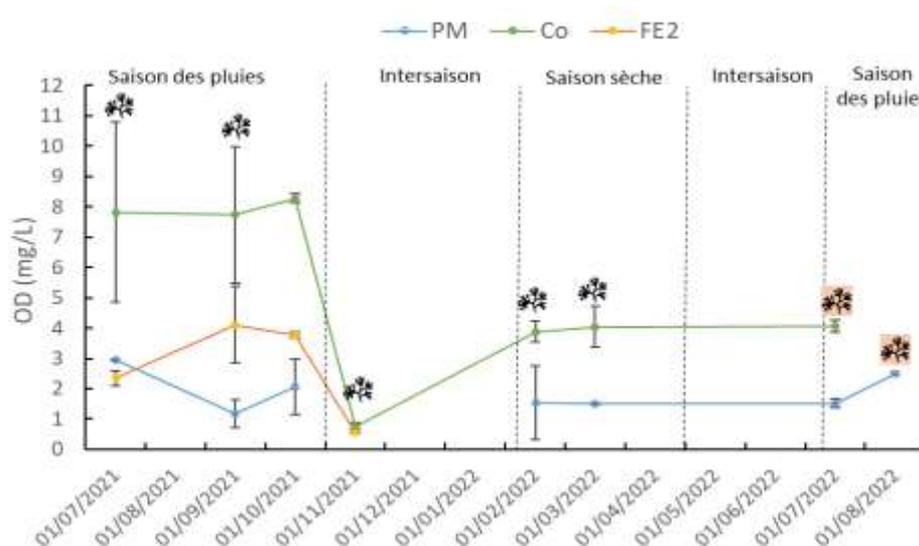


Figure III-5 Concentrations moyennes en oxygène dissous relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d’erreur correspondent aux écarts-types. 🌿 présence de sargasses échouées ; 🌿 présence de sargasses échouées uniquement à Co.

Les valeurs minimales et maximales étaient de 1,9 et 3,7 mg/L à PM, de 0,7 et 4,9 mg/L à FE2 et de 3,9 et 8,3 mg/L à Co. Les minimales ont toutes été enregistrées lors de la saison sèche. Les valeurs en OD les plus basses ont donc été trouvées sur les deux sites fortement touchés par les échouements de sargasses, à savoir PM et FE2. La forte demande en oxygène dans le milieu peut s’expliquer par son rôle nécessaire à la dégradation de la matière organique (ici sargasses) par les microorganismes présents dans le milieu ; ce qui est cohérent avec l’observation de sargasses en décomposition et de lixiviats (Cabanillas-Terán et al., 2019; Rodríguez-Martínez et al., 2019). Comme présenté en chapitre I, l’oxygène dissous est une espèce agressive participant à l’oxydation du fer en solution aérée et notamment à la corrosion de l’acier carbone (Sun et al., 2020). A contrario, la baisse d’OD pourrait, d’une part, entraîner une diminution de la corrosion mais, d’autre part, contribuer à la création de zones anoxiques (Robledo et al. 2021). Une zone est considérée « anoxique » lorsque les concentrations d’OD sont inférieures à 4 mg/L (Vaquer-Sunyer & Duarte, 2008). Ces conditions seraient donc

propices au développement de MSF (microorganismes sulfato-réducteurs) telles que les bactéries sulfato- réductrices connues pour être impliquées dans des phénomènes de biocorrosion. Pour les aciers inoxydables, la présence d'O₂ permet la formation d'un film protecteur composé d'oxydes en surface du métal (Davalos Monteiro et al., 2020) et réduirait le développement des MSF.

III.1.1.6 Le potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction (ou potentiel redox), mesuré à l'aide de la sonde multiparamétrique, évoluait différemment en fonction des sites d'exposition et au cours du temps pour un même site (Figure III-6).

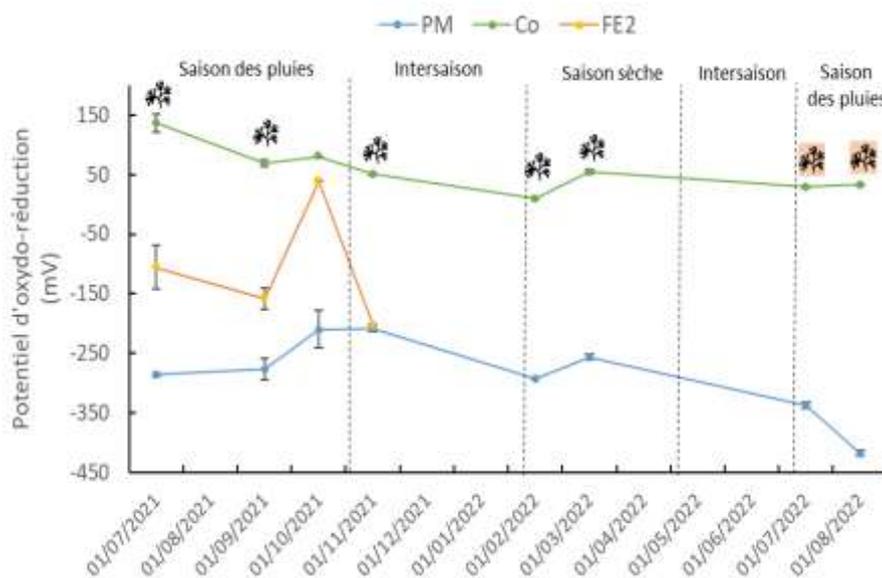
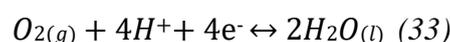


Figure III-6 Potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps relevé au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées; présence de sargasses échouées visibles uniquement à Co.

En effet, il est compris à PM entre -417 et -194 mV/ECS, à FE2 entre -202 et +40 mV/Ag/AgCl et à Co entre -38 et +141 mV/Ag/AgCl. Globalement, les sites PM et FE2 apparaissent comme étant plus réducteurs que Co. Les sites PM et FE2 se distinguent de nouveau par des valeurs allant dans le sens d'une corrosivité potentielle du milieu plus importante : un milieu plus réducteur favorisant la formation d'espèces réduites telles que la magnétite, les sulfures de fer. En outre, ce type de milieu contribue à la réduction d'O₂ (ce qui est cohérent avec les précédents relevés de concentrations en oxygène dissous) en conduisant à la formation de l'eau via l'équation 33 :



De plus, les valeurs de potentiel redox bas sont corrélables avec la présence des sargasses puisque les valeurs plus élevées enregistrées à PM et FE2 au mois d'octobre 2021 sont concomitantes avec l'absence de sargasses.

III.1.2 Suivi des concentrations en ions dissous

La présence des ions chlorure, nitrate et sulfate sont un facteur connu d'influence de la corrosion marine. En effet, les ions chlorures déstabilisent les couches protectrices des aciers inoxydables en créant des zones de corrosion localisée (Bhandari et al., 2015; Jin et al., 2014; D. G. Li et al., 2014). Les composés inorganiques comme les nitrates et sulfates participent au métabolisme de certains microorganismes marins tels que les bactéries sulfato-réductrices (ou autres) (James et Hattingh 2015 ; Muyzer et Stams 2008a) dont le rôle est clairement identifié dans les phénomènes de biocorrosion. Ainsi, le suivi de ces ions doit permettre d'apporter des éléments d'évaluation de la corrosivité des milieux d'étude.

III.1.2.1 Ions chlorure

Les valeurs moyennes pour la totalité de la période d'expérimentation sont respectivement de 22 g/L pour PM, 23 g/L pour FE2 et 24 g/L pour Co (Figure III-7).

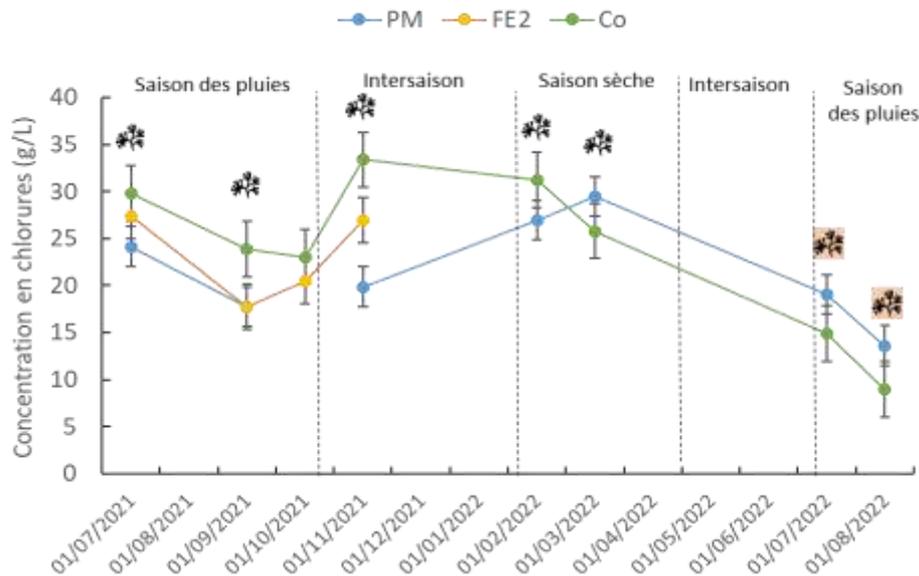


Figure III-7 Concentrations moyennes en chlorures relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. ❄️ présence de sargasses échouées ; ❄️ présence de sargasses échouées uniquement à Co.

Il n'y a donc pas de variations significatives entre les différents sites. Ces valeurs sont supérieures à celle de référence moyenne qui est d'environ 19 g/L pour une eau de mer avec une salinité de 35 (Damas 1965 ; Phull 2010). Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la

présence d'algues échouées et la concentration en chlorures sur la base de nos relevés. Toutefois, les ions chlorures aux valeurs de concentrations mesurées constituent bien un facteur d'influence de la corrosion ; il est alors logique de retrouver de la corrosion sur les 3 sites d'étude. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer une diminution des valeurs de concentration lors de la saison des pluies sur les sites PM et Co, baisse plus importante pendant la saison de 2022. Cette dilution pourrait s'expliquer par l'augmentation des arrivées d'eau douce sur les sites dues aux précipitations (Phull 2010). En effet, des précipitations importantes ont été enregistrées pendant les mois de juillet 2022 (à Trinité : 174 mm vs 132 mm pour juillet 2021) et d'août 2022 (à Trinité : 254 mm vs 178 mm pour juillet 2021) (Meteo France). De plus, comme observé pour la salinité, les concentrations sont plus faibles en saison des pluies (dilution due à l'apport d'eau douces) et plus fortes en périodes sèches.

III.1.2.2 Ions sulfate

Même si les concentrations en ions sulfate les plus élevées ont été mesurées sur le site Co 13,9 g/L en juillet 2021 et 12,5 g/L en mars 2022 - elles sont globalement du même ordre de grandeur sur l'ensemble des sites (Figure III-8).

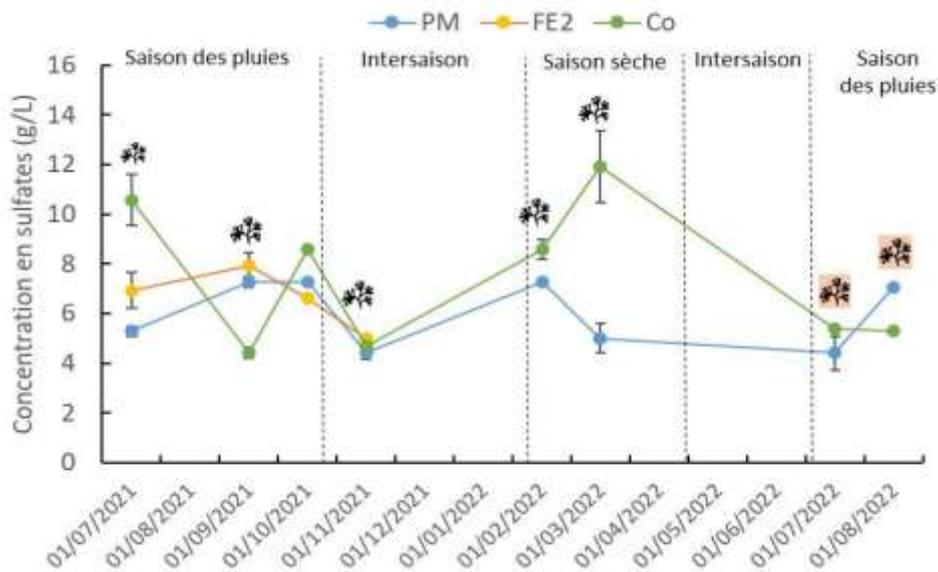


Figure III-8 Concentrations moyennes en sulfates relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. 🌿 présence de sargasses échouées ; 🌿 présence de sargasses échouées uniquement à Co à ces deux dates.

Les valeurs moyennes calculées sur la totalité de la durée d'expérimentation (toutes campagnes confondues) sont de 6 g/L pour PM, de 7 g/L pour FE2 et 7 g/L pour Co. De plus,

d'importantes fluctuations ont été relevées à Co sur toute la période de mesures ; on peut constater la présence de pics à 10-12 g/L en ions sulfates tandis que sur PM les valeurs restent proches de 6 g/L. Généralement, les valeurs relevées dans la littérature sont de l'ordre de 2,7 g/L en pleine mer pour une salinité de 35 psu (Phull 2010). Cette concentration est plus de 3 fois inférieure à celles mesurées sur les sites de l'étude. Ces pics pourraient traduire la présence d'une source de pollution ponctuelle différente de celles retrouvées sur le site PM. Il est possible que, dans ce cas aussi, les apports terrigènes et autres rejets (pluies, eaux de stations d'épuration, eaux douces) conduisent à une augmentation de la concentration en sulfates. Ces effluents enrichissent le milieu en matières organiques et inorganiques provenant du ruissellement des sols. Cette augmentation des sulfates ne semble pas liée à la décomposition de sargasses. Il a été effectivement publié que ces algues, dont les sargasses, ne contiennent que peu de dimethylsulfoniopropionate (DMSP). Le DMSP est un composé sulfuré organique formé lors de la dégradation de phytoplancton et d'algues (Yin & Wu, 2016). L'oxydation du DMSP permet notamment la formation de sulfates (Reisch et al., 2011). Par ailleurs, on n'observe pas de dilution liée aux saisons des pluies contrairement aux ions chlorure. Cependant, en se basant sur les paramètres mesurés précédemment (pH, OD et potentiel rédox), les valeurs de concentrations en sulfates sont aussi plus élevées sur le site Co où il y a peu ou pas de H₂S formé lors de la biodégradation des sargasses échouées dans la zone d'étude. Donc, l'hypothèse serait qu'en présence de sargasses échouées dégradées, il y aurait une consommation plus importante des sulfates présents dans le milieu par les MSRs (microorganismes sulfato-réducteurs).

III.1.2.3 Ions nitrate

Pour tous les sites confondus, il y a d'importantes fluctuations de la concentration en nitrates (Figure III-9). Les variations de plus grandes amplitudes ont été obtenues pour le site Co avec un maximum à 50 mg/L et un minimum de 4 mg/L pour l'ensemble des campagnes expérimentales. On remarque aussi la présence de grands écarts-types pour certaines valeurs à PM et Co en intersaison et en saison sèche. Les valeurs moyennes des sites sont 22 mg/L pour PM, 18 mg/L pour FE2 et 22 mg/L pour Co. Ces valeurs sont largement au-dessus de la gamme référencée par l'Office De l'Eau de Martinique (ODE) en mer variant entre 0,15 mg/L et 6 mg/L. En 2017, au niveau d'une station du nord-est de la Martinique (Macouba- Nord plage), il a été relevé des concentrations en nitrates de l'ordre de 30 mg/L et à la station Marigot-Anse

Charpentier de l'ordre de 6 mg/L (en période sèche et pluvieuse) dans les masses d'eau souterraine (limite de concentrations en nitrates fixée à 50 mg/L)⁷.

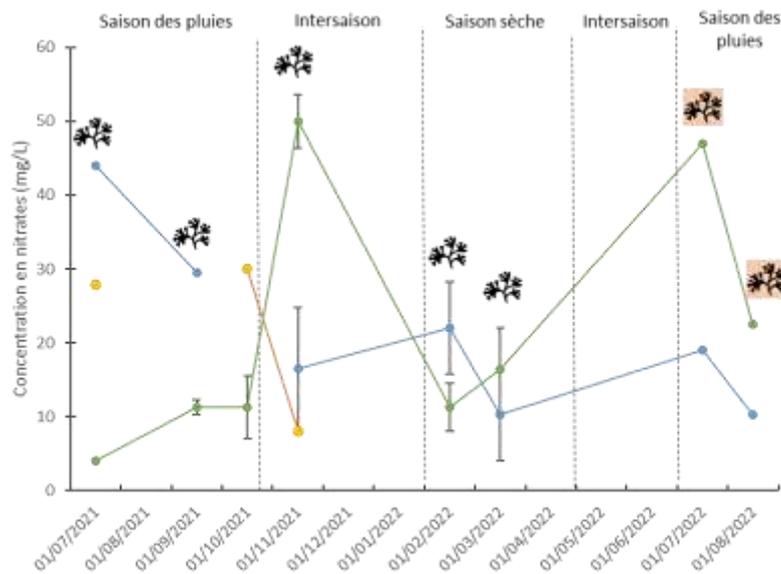


Figure III-9 Concentrations moyennes en nitrates relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. 🌿 présence de sargasses échouées ; 🌿 présence de sargasses échouées uniquement à Co à ces deux dates.

Il a été identifié qu'en général les concentrations en nitrates supérieures à 10 mg/L sont dues à une pollution d'origine anthropique⁷. Ces modifications pourraient donc s'expliquer par l'augmentation des précipitations pendant la grande saison des pluies qui a lieu de juin à novembre. En effet, pendant cette période, les rejets issus des activités humaines et les phénomènes de ruissellements des sols environnants plus importants pourraient drainer une grande quantité de polluants et de matières organiques vers la mer (Bhandari et al. 2015 ; Phull 2010).

Conclusion

Dans le Tableau III-1, les moyennes des paramètres mesurés (température, salinité, conductivité, concentration en chlorures, en sulfates et en nitrates) ont été compilées pour chaque site. Vis-à-vis des 3 paramètres (température, salinité et conductivité) et de la concentration en ions chlorure, les échantillons ont évolué dans un environnement quasi similaire. Ces paramètres ne sont pas corrélables avec la présence ou non des sargasses dans les milieux d'étude. Les valeurs de salinité et de température relevées sont similaires avec celles d'un Port au Portugal et l'eau de mer au Sud de l'Inde. La grande variabilité des concentrations

⁷ Évaluation de l'état des masses d'eau souterraine de la Martinique – Rapport annuel 2017. L. Nascimento et Tailamé 2018

en ion chlorures, sulfates et nitrates sur l'ensemble des sites ne permet pas de conclure sur un impact possible des sargasses sur ces facteurs. Pour les nitrates, sur ce même site en Inde, on retrouve une partie de notre gamme de concentration mesurées.

Tableau III-1 Valeurs moyennes des paramètres mesurés en fonction des sites d'exposition (Port du Marigot, Frégate Est 2 et Cosmy).

	Port du Marigot	Plage de Frégate Est 2	Baie de Cosmy	Port de Leixões (Antunes et al., 2020)	Eau de mer, Sud de l'Inde (Rajeev et al., 2019)
Température (°C)	27-31	29-31	27,8-32	16-19	27-31
pH	5,8-7,4	6,8-7,7	7,7-8,2	7,09-7,67	7,6-8,2
Potentiel redox (mV)	-417 - -208	-201 - +39,6	+33,2 - +137		
Conductivité (mS/cm)	49-56	53-58	50-55		
Salinité (psu)	32-36	33-35	34-37	29,8-31,5	38-40
OD (mg/L)	1,9-3,7	0,7-4,9	3,9-8,3		4,1-5,9
Chlorures (g/L)	14-27	17,8-27,0	9,0-33		
Sulfates (g/L)	4,4-7,3	5,0-7,9	4,4-12		
Nitrates (mg/L)	10-44	5,5-30	4-50		4,8-13

Toutefois, les valeurs maximales sont nettement plus élevées sur nos sites d'exposition. La saisonnalité et les pollutions anthropiques restent privilégiées pour expliquer ces variations.

A l'inverse, le pH, la concentration en oxygène dissous et le potentiel redox ont montré des différences significatives sur les 3 sites. En effet, sur les sites abondants en sargasses échouées, PM et FE2, le pH était globalement plus faible que sur le site Co où les sargasses échouées étaient peu présentes et éloignées de la zone d'étude (120m). La concentration en oxygène dissous a montré les plus faibles valeurs sur les sites PM et FE2 également, des sites où les sargasses étaient présentes quasi continûment. De plus, les conditions à PM et FE2 étaient

celles d'eaux anoxiques, déjà corrélées avec la présence abondante d'algues échouées. Pour les deux autres sites trouvés dans la littérature, les valeurs de pH sont globalement semblables mais les valeurs minimales sont à 7,09 (Port de Leixões) (J. T. Antunes et al., 2020) et 7,6 (Inde) (Rajeev et al., 2019) vs 5,8 (PM). Enfin, PM et FE2 présentaient des conditions de milieu plus réductrices avec des potentiels redox plus bas que ceux de Co. Ces trois sites étant géographiquement proches (côte Atlantique Nord), il est possible d'émettre l'hypothèse que l'évolution des paramètres pH, concentration en oxygène dissous et potentiel redox vers des conditions favorables à la corrosion marine des aciers est due à la présence forte des sargasses échouées plus particulièrement lorsqu'elles sont très dégradées. En outre, ces observations peuvent être liées à l'état de décomposition des algues sur les sites PM et FE2. Ainsi, les valeurs mesurées du site FE2 (pH plus proche de 7, potentiel redox plus élevé et concentration maximale en oxygène dissous plus élevée) comparées à celles du site PM sont dues à un meilleur état général des sargasses (moins dégradées) et à la profondeur de la colonne d'eau (>1m) sur le site FE2. Cette dernière favoriserait probablement de meilleurs échanges entre les phases gazeuse et liquide et une dilution des lixiviats lors de la recirculation des masses d'eau.

En conclusion, les facteurs physico-chimiques influencés par la présence de radeaux de sargasses sont : le pH, la concentration en oxygène dissous et le potentiel redox. Comme expliqué dans le chapitre I, ces paramètres jouent un rôle important à la fois lors de la corrosion marine des aciers mais aussi en favorisant le développement de microorganismes sulfato-réducteurs qui y sont impliqués. Or à PM, le pH, OD et le potentiel redox les plus faibles ont été mesurés. Donc, ce site serait potentiellement plus agressif pour les aciers en considérant ces facteurs physico-chimiques. En outre, d'autres paramètres mettent en évidence la présence d'ions agressifs (ions chlorure) et de sulfates disponibles pour les MSR qui peut accélérer ce phénomène de corrosion.

III.2 Evaluation des facteurs d'influence biologiques de la corrosion marine

Les surfaces métalliques immergées en eau de mer sont rapidement colonisées (Dang & Lovell, 2016) car elles fournissent un substrat pour la fixation des micro et macroorganismes. Le biofouling correspond à cet encrassement biologique présent sur une surface après immersion (Bunet 2020). Le biofilm une fois formé peut accélérer la dégradation du métal (Usher et al. 2014 ; Wen 2017) en abritant des bactéries impliquées dans les phénomènes de corrosion telles que les BSR, FOB, SOB (Beech et Sunner 2004 ; Černoušek et al. 2020) et des produits issus du métabolisme des organismes présents comme les acides biogéniques (Beech & Sunner, 2004; Guezennec, 1990; Vishwakarma & Anandkumar, 2018). Ce phénomène

correspond, scientifiquement, à la biocorrosion ou CIM (Corrosion Induite par les Microorganismes).

Les radeaux de sargasses sont considérés comme des écosystèmes flottants caractérisés par une grande biodiversité (Antonio-Martínez et al., 2020; Louime et al., 2017; Smetacek & Zingone, 2013). Parmi cette faune, des communautés bactériennes sont retrouvées dont le genre *Vibrio* est le plus abondant (Mei et al., 2019; Michotey et al., 2020; Theirlynck et al., 2023). Des microorganismes sulfato-réducteurs ont également été retrouvés sur des radeaux de sargasses en Guadeloupe et en Martinique (notamment au Port du Marigot) (Hervé et al., 2021). Précédemment, il a été démontré que la présence de radeaux de sargasses avait une influence sur le pH, la concentration en oxygène dissous (OD) et sur le potentiel redox des zones d'immersion. Cela n'est pas surprenant puisque ces paramètres sont des marqueurs du développement de la vie (Antonio-Martínez et al., 2020; Vaquer-Sunyer & Duarte, 2008) et indiquent des modifications au niveau de la composition de l'eau de mer. En plus des facteurs physico-chimiques, des facteurs biologiques tels que la nature des communautés microbiennes présentes dans le milieu mais aussi sur les échantillons d'acier immergé peuvent également renseigner sur le caractère corrosif des milieux étudiés. De plus, les caractéristiques des biofilms formés à la surface des échantillons tels que le biovolume, la composition peuvent également apporter des informations importantes.

III.2.1 Analyses des communautés bactériennes

Des analyses des communautés bactériennes ont été réalisées de manière à :

- Déterminer et comparer la composition bactérienne de biofilm jeune en comparaison du biofilm bien établi sur les aciers immergés.
- Identifier une éventuelle variation des communautés bactériennes inter sites.
- Identifier les communautés bactériennes communes, d'une part, aux biofilms des radeaux de sargasses et à ceux développés sur les aciers, et, d'autre part, présentes à la surface des aciers et dans l'eau de mer.

Les échantillons considérés ont été obtenus après extraction d'ADN du biofilm présents :

- À la surface des coupons d'aciers immergés à PM et Co durant 1 nuit, 7 jours et 90 jours ;
- Dans l'eau de mer prélevée à PM et Co lors des récupérations de coupons immergés durant 7 jours et 90 jours, après filtration sur membrane stérile de 0,2 μ m (extraction réalisée sur la membrane) ;

- À la surface des sargasses récoltées à PM et Co lors des récupérations de coupons immergés durant 7 jours et 90 jours.

La composition de l'eau de mer, celle des biofilms obtenus sur 304L à PM et Co à 90 jours et la composition du biofilm de sargasses à PM à 90 jours sont présentées ci-dessous. Tous les autres échantillons contenaient une trop faible quantité d'ADN pour permettre leur séquençage.

III.2.1.1 Communauté microbienne de l'eau de mer

En octobre 2021, il a été identifié dans l'eau de mer du site PM : des *Pseudomonadota* 85% (*Epsilonproteobacteria* : 38%, *Alphaproteobacteria* : 11%, *Gammaproteobacteria* : 7%), *Thermodesulfobacteriota* (*Desulfomonadia* : 10%), des *Spirochaetota* (*Spirochaetia* : 12%), *Bacillota* (*Clostridia* : 12%) et des *Bacteroidota* (*Flavobacteriia* : 7%, *Cytophagia* : 2%, *Bacteroidia* : 1%) (Figure III-10).

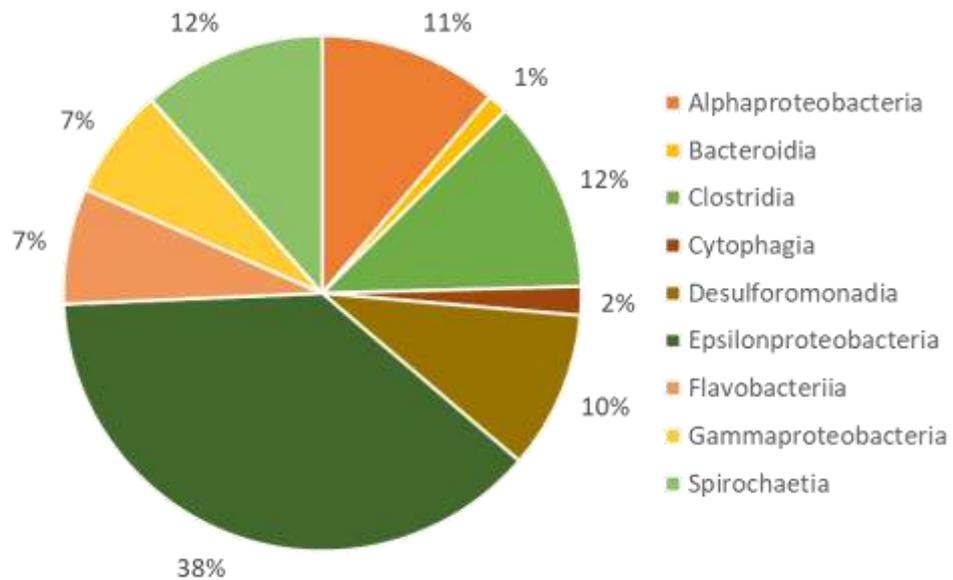


Figure III-10 Abondance relative des communautés bactériennes (par ordre) retrouvées dans l'eau de mer du Port du Marigot au mois d'octobre 2021.

En la comparant à celle des zones différentes de celle de l'étude (sites en Guadeloupe et en Martinique) en 2018 par Hervé et al. 2021 (Figure III-11), les principaux phyla retrouvés par ordre d'abondance sont : *Proteobacteria* (34%), *Bacteroidetes* (22%), *Planctomycetes* (9%). Les différences entre les compositions bactériennes pourraient s'expliquer par les sites de prélèvements, la période d'échantillonnage qui est différente sur les sites, l'état de décomposition des sargasses sur les sites, les paramètres du milieu (pH, OD, potentiel rédox) et la méthode d'échantillonnage. Au sein des *Thermodesulfobacteria*, les *Desulfomonadia* (*Desulfomonadales* : 10%) présentes sont impliquées dans les phénomènes de biocorrosion

et qui comprennent de nombreuses bactéries sulfato-réductrices (Moura et al. 2018 ; Unsal et al. 2016). Or, dans l'eau de mer dans le sud de l'Inde, les *Thermodesulfobacteriota* représentent

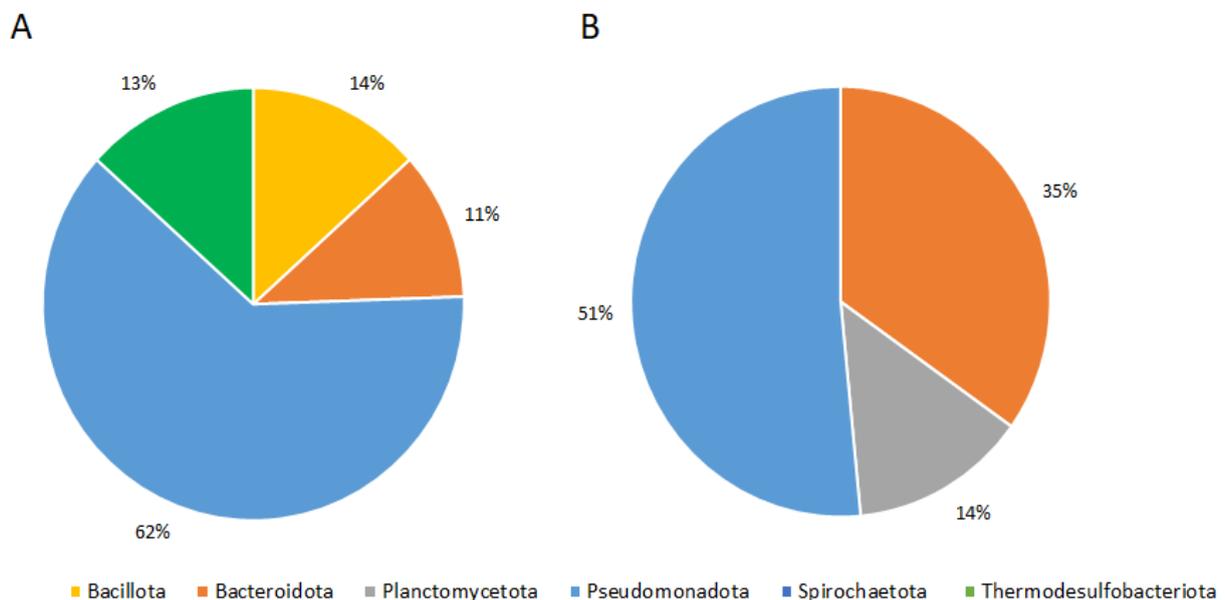


Figure III-11 Abondance relative des communautés bactériennes (au niveau du phylum) retrouvée dans l'eau de mer du Port du Marigot (A) et dans les eaux de mer de Guadeloupe et Martinique par Hervé et al., 2021 (B).

moins de 0,1% retrouvés dans l'eau de mer (Rajeev et al., 2019).

III.2.2 Colonisation des surfaces des coupons métalliques

La composition du biofilm en utilisant des macrophotographies des coupons, des estimations du biovolume sur le 304L et la distribution des communautés microbiennes en surface du 316L seront présentées dans cette partie. Les coupons obtenus ont été immergés sur des durées allant de 7 jours à 90 jours.

III.2.2.1 Composition du biofilm en surface des coupons

Pour un même temps d'immersion, le biofouling présent à la surface des coupons est visuellement différent entre les trois sites (Figure III-12). Par exemple, sur le site PM, les coupons sont recouverts d'un biofilm rougeâtre au niveau de la partie centrale et sur les extrémités des coupons. Des différences sont également visibles en fonction des conditions d'immersion pour ce site. Un dépôt blanchâtre et des fragments de sargasses sont visibles, mais uniquement pour les coupons positionnés sous la limite de la basse mer. Sur le site FE2, les coupons de 304L sont recouverts d'un dépôt marron et de balanes (montrées par des flèches jaunes Figure III-12). Sur le site Co, le cadre et les coupons sont colonisés par une grande diversité d'algues vertes filamenteuses et d'algues brunes identifiées telles que *Padina sp.* Les biofilms sont denses et semblent mélangés avec les produits de corrosion. Ces différences de

colonisation observées et la diversification du biofouling peuvent s'expliquer par le fait que le site Co regroupe des paramètres physico-chimiques (valeurs de concentration en OD, pH, redox plus élevées) plus propices au développement des organismes que les autres sites. Comme détaillé dans la partie précédente, une concentration en OD inférieure à 4 mg/L implique une anoxie du milieu. Ainsi seuls les organismes peu exigeants en oxygène, d'un point de vue métabolique, peuvent survivre et s'y développer (Rodríguez-Martínez et al., 2019; Vaquer-Sunyer & Duarte, 2008).

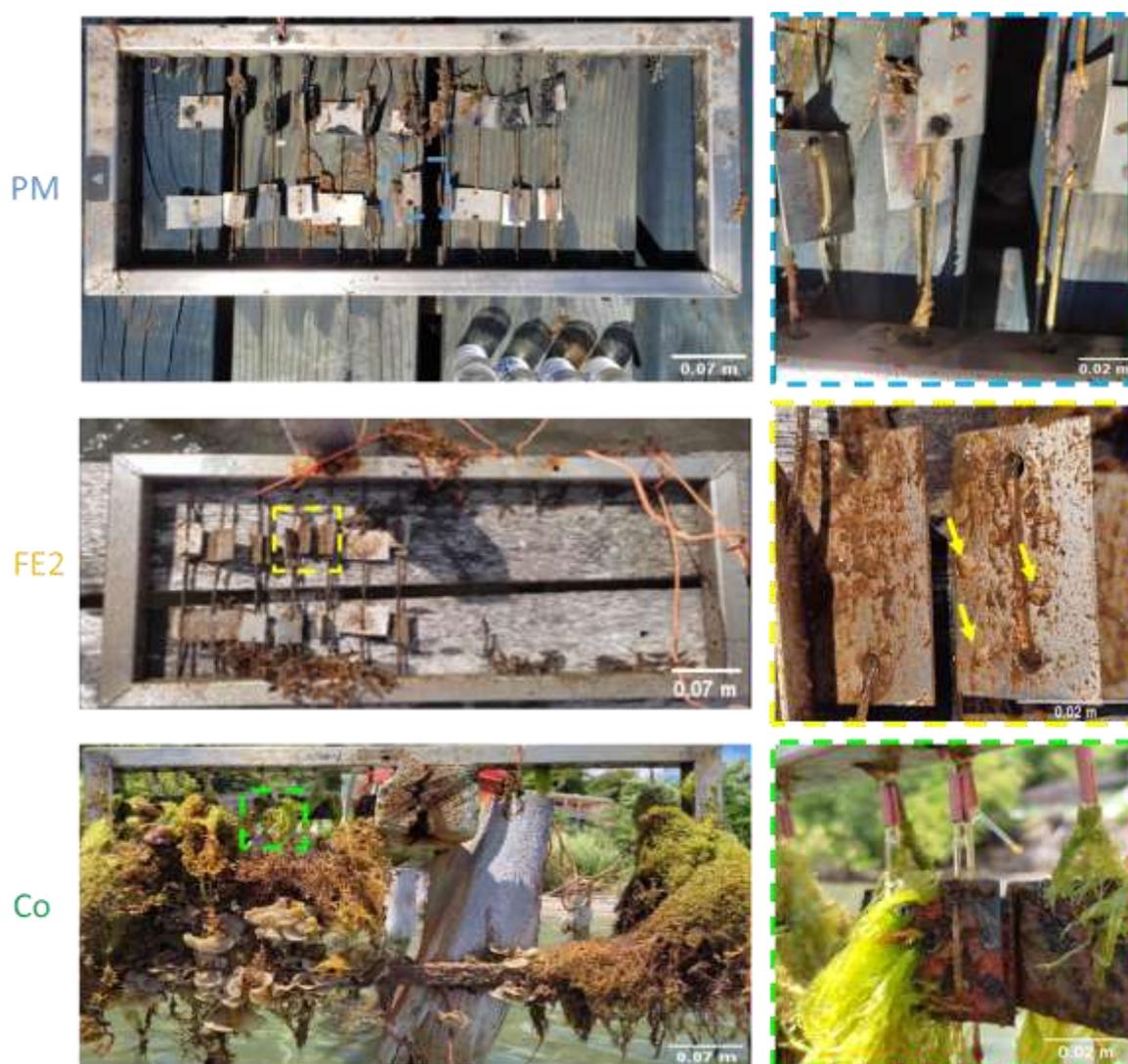


Figure III-12 Macrographies des cadres et coupons immergés pendant 90 jours au Port de Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co). Flèches jaunes : balanes fixées à la surface du 304L.

Les sites PM et FE2 où les radeaux de sargasses sont présents seraient donc moins favorables au développement d'un biofilm dense et diversifié. En effet, Antonio-Martínez *et al.* (2020) ont démontré qu'une exposition croissante au lixiviat issu de la décomposition de sargasses (25%, 50% et 100%) a un effet sur le développement des larves du corail corne d'élan

Acropora palmata. Avec 25% de lixiviat (OD de 1,5 mg/L et un pH de 7,5), les larves du corail corne d'élan *Acropora palmata* ont une vitesse de nage réduite, des déplacements en spirales et restent majoritairement immobiles. Ce comportement est généralement observé lors d'épisodes de stress chez les larves. Ce comportement est plus prononcé avec une concentration croissante en lixiviat. Ceci montre bien que la présence de lixiviat a une influence négative sur le développement de ces organismes.

III.2.2.1.1 Biofouling-observation microscopique

Pour tous les sites et pour chaque temps d'immersion, l'observation au microscope confocal a montré des bactéries (en vert) et de la chlorophylle (en rouge) à la surface des coupons (par marquage au SYTO 9) (Figure III-13).

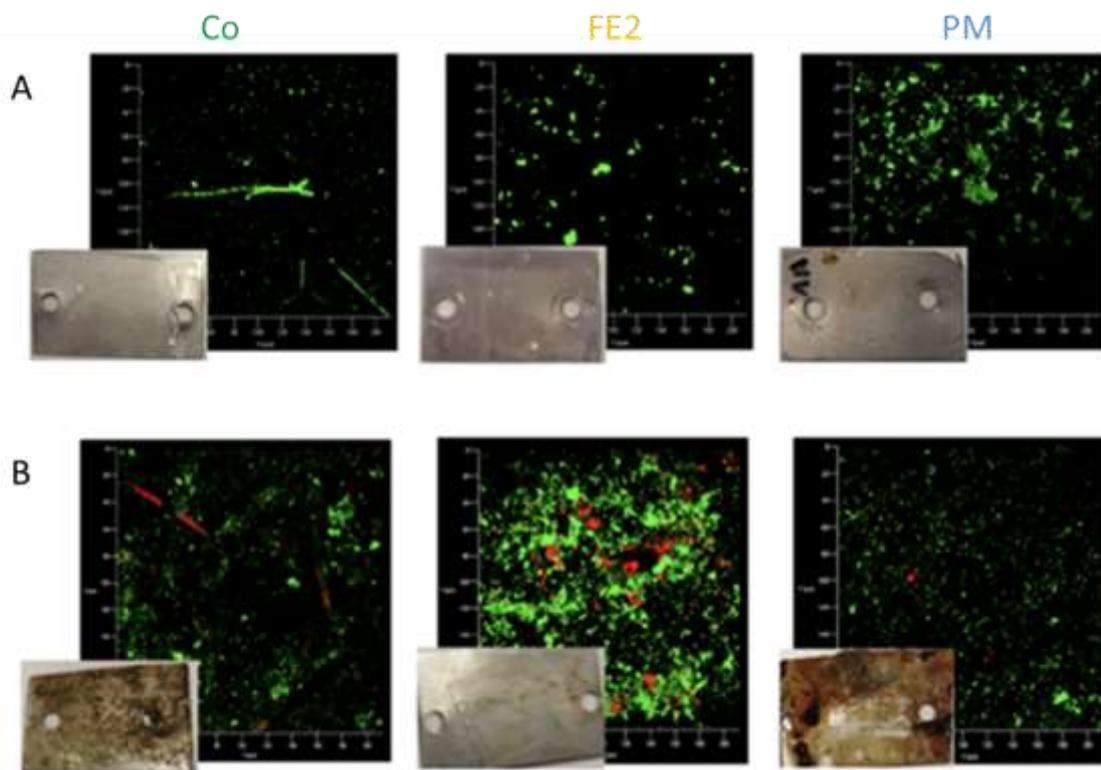


Figure III-13 Estimation du biovolume associé aux surfaces des coupons d'aciers inoxydables 304L marqués au SYTO9 par microscopie confocale après immersion de 7 jours (A) et 60 jours (B) au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co). Vert = bactéries ; rouge = organisme chlorophyllien.

Pour précision, seules les surfaces des coupons 304L ont fait l'objet d'analyse de surface microscopique en raison de la trop grande fragilité des couches superficielles du DC01 après immersion. Après 7 jours d'immersion, une diversité morphologique était observable à la surface des coupons avec la présence simultanée de coques, de bacilles, d'amas et de formes filamenteuses (Figure III-13A). Cette diversité était répartie de manière hétérogène sur la

surface des échantillons. La quantité d'organismes varie en fonction du temps d'immersion et du site. Ainsi, pour tous les sites, bactéries et chlorophylle sont en quantité plus importante à 60 jours plutôt qu'à 7 jours. Après 60 jours d'immersion, toutes les surfaces étaient complètement recouvertes par le biofilm ne permettant pas l'estimation du biovolume (Figure III-13B).

Cependant, une quantité plus importante de chlorophylle est présente à la surface des coupons du site FE2 en comparaison avec celles du site Co et à fortiori avec celles du site PM. Cette observation confirme celles réalisées avec les macrographies. En effet, une plus grande diversité d'organismes se retrouve sur les surfaces exposées à Co et FE2 plutôt que sur celles exposées à PM. Cela peut être attribué aux valeurs des constantes physico-chimiques plus favorables du milieu Co comme cela a été discuté dans la partie précédente.

III.2.2.1.2 Estimation du biovolume

L'estimation du biovolume a été réalisée uniquement pour les coupons d'acier 304L et 316L après marquage au SYTO9 et observation au microscope confocal à balayage laser. A partir de 60 jours, le biofilm étant très épais, l'estimation de son biovolume a semblé moins pertinente. Les biofilms de deux séries d'expérimentations ont donc été retenus pour faire l'objet d'analyses :

- Ceux issus d'une exposition en parallèle des échantillons d'acier 304L sur les sites PM, FE2 et Co pendant 7 jours (Figure III-14);
- Ceux issus des expositions en parallèle sur site (PM et Co) et en laboratoire (réalisation de microcosmes) d'aciers 316L pendant 15 jours et 30 jours (Figure III-15; Figure III-16).

Après analyse, le biovolume estimé à la surface des coupons exposés à PM était significativement supérieur (p-value <0,03), d'un facteur de 4, avec $1,3 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ par rapport à $0,1 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ pour FE2. Le biovolume de Co est estimé à $0,3 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ (Figure III-14).

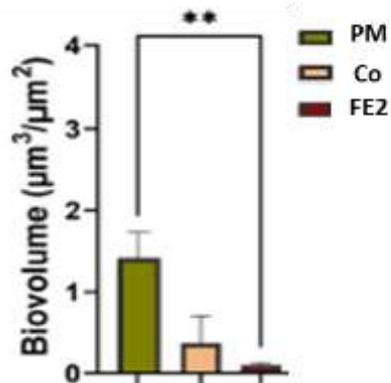
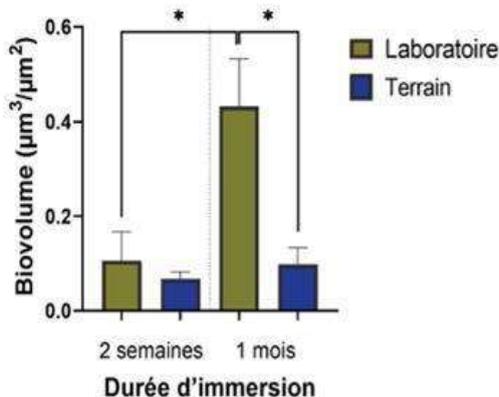


Figure III-14 Estimation du biovolume des coupons de 304L après 7 jours d’immersion sur site dans la baie de Cosmy (Co) et au Port du Marigot (PM). *** très significatif (p-value <0,01); ** significatif (p-value <0,03; * peu significatif (p-value < 0,05).

Ceci corrobore l’hypothèse d’une colonisation de la surface plus importante sur ce site où les radeaux de sargasses sont présents de manière continue. Il semble donc bien que les conditions du milieu vues précédemment favoriseraient le développement de certaines espèces bactériennes par rapport à d’autres espèces microbiennes. Par ailleurs, dans une autre expérience, des coupons de 316L ont été immergés en réacteur au laboratoire dans des eaux de mer de Co et PM filtrées à 20µm pendant 2 semaines et 1 mois ainsi que sur le terrain sur les sites Co et PM (Figure III-15).

Des sargasses prélevées sur le terrain (à PM) ont été ajoutées dans la moitié des réacteurs au laboratoire afin de déterminer si la présence des algues sargasses avait une influence significative sur la colonisation des surfaces en termes de biovolume.

Impact des conditions d’immersion à Cosmy



Impact des conditions d’immersion à Port Marigot

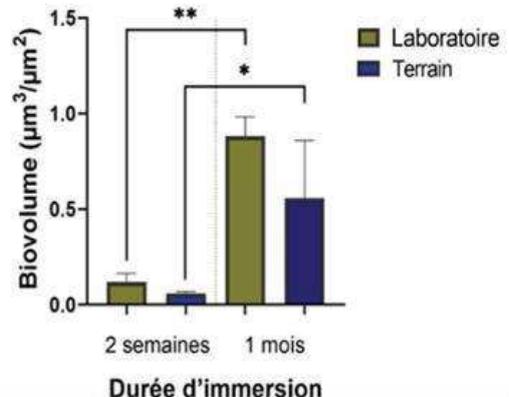


Figure III-15 Estimation du biovolume des coupons de 316L après 15 jours et 30 jours d’immersion sur site “terrain” et en laboratoire (eau de mer filtrée à 20 µm) dans la baie de Cosmy (Co) et au Port du Marigot (PM). *** très significatif (p-value <0,01); ** significatif (p-value <0,03; * peu significatif (p-value < 0,05).

Pour une simplification d’écriture, les microcosmes sans sargasses sont identifiés par la mention “Laboratoire” alors que les réacteurs contenant des sargasses le sont par la mention “Sargasses”

dans la Figure III-16, indépendamment du site étudié PM et Co. Pour les coupons sur le terrain, la mention “Terrain” est utilisée.

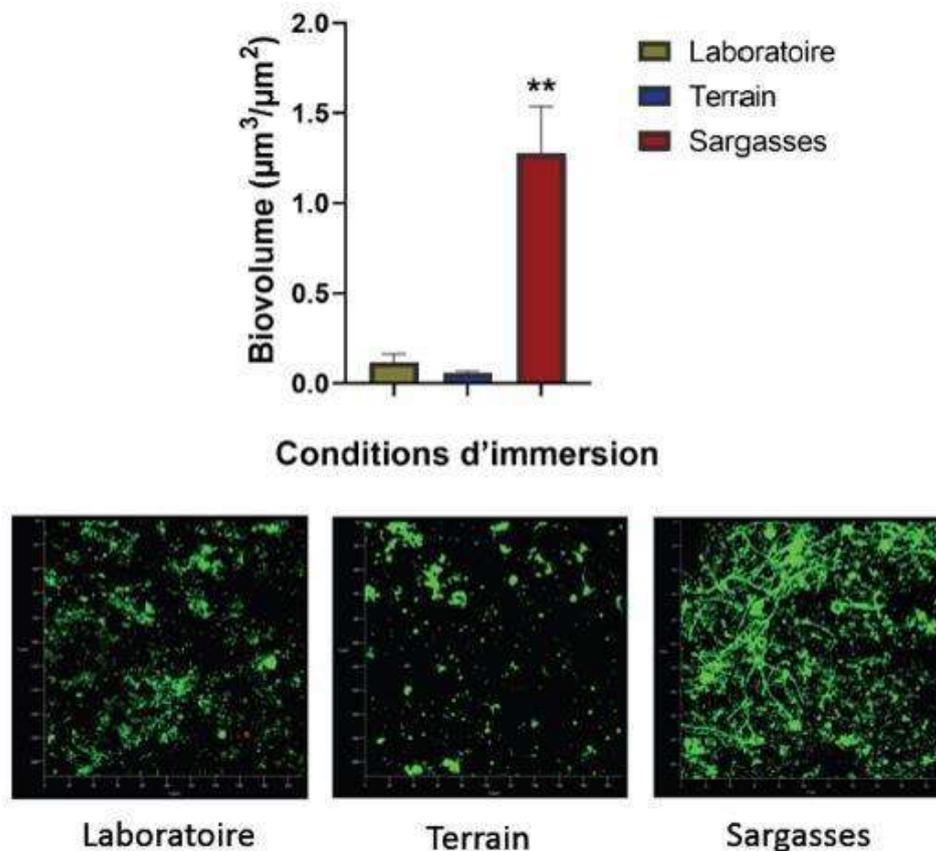


Figure III-16 Estimation du biovolume associé aux surfaces des coupons d'aciers inoxydables 316L marqués au SYTO9 par microscopie confocale après immersion de 15 jours dans deux conditions : laboratoire (eau de mer filtrée à 20 μm), Sargasses (eau de filtrée à 20 μm + sargasses) et terrain (sur site). Vert = bactéries ; rouge = organisme chlorophyllien. *** très significatif (p-value <0,01) ; ** significatif (p-value <0,03) ; * peu significatif (p-value < 0,05).

Après observation de l'ensemble des conditions d'exposition et des significativités (indiqués par des astérix), le biovolume apparaît significativement plus important pour les conditions en réacteur (“Laboratoire” et “Sargasses”) que pour la condition “Terrain”. Cette différence significative relevée entre les conditions d'expérimentation peut s'expliquer par plusieurs facteurs qui influencent la croissance du biofilm : i) la présence de paramètres propres au terrain tels que l'hydrodynamisme, l'ensoleillement, le marnage, le vent non reproduits en laboratoire, ii) la cinétique de décomposition des sargasses semblant moins rapide en laboratoire, iii) le bullage constant en oxygène dans les réacteurs. Pour le site PM, une différence significative est observée entre le biovolume de la condition “Laboratoire” entre 2 semaines et 1 mois de même que pour la condition “Terrain” avec une plus faible significativité. Cela traduirait que le biovolume donc le biofilm s'est densifié au cours du temps avec des conditions “Laboratoire” qui favoriseraient son développement. Par ailleurs, le biovolume est significativement plus important pour la condition “Sargasses” que pour toutes les autres. Ainsi,

pour le site PM, il est de $1,3 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ en condition “Sargasses” alors qu’il était seulement de $0,1 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ en condition “Terrain” et de $0,2 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ en condition “Laboratoire”. Au regard de ces éléments, il semble que la présence des sargasses joue un rôle sur la colonisation des surfaces par les bactéries. Cela pourrait être liée à la communauté bactérienne associée aux radeaux de sargasses qui coloniserait la surface disponible et/ou aux conditions sélectives que les sargasses établissent rendant favorables l’adhésion de certains types bactériens. On observe la présence d’un peu de chlorophylle retrouvée uniquement en laboratoire dans la condition eau de mer filtrée *in vitro* qui semble correspondre à la présence de microalgues ou de cyanobactéries ou de dépôts algaux. Il est également envisageable que les sargasses inhibent la croissance d’autres algues suite à la formation des lixiviats et à cause des produits de dégradation qui modifient la qualité de l’eau, augmentant sa turbidité (matière organique en suspension) et diminuant la OD (Antonio-Martínez et al. 2020).

III.2.2.1.3 Distribution des bactéries sur le 316L

Le microscope électronique à balayage a permis d’observer : i) la répartition du biofilm sur plusieurs zones d’une surface de coupons de 316L et ii) les structures formées après 30 jours d’immersion au Port du Marigot et dans la baie de Cosmy. Au Port du Marigot, différents éléments recouvrant la surface pourraient correspondre à des produits de corrosion (Figure III-17A-C) associés à des bactéries en forme de bâtonnets et de coques. Sur le site de Cosmy (Figure III-17 D-E), des filaments sont visibles ; des bactéries et des produits de corrosion sont également présents. Ces filaments sont présentés comme étant les « traces » des exopolymères ou EPS (déshydratés par le vide présent à l’intérieur de la chambre du MEB) constituant la matrice du biofilm. Ces exopolymères sont généralement produits par certaines bactéries dites pionnières ; ils conduisent à la formation d’une matrice qui facilite l’établissement d’autres micro-/macroorganismes (J. T. Antunes et al., 2020; Brian-Jaisson, 2014; Dang & Lovell, 2016).

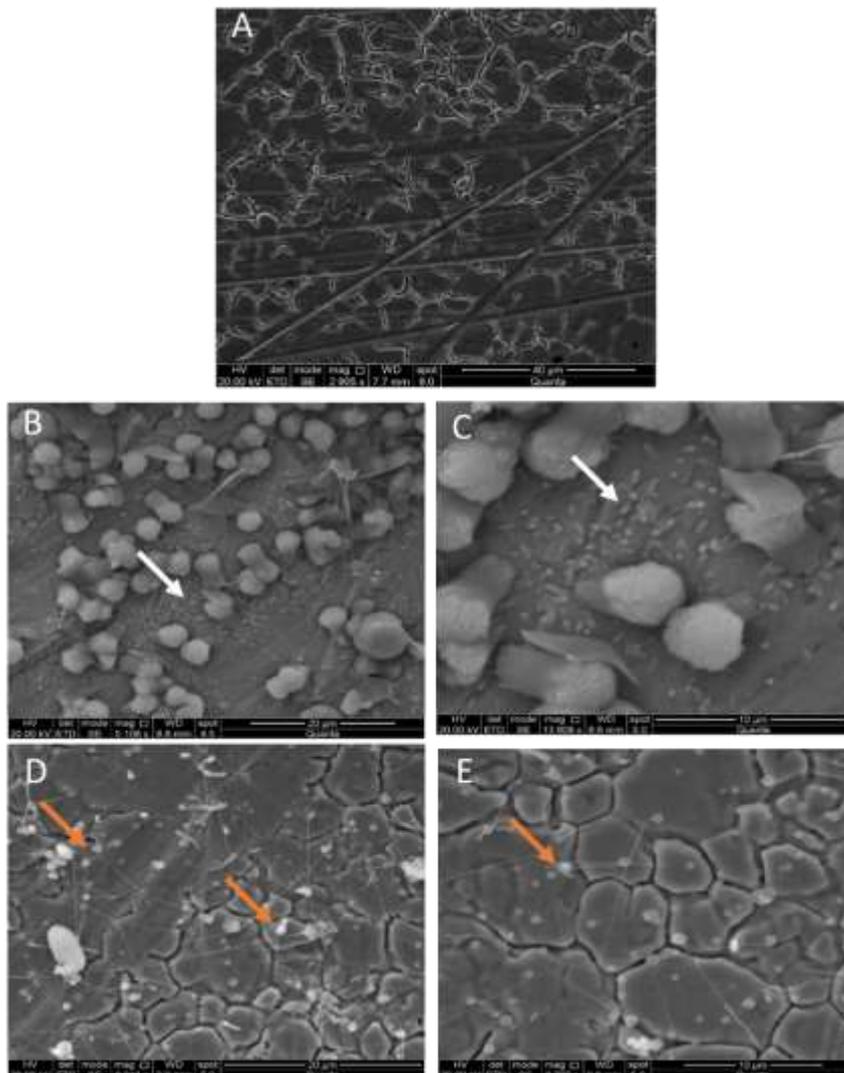


Figure III-17 Répartition des communautés microbiennes en surface de coupons d'acier inoxydable 316L observées au MEB avant immersion (A) et après 30 jours d'immersion au port du Marigot (B-C : bactéries montrées par les flèches blanches) et à Cosmy (D-E : bactéries associées à des filaments d'EPS montrés par les flèches oranges).

III.2.2.2 Communauté des biofilms présents sur les coupons

Parmi les communautés bactériennes présentes sur le 304L pour Co et PM après 90 jours d'immersion (Figure III-18; Figure III-19; Figure III-20) :

- 4 classes sont présentes pour le site Co (*Acidimicrobia*, *Alphaproteobacteria*, *Cytophagia* et *Flavobacteriia*). Les *Alphaproteobacteria* représentent 88% des communautés présentes.
- Sur les coupons du site PM, 8 classes sont retrouvées (*Alphaproteobacteria*, *Clostridia*, *Cytophagia*, *Desulfobulbia*, *Desulfuromonadia*, *Epsilonproteobacteria*, *Flavobacteriia*,

Gammaproteobacteria). On constate que les Alphaproteobacteria y sont aussi les plus abondantes (72%). De plus, il est retrouvé des *Desulfobulbia* et des *Desulfuromonadia* qui ne sont pas présentes à Co (Figure III-18).

- Pour les deux sites, les *Rhodobacterales* sont fortement représentées (Co : 52% ; PM : 72%) (Figure III-19). Ces bactéries sont impliquées dans les phénomènes de corrosion par piqûres (De La Fuente et al. 2020). Les *Deltaproteobacteria* ne sont pas représentées.
- En outre, au sein de *Desulfobulbia*, l'espèce *Desulfobulbus rhabdiformis* est une bactérie sulfato-réductrice qui a été isolée d'un système de traitements permettant la séparation de l'eau et du pétrole (Lien et al. 1998) (Figure III-19; Figure III-20).

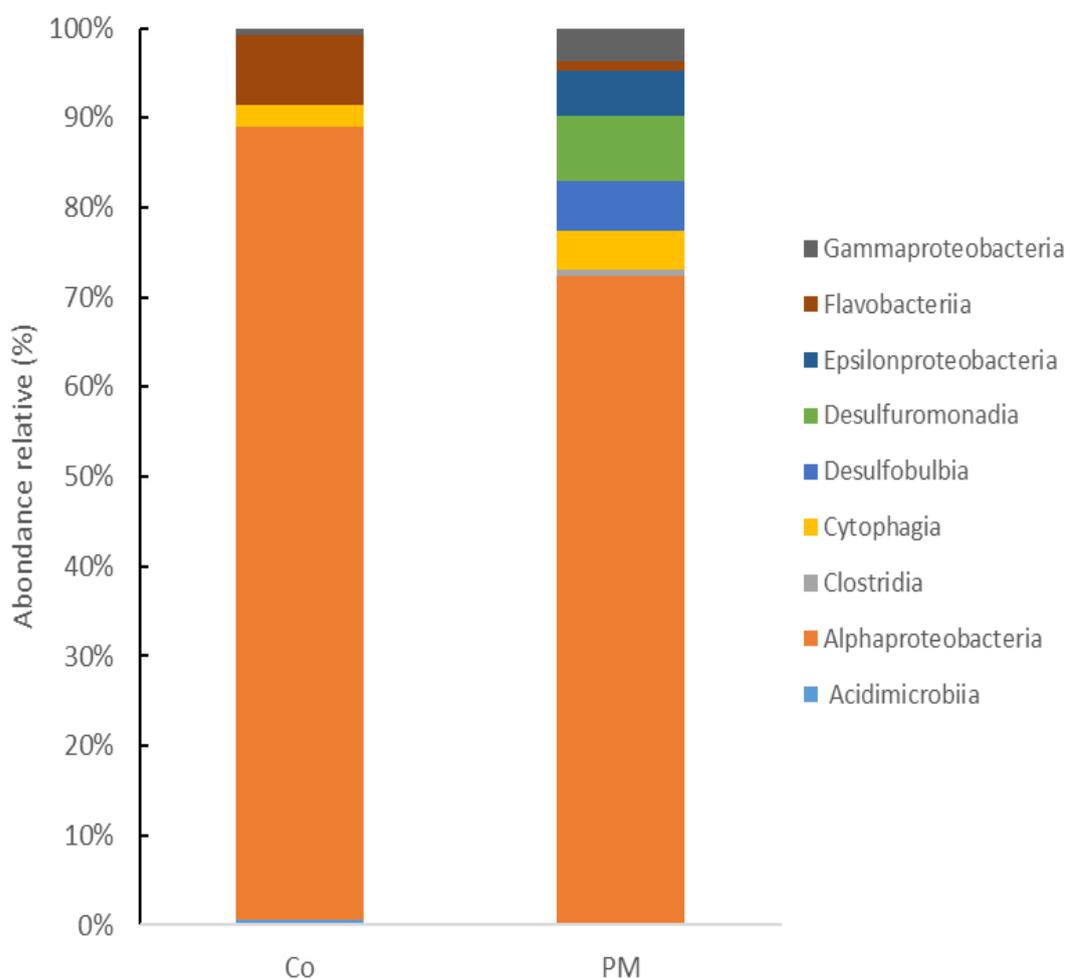


Figure III-18 Abondance relative des communautés bactériennes (par classe) retrouvées sur le 304L après 90 jours d'immersion au Port du Marigot (PM) et dans la baie de Cosmy (Co).

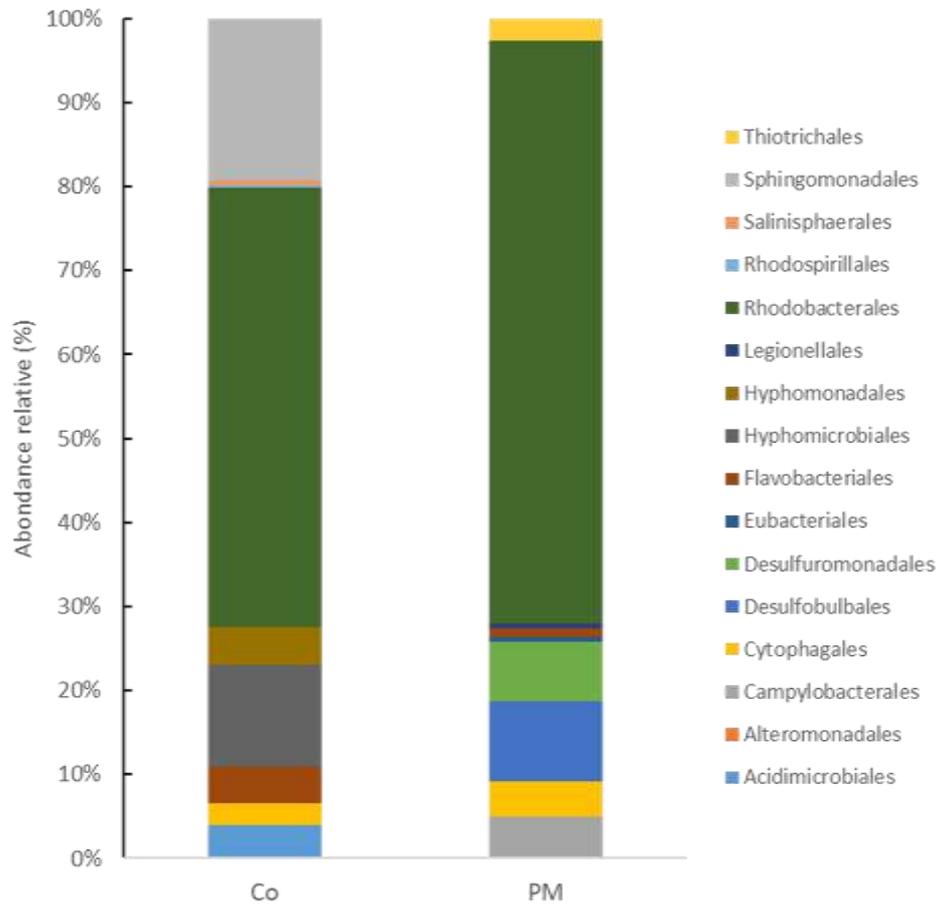


Figure III-19 Abondance relative des communautés bactériennes (par ordre) retrouvées sur le 304L après 90 jours d'immersion au Port du Marigot (PM) et dans la baie de Cosmy (Co).

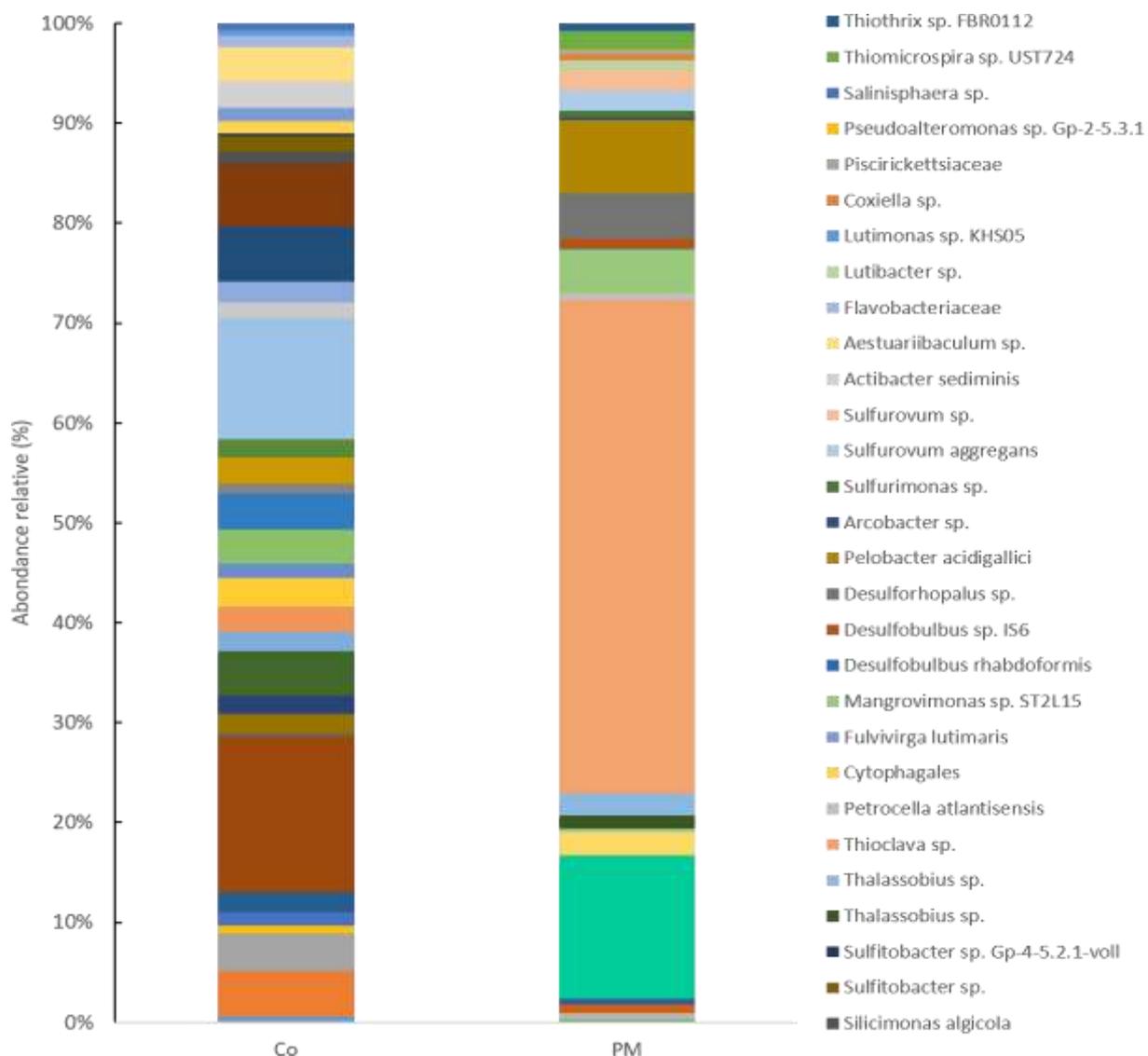


Figure III-20 Abondance relative des communautés bactériennes (par espèces) retrouvées sur les coupons de 304L après 90 jours d’immersion au Port du Marigot (PM) et de la baie de Cosmy (Co).

III.2.2.3 Communauté des sargasses

L’extraction d’ADN des communautés bactériennes a été réalisée sur un mélange de sargasses (*Sargassum natans I*, *Sargassum natans VIII*, *Sargassum fluitans III*) présentes sur les sites du Port du Marigot (mix PM) et de la baie de Cosmy (mix Co) (Figure III-21). Les principales classes représentées sont différentes en fonction des sites. Dans le mix Co, il est majoritairement retrouvé des *Pseudomonadota* 74% (*Alphaproteobacteria* : 59%, *Gammaproteobacteria* : 15%) *Bacteroidota* (10%), *Bacillota* (3%), *Cyanobacterota* (3%),

Actinomycetota (3%) et *Thermodesulfobacteriota* (3%). Tandis que dans le mix PM, il est retrouvé *Bacillota* (58%), *Pseudomonadota* 22% (*Gammaproteobacteria* : 18,2%, *Alphaproteobacteria* : 3,1%) *Thermodesulfobacteriota* (14%), *Spirochaetota* (2, %), *Bacteroidota* (2%) et *Cyanobacterota* (0,02%). Cependant, les principaux phyla recensés dans la littérature (*Pseudomonadota*, *Bacteroidota*, *Cyanobacterota*, *Spirochaetota* et *Bacillota*) (Hervé et al. 2021 ; Michotey et al. 2020) sont retrouvés avec des proportions différentes.

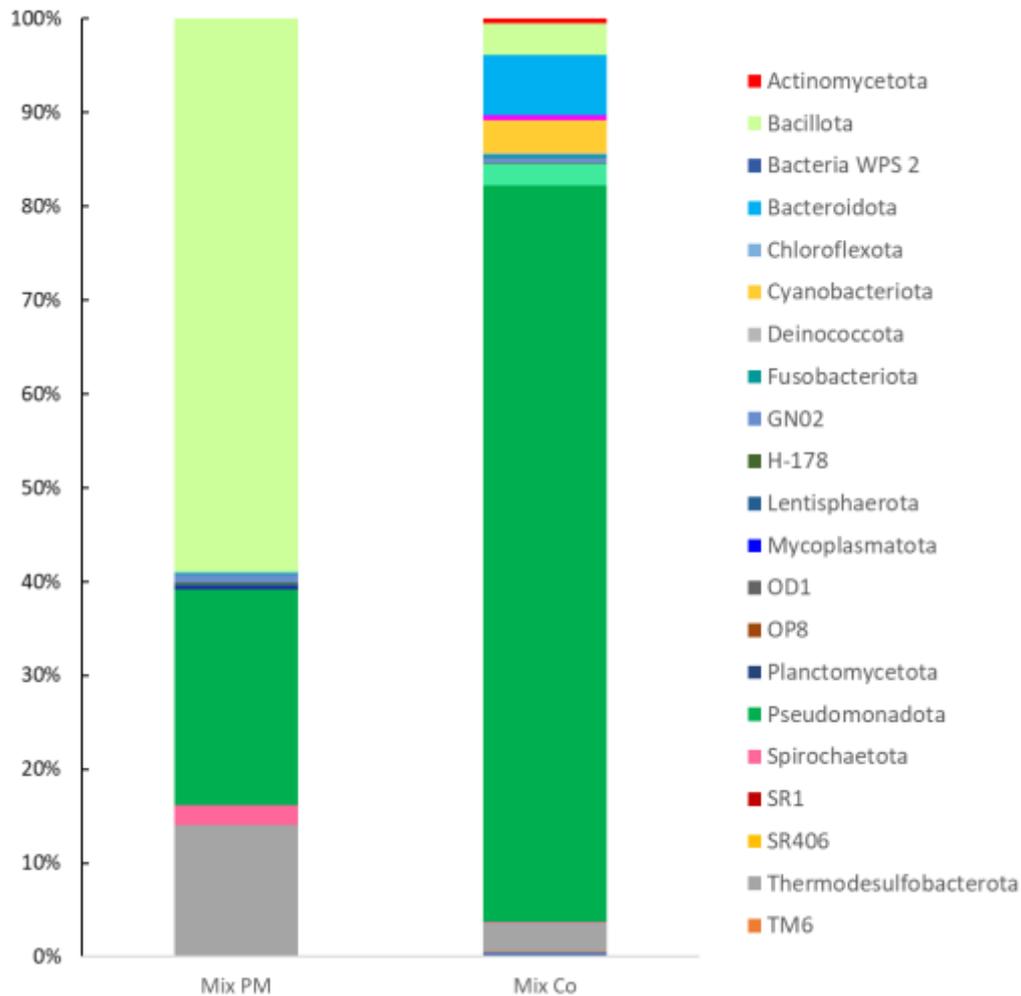


Figure III-21 Abondance relative des communautés bactériennes (par classes) retrouvées sur les sargasses du Port du Marigot (Mix PM) et de la baie de Cosmy (Mix CO).

Il est observé une différence entre les communautés bactériennes du site Co (plus diversifiées) et celles du site PM. Les *Pseudomonadota* sont deux fois plus importantes à Co qu'à PM, alors que les *Bacillota* sont 18 fois plus importantes à PM qu'à Co. Ces différences peuvent s'expliquer par la période d'échantillonnage et l'état général de l'algue (Mei et al. 2019).

De plus, les *Thermodesulfobacteriota* sont plus abondantes sur le site PM (14%) que sur le site Co (3%). Cependant, les mêmes ordres sont retrouvés à l'intérieur de cette classe dans des proportions différentes (Figure III-22) : *Desulfobacterales*, *Desulfovibrionales*,

Desulfuromonadales prélevés sur les sargasses pour les deux sites. Ceci confirme bien la présence de procaryotes réduisant les composés soufrés identifiés par Hervé *et al.* (2021).

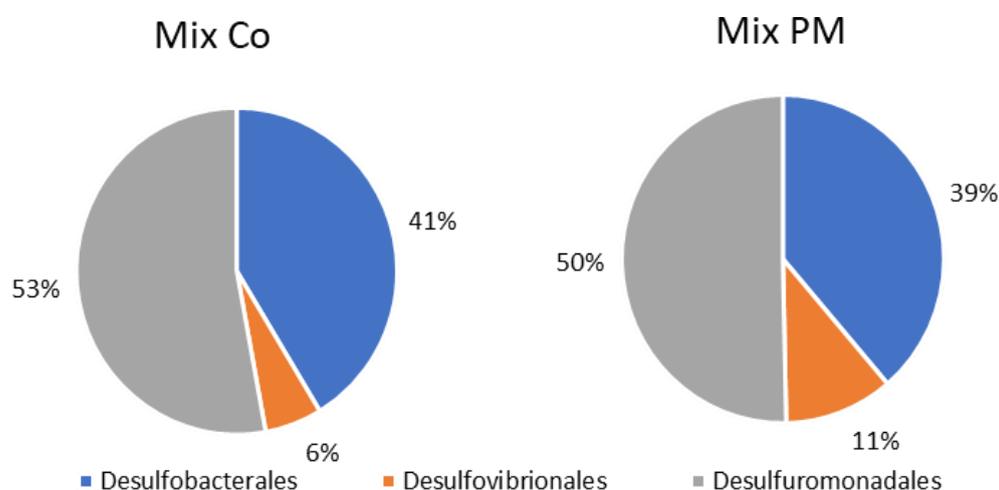


Figure III-22 Proportions des ordres *Desulfobacterales*, *Desulfovibrionales* et *Desulfuromonadales* composant le phylum des *Thermodesulfobacteriota* retrouvées sur les sargasses dans la baie de Cosmy (Mix Co) et au Port du Marigot (Mix PM).

III.2.3 Cultures et isolements bactériens

Des isolements bactériens ont été réalisés à partir des biofilms recueillis sur les coupons d'aciers immergés, les sargasses et dans l'eau de mer prélevées en octobre 2021. Chaque prélèvement avait été mis en incubation aérobie et anaérobie (voir II.7.3.1§). Les souches pures obtenues ont été soumises, via la méthode de coloration de Gram, à des tests d'activité oxydase et d'activité catalase. Elles ont aussi été décrites (forme, couleur, aspect, bord et taille des colonies). Parmi les 145 souches qui ont été envoyées à BIODIMAR, 136 souches ont eu une croissance à leur mise en culture à la plateforme BIODIMAR (Brest, France). Après la PCR *M13* (qui permet d'identifier les souches en doublons), l'ADN de 116 souches uniques (101 aérobies et 15 anaérobies facultatives) a été extrait et amplifié puis envoyé en séquençage. Les souches ont été ensuite identifiées suite aux traitements des séquences (*cf* II.7.1.4). Le Tableau III-2 résume le nombre de souches isolées selon les sites, les conditions de culture, la coloration Gram et la forme (bacille ou coque).

Tableau III-2 Caractéristiques des souches bactériennes isolées au Port du Marigot, à Frégate Est 2 et dans la baie de Cosmy.

	Port du Marigot	Frégate Est 2	Cosmy
Bactéries aérobies	35	25	41
Bactéries aérobies	8	4	3
Gram +	3	0	3
Gram -	40	29	41
Formes	40 bacilles (93%) 3 coques (7%)	25 bacilles (86,2%) 4 coques(13,8%)	39 bacilles (88,6%) 5 coques (11,6%)

Les résultats ont été regroupés par sites, par zones de prélèvement (acier, sargasses, eau de mer) et par type d'acier. Des arbres phylogénétiques ont ainsi été réalisés en utilisant la méthode "neighbour joining". Cette méthode est basée sur le principe de l'évolution minimale dont la longueur des branches représente l'évolution possible entre les espèces. Un score a été attribué à chaque nœud de l'arbre. Plus le score est élevé, plus la robustesse du nœud est importante et donc plus la proximité entre une espèce vis à vis d'une autre est importante. Pour ces figures, la signification des codes est la suivante :

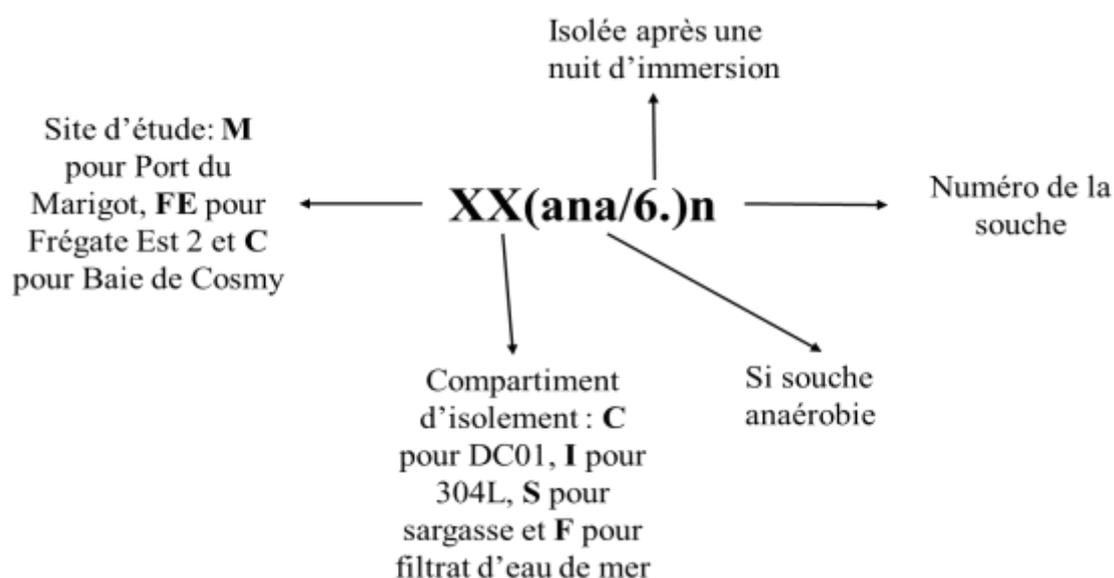


Figure III-23 Schéma explicatif des codes attribués en fonction du site, de la zone de prélèvement (acier carbone : C, acier inoxydable : I, filtrat eau de mer : F et sargasse : S), des conditions de culture (aérobiose ou anaérobiose : ana) et du numéro de la souche isolée.

Les arbres sont montrés en Figure III-24, Figure III-25 et Figure III-26. Globalement, il est constaté que des souches sont présentes à la fois dans le biofilm des sargasses et dans le biofilm formé à la surface de l'acier DC01 telles que *Microbulbifer thermotolerans* (souches

MC3 et *MSana4B1*) (Figure III-23). De même que certaines souches sont isolées dans les 3 compartiments : eau de mer, sargasses et DC01 comme *Dhongicola eburneus* (souches *MC7*, *MF2* et *MS3*) (Figure III-24). Les communautés bactériennes des différents compartiments (acier, sargasses et eau de mer) ont donc, pour certaines d'entre elles, une « histoire » commune.

Sur l'histogramme, en Figure III-27, est présenté les genres retrouvés pour chaque site selon la zone de prélèvement (surface des aciers, eau de mer, sargasses). Il a été isolé 43 souches au Port du Marigot, 29 souches à Frégate Est 2 et 44 souches à Cosmy. Les genres majoritairement présents sont :

- Au Port du Marigot : *Alteromonas*, *Vibrio*, *Dhongicola*, *Celeribacter*
- A Frégate Est 2 : *Alteromonas* et *Dhongicola*
- A Cosmy : *Alteromonas* et *Vibrio*

Au port du Marigot, les isolats sont plus diversifiés pour l'eau de mer et les sargasses et à Cosmy ; la diversité est plus importante pour le 304L. On retrouve les *Pseudomonadota* (*Gammaproteobacteria*) dont les genres *Alteromonas* et *Vibrio* qui sont connus comme étant des bactéries pionnières intervenant lors de la formation du biofilm en surface d'aciers carbone en eau de mer (Bermont-Bouis et al., 2007; Moura et al., 2018). L'établissement de ce biofilm peut initier des phénomènes de biocorrosion via le métabolisme bactérien. Ce métabolisme est fonction des communautés bactériennes présentes qui se succèdent tout au long du développement du biofilm jusqu'à sa maturation. Cette maturation est estimée atteinte après environ 8 mois d'immersion (Li et al. 2017). Néanmoins, aucune *Thermodesulfobacteriota* n'a pu être isolée ; probablement parce que l'anaérobiose réalisée n'était pas stricte et parce que le milieu d'isolement standard n'apparaissait pas comme le plus adapté. Il est connu, également, que certaines de ces bactéries sont difficilement cultivables. A l'inverse, une bactérie référencée comme ferri-réductrice *Vibrio alginolyticus* a été isolée sur les sargasses au Port du Marigot et sur un coupon de 304L de Cosmy. Des tests en milieu spécifique *Postgate E* et *C* ont été réalisés sur les bactéries anaérobies facultatives isolées. Ainsi, si une souche a un métabolisme sulfato-réducteur en milieu *Postgate*, les colonies bactériennes deviennent noires.

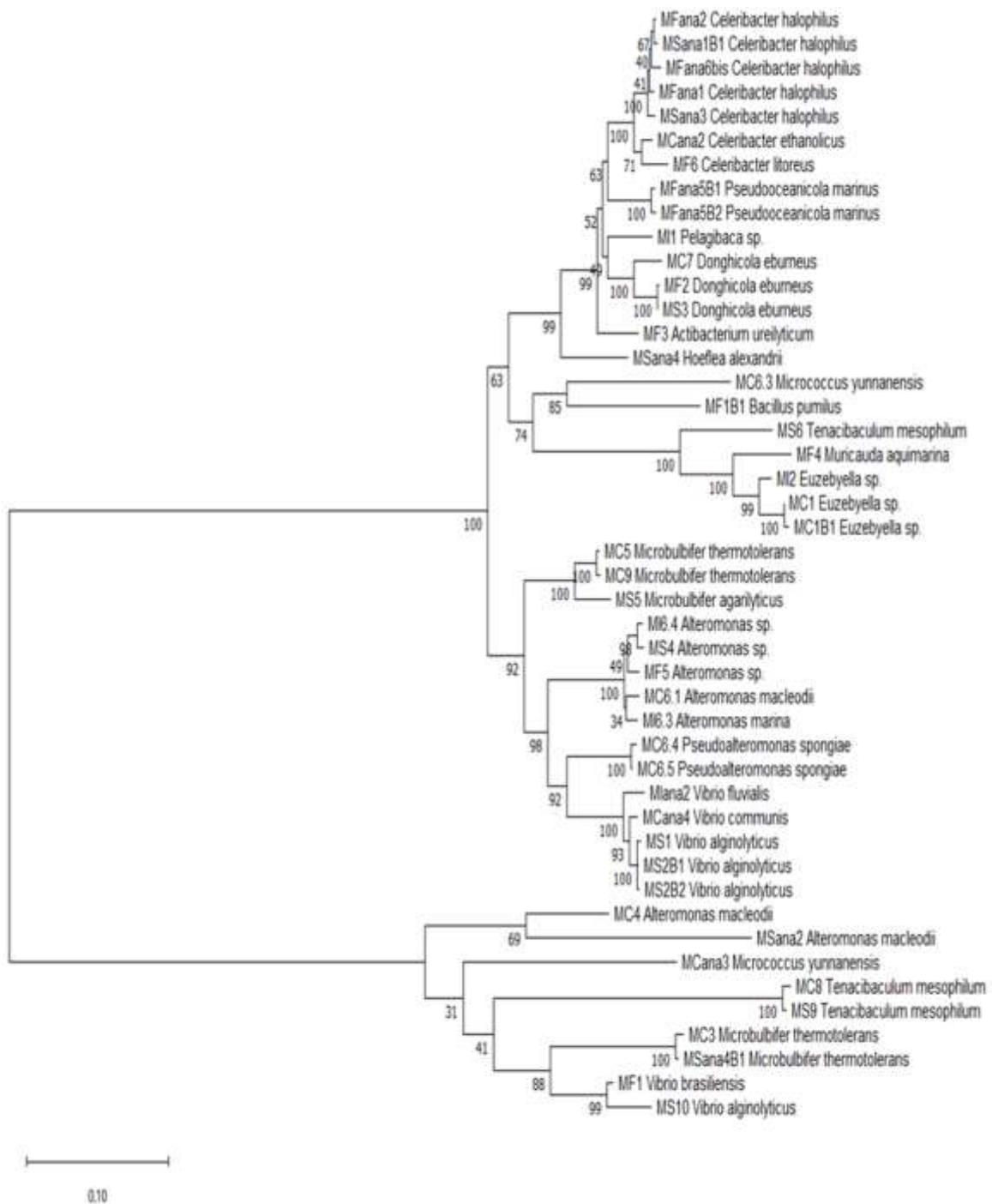


Figure III-24 Arbre phylogénétique réalisée avec la méthode “Neighbour joining” regroupant les souches isolées au Port du Marigot des biofilms sur les coupons d’acier carbone DC01, d’acier inoxydable 304L, de sargasses et de filtrat d’eau de mer.

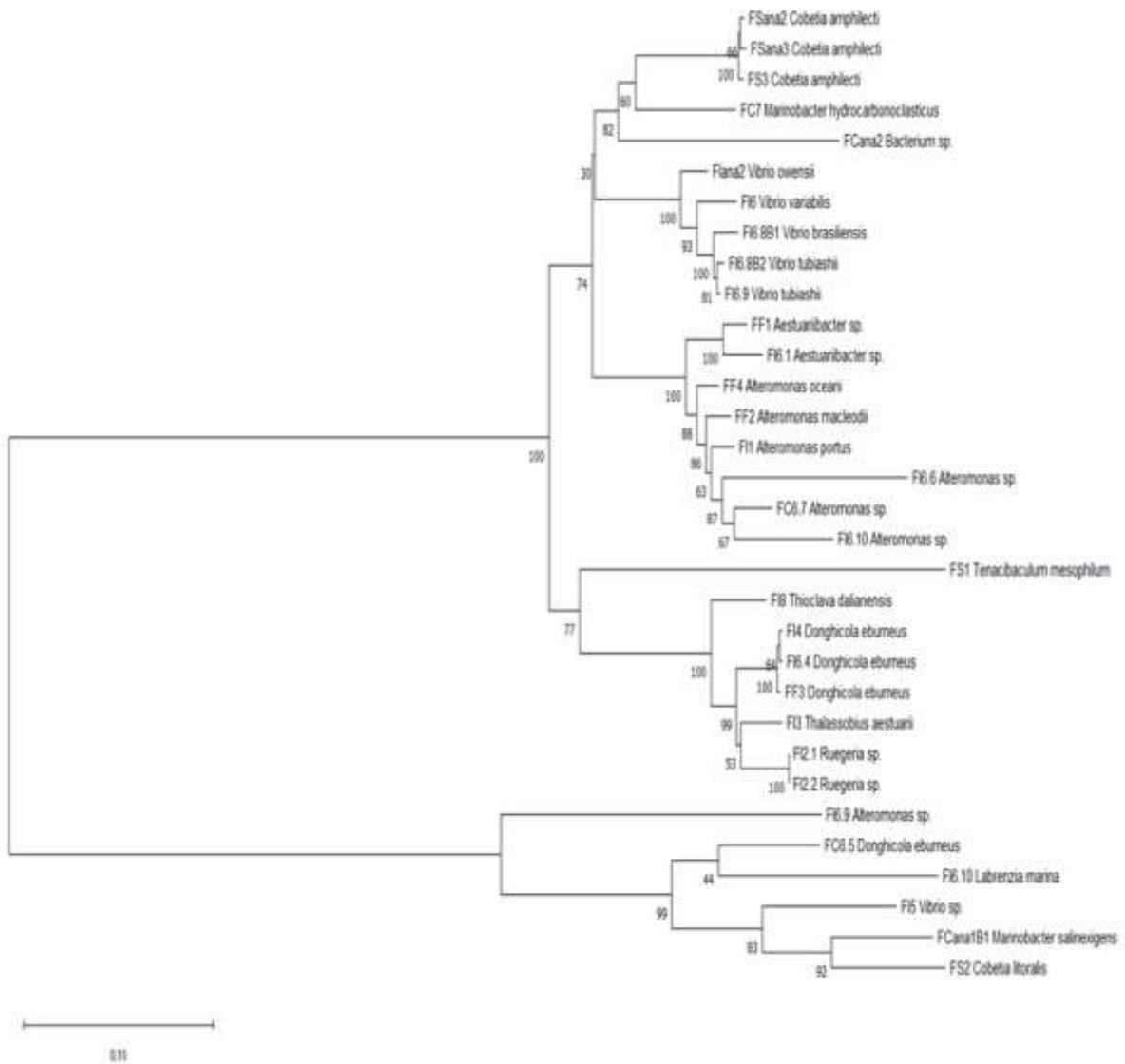


Figure III-25 Arbre phylogénétique réalisée avec la méthode “Neighbour joining” regroupant les souches isolées à Frégate Est 2 des biofilms sur les coupons d’acier carbone DC01, d’acier inoxydable 304L, de sargasses et de filtrat d’eau de mer.

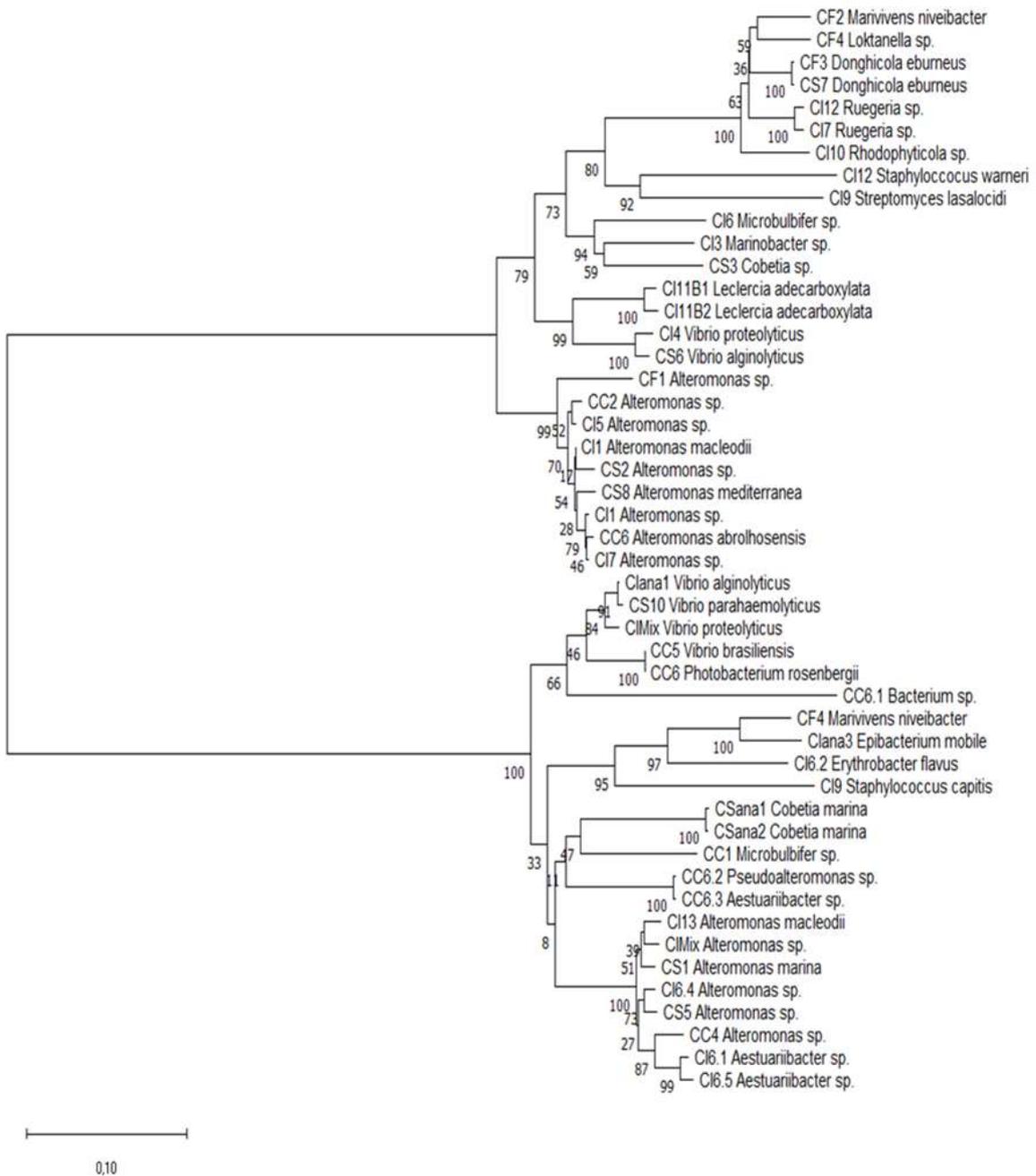


Figure III-26 Arbre phylogénétique réalisée avec la méthode “Neighbour joining” regroupant les souches isolées dans la baie de Cosmy des biofilms sur les coupons d’acier carbone DC01, d’acier inoxydable 304L, de sargasses et de filtrat d’eau de mer.

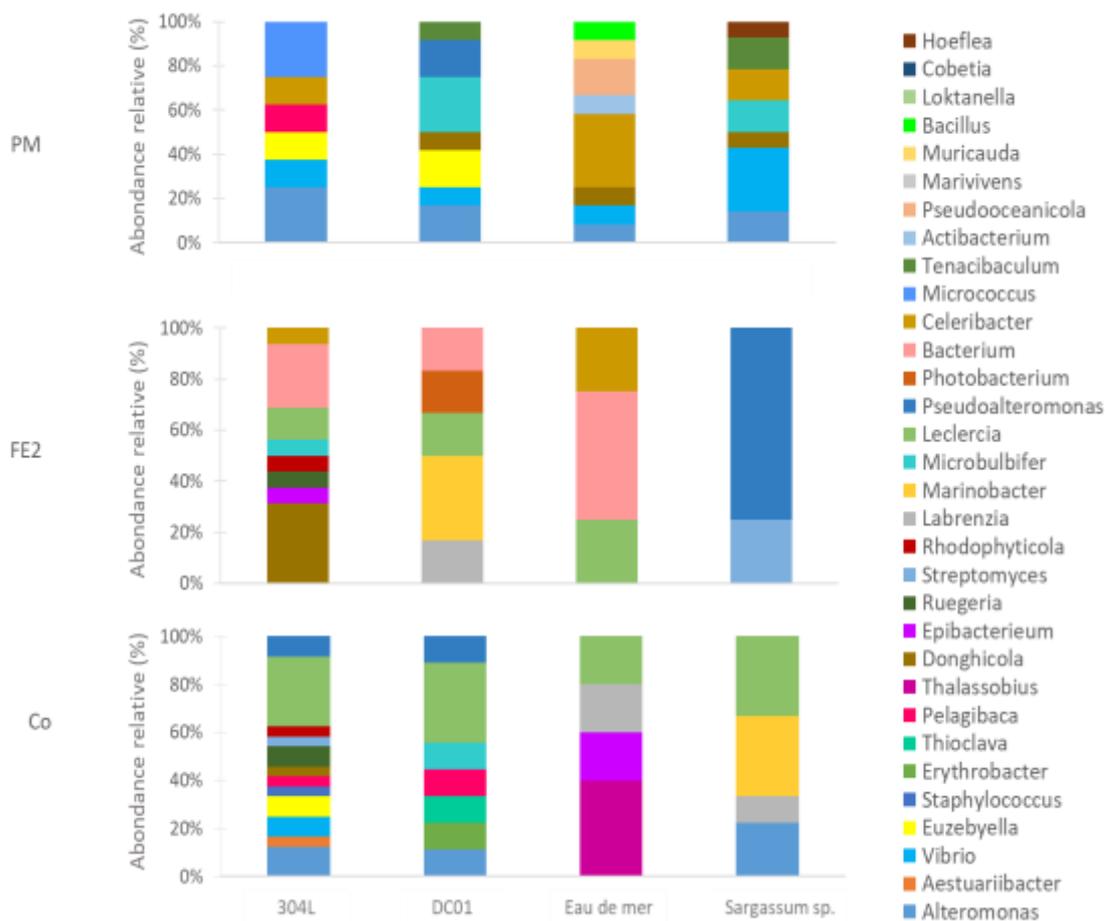


Figure III-27 Abondance relative des genres isolés à partir des biofilms de surface des aciers DC01 et 304L, de biofilms de sargasses et de biofilms obtenus après filtration d'eau de mer sur membrane stérile de 0,2 µm au Port du Marigot, à Frégate Est 2 et à Cosmy.

Conclusion

Pour conclure, le site du Port du Marigot étant identifié potentiellement corrosif au regard de sa composition chimique apparaît également comme étant le site abritant le plus de communautés bactériennes impliquées dans les phénomènes de corrosion microbienne telles que les *Desulfuromonadales*, *Desulfuvibrionales*. Ces genres ont été retrouvés à la fois dans l'eau de mer et sur les sargasses. Cependant, aucun n'a pu être isolé. De plus, *Alteromonas* et *Vibrio* sont les deux genres majoritaires parmi les souches isolées au Port du Marigot et Cosmy. Ces deux genres sont communément retrouvés en milieu marin (Rubio, 2002).

Chapitre IV : Caractérisation des phénomènes de corrosion : analyses de surface et des produits de corrosion

Dans la partie précédente, il a été montré que le site du Port du Marigot (PM) regroupe les paramètres abiotiques (pH faible, OD faible, faible potentiel redox) et les paramètres biotiques (présence de *Desulfovibrionales*, *Desulforomonadales*) les plus favorables à la corrosion des aciers. Cette corrosivité serait notamment liée à la présence des sargasses en grande quantité et dans un état avancé de dégradation. Afin de vérifier les hypothèses formulées sur la base des facteurs d'influence, les processus de corrosion observés sur les coupons d'acier DC01, 316L et 304L ont été qualifiés et quantifiés à l'aide de méthodes d'analyses de surfaces (macrographies, cartographie chimique, DRX) et de méthodes électrochimiques (mesure du potentiel d'abandon, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarisation linéaire). Ces méthodes ont fourni des informations sur l'aspect morphologique, la composition chimique des produits de corrosion, l'identification des produits de corrosion et la cinétique des phénomènes se déroulant à la surface des aciers immergés. Les résultats seront présentés par acier dans cette partie.

IV.1 Comportement de l'acier carbone DC01 immergé

IV.1.1 Analyse macroscopique des produits de corrosion

Les échantillons ont été immergés sur des périodes allant de 0 jour à 120 jours sur les trois sites d'expérimentation (PM, FE2 et Co). Après chaque période d'immersion, les coupons ont été récupérés et photographiés pour une observation macroscopique de leur surface (Figure IV-1). De cette observation, sont ressorties deux morphologies différentes à la surface des coupons au cours du temps : (i) à Co et FE2, une coloration orange de la surface rappelant celle des oxydes de fer III en dessous de laquelle se sont formées des couches noires de produits de corrosion évoquant les sulfures de fer ; (ii) à PM, une coloration noire dominante et partiellement quelques zones orangées à la surface des coupons.

IV.1.1.1 Site PM

Les échantillons les plus dégradés (c'est-à-dire ceux présentant visuellement une consommation du métal avancée) ont été obtenus sur le site PM. En effet, à 90 jours, les échantillons étaient trop dégradés pour être analysés en cellule électrochimique.

Il ne restait qu'une fine épaisseur de métal complètement recouverte d'une couche épaisse de produits de corrosion.

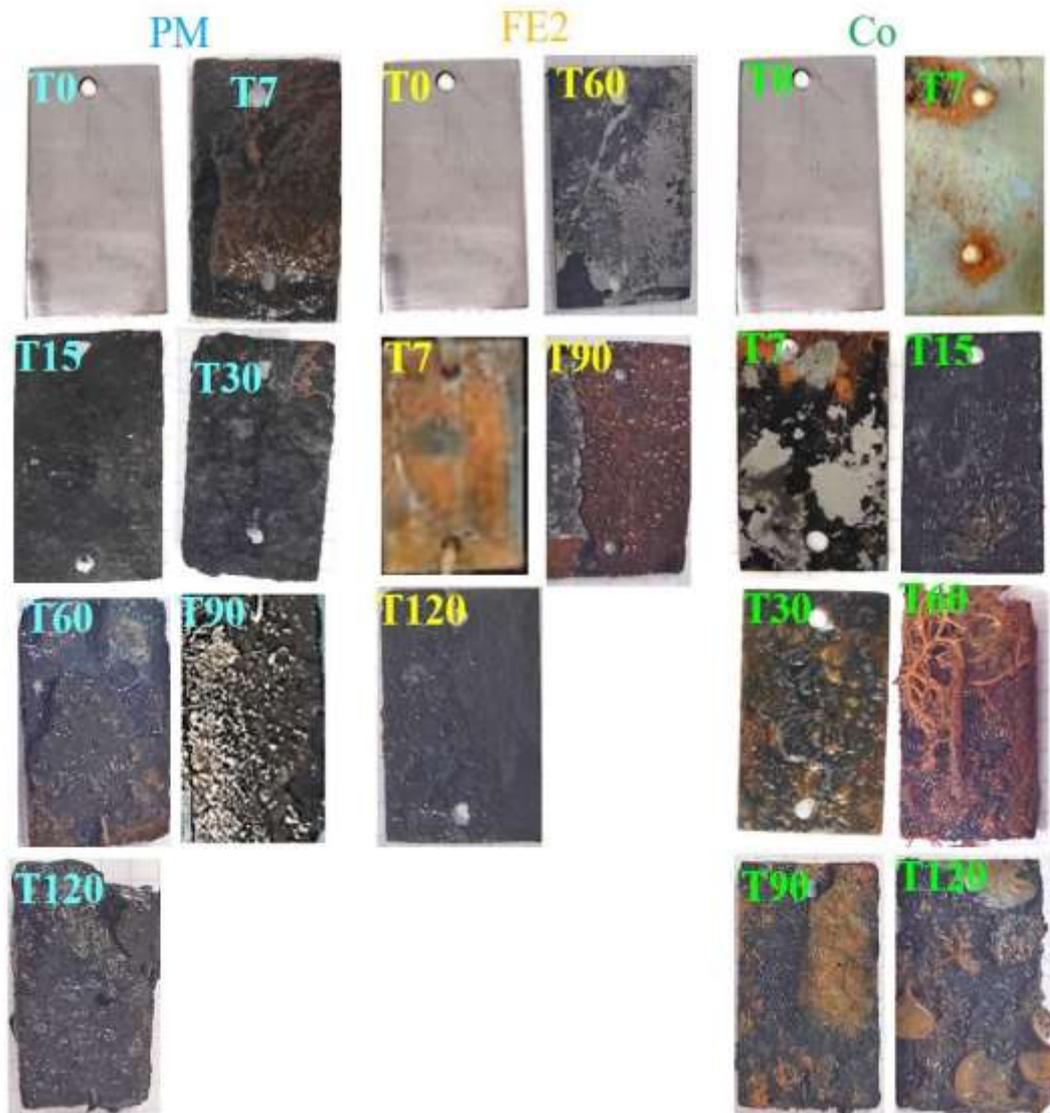


Figure IV-1 Macrographies des coupons immergés d'acier carbone DC01 au cours du temps au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co).

Ce constat a permis d'écartier, dès la première campagne d'exposition et en perspectives des campagnes suivantes, les analyses à 90 et 120 jours pour l'étude électrochimique conduisant à l'évaluation de la vitesse de corrosion. Donc, pour les prochaines campagnes, les durées d'exposition se sont limitées à 30 jours pour l'acier DC01.

IV.1.1.2 Site FE2

Plus en détail, sur le site FE2, des produits de corrosion de couleur orange sont majoritairement visibles en surface à 7 jours. A 60 et 90 jours, ils forment une couche très fragile se détachant facilement. Le grattage de la surface de cette couche a permis d'observer

plus en profondeur que des produits de corrosion de couleur noire sont présents à l'interface interne en contact avec le métal.

A 120 jours, les produits en surface sont complètement noirs, il n'existe aucune trace visuelle de produits de corrosion de couleur orange. La disparition des produits oranges serait liée à la présence de faibles concentrations en oxygène dissous et un potentiel redox négatif (cf.III.1.1.4 et III.1.1.5). En effet, ces conditions favorisent la formation de composés réduits du fer tels que la magnétite de couleur noire (Mercier-Bion et al., 2016).

IV.1.1.3 Site Co

Sur le site Co, à 7 jours, deux cas de figure ont été visibles à l'occasion de 2 campagnes distinctes d'immersion : la surface était complètement orangée lors d'une immersion réalisée en juillet 2021 alors qu'une stratification commençait à se mettre en place lors d'une autre immersion en février 2022 (orange en surface, noire en interne). De 15 à 30 jours, les présences conjointes de produits de corrosion et d'un biofilm ont été retrouvées sur la surface des aciers immergés. De 60 à 120 jours, une structure stratifiée s'est formée ; elle contenait i) une couche de composés orangés fragiles en surface et ii) une couche interne noire en contact avec le métal. On a également observé la présence d'un biofouling important dès 60 jours d'immersion.

IV.1.2 Analyses de surfaces

Les surfaces des coupons d'aciers ont été analysées par EDX couplé à un microscope électronique à balayage permettant de remonter à la nature des éléments présents à la surface de l'acier. De plus, un profil en coupe des surfaces et une diffractométrie par rayons X ont également été réalisés.

IV.1.2.1 Analyse par énergie dispersive des rayons X (EDX)

Les observations ont mis en évidence la présence de produits de corrosion qui se sont formés au cours des temps d'immersion sur les trois sites. Sur un échantillon non immergé, les éléments présents sont du fer et de l'oxygène (Figure IV-2A).

IV.1.2.1.1 Soufre

Pour les sites PM (Figure IV-2B) et FE2 (Figure IV-3A), du soufre est présent dans la couche interne de produits de corrosion et à la surface du métal à 7 jours et à 60 jours (Figure IV-4). A l'inverse, à Co, c'est du phosphore qui a été détecté sur les coupons dès 7 jours (Figure IV-3B) et à 60 jours (Figure IV-5) d'immersion. Ainsi, l'absence de soufre à Co pourrait être liée à l'absence de sargasses échouées en contact continu avec les coupons ou/et par une

composition différente des communautés bactériennes présentes en surface du coupon. L'analyse des échantillons prélevés à PM et FE2 a montré cette présence de soufre formant des "veines" parallèles à la surface de l'échantillon, de zones localisées au sein des couches stratifiées de produits de corrosion et dans le métal. La localisation du soufre coïnciderait avec celle de sulfures de fer qui sont retrouvés dans la couche la plus interne donc à proximité du métal (Refait et al., 2013; Mercier-Bion et al., 2016). Ces couches alternent avec des couches d'oxydes plus épaisses comme en témoigne la présence d'oxygène (Figure IV-2B et Figure IV-4A).

IV.1.2.1.2 Autres éléments

On retrouve de l'oxygène, du magnésium et du calcium sur les échantillons des trois sites de 7 jours (Figure IV-2 et Figure IV-3) à 60 jours (Figure IV-4 et Figure IV-5). La présence d'oxygène traduit la présence de composés oxygénés formés au cours de l'oxydation du fer en surface du coupon. La présence de calcium et de magnésium peut s'expliquer par la formation de dépôts calco-magnésiens en présence d'une matrice d'exopolymères, formée en présence de bactéries ferri-réductrices (Kooli et al., 2018) A 60 jours, à Co, du phosphore est présent dans les produits de corrosion (Figure IV-5). Cette durée d'immersion correspond à la présence de biofouling en surface du coupon vu en Figure IV-1. Le phosphore pourrait alors provenir de la dégradation biologique de matières organiques et/ou biologiques (Phull, 2010).

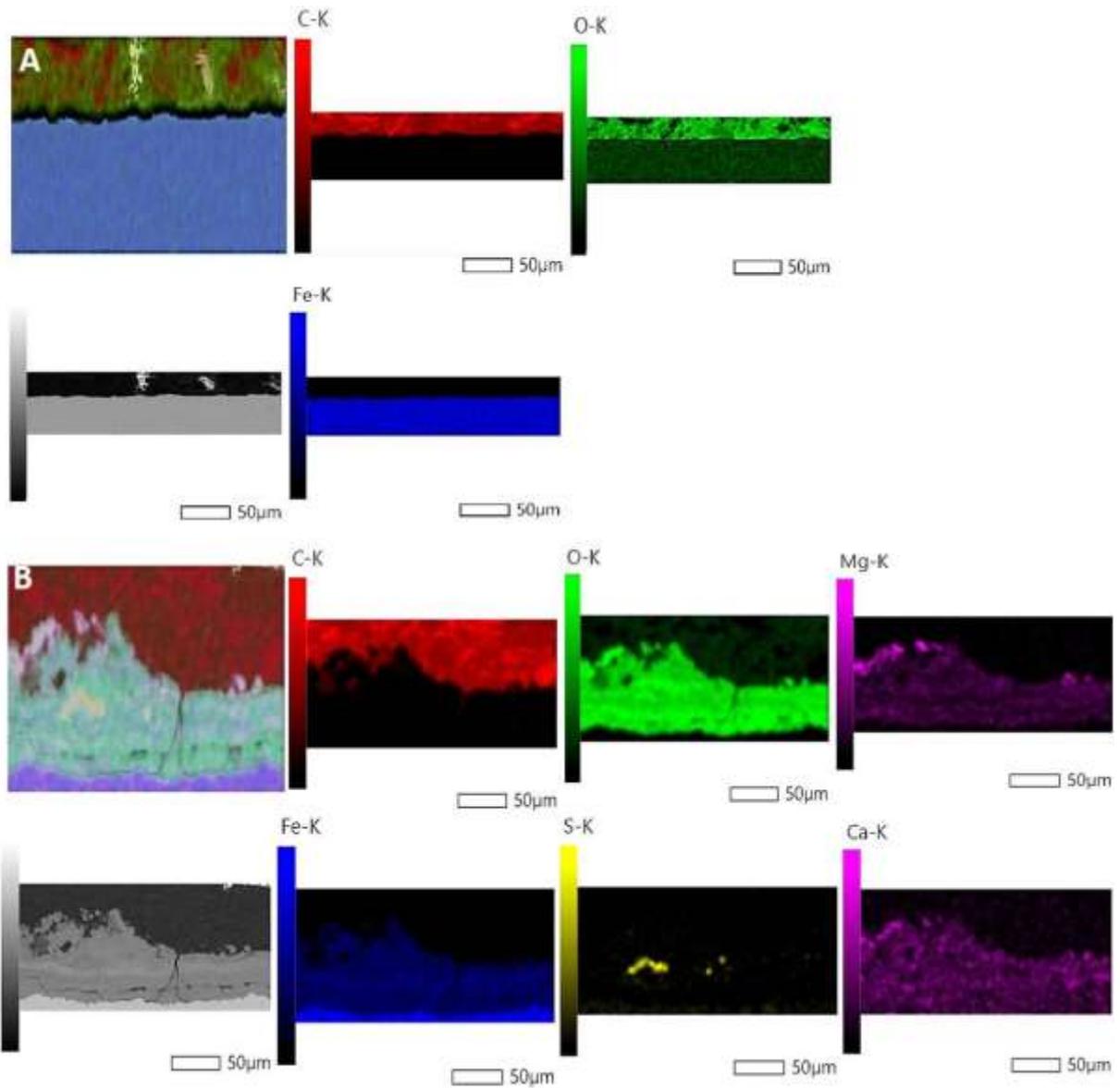


Figure IV-2 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 non immergé (A) et immergés au Port du Marigot (B) pendant 7 jours.

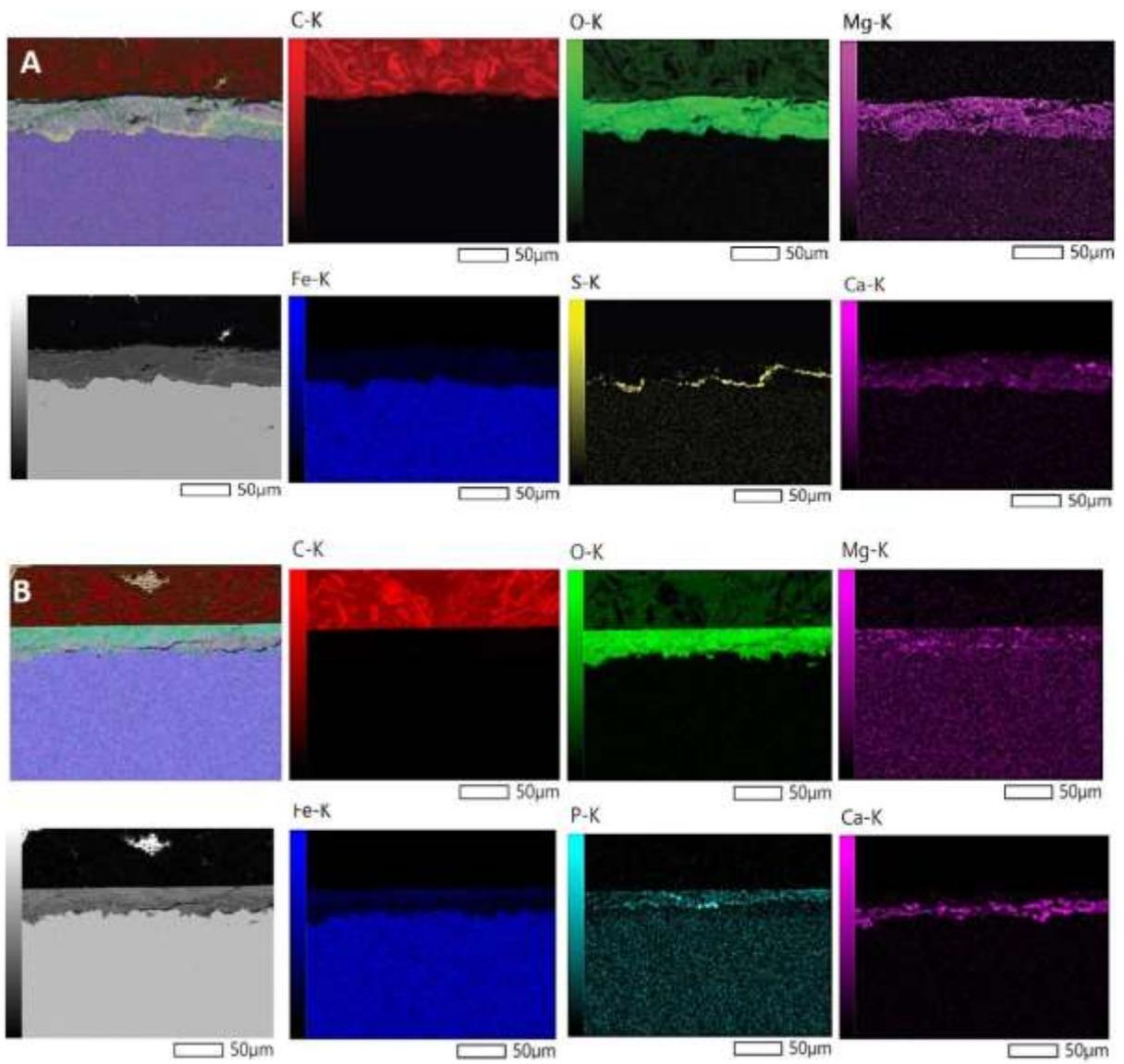


Figure IV-3 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 immergés à Frégate Est 2 (A) et dans la baie de Cosmy (B) pendant 7 jours.

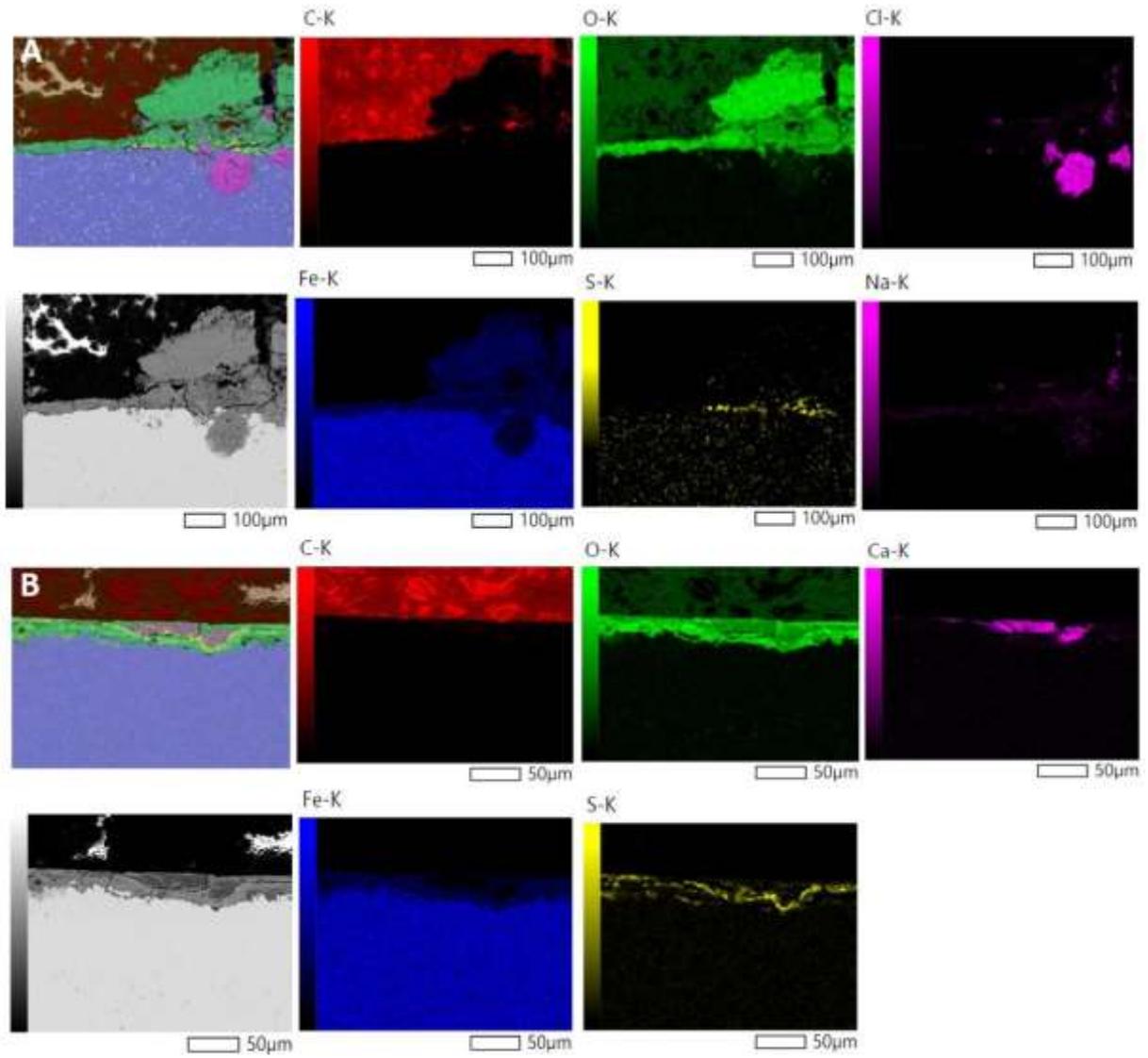


Figure IV-4 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 immergés à Port du Marigot (A) et à Frégate Est 2 (B) pendant 60 jours.

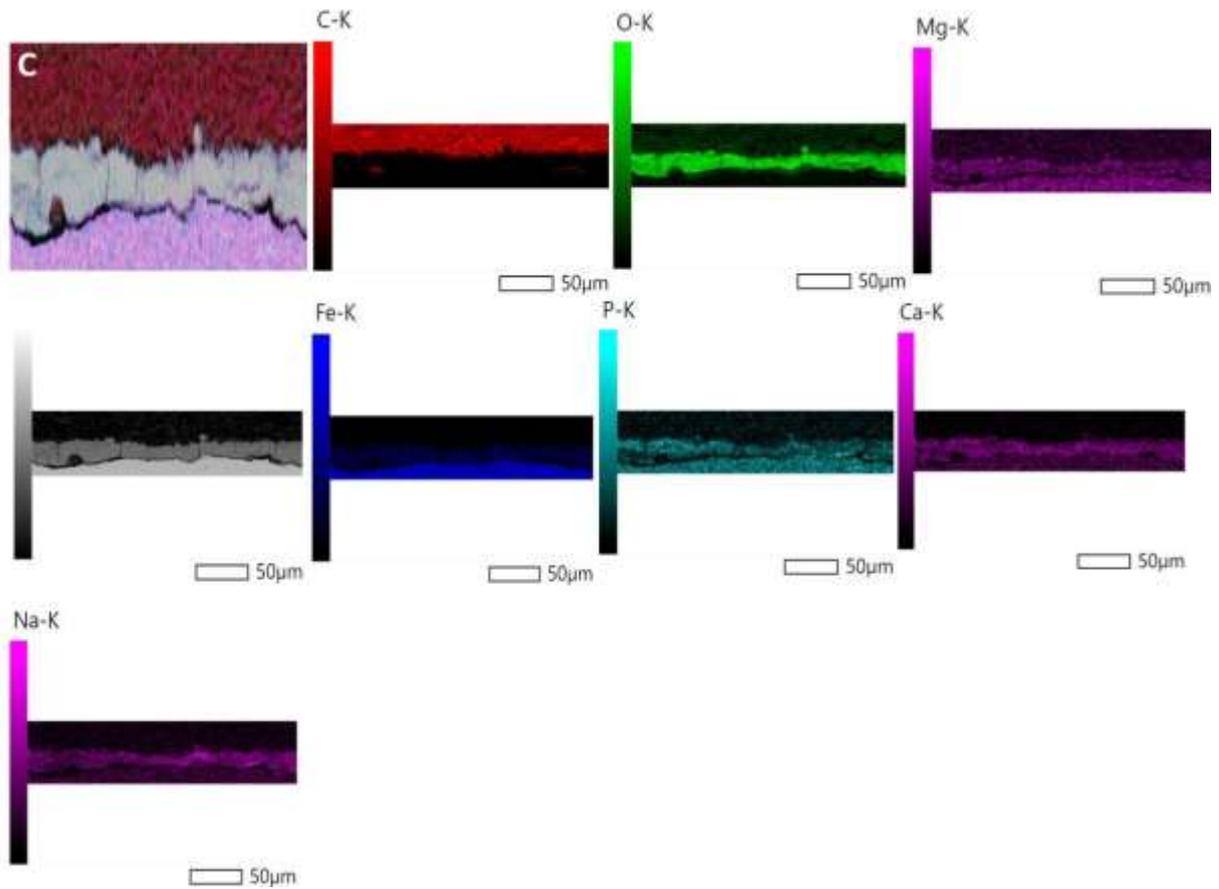


Figure IV-5 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupes de DC01 immergés dans la baie de Cosmy (B) pendant 60 jours.

IV.1.2.2 Profil de surface

Les profils de surface, qui sont des observations de la tranche de coupes d'acier DC01, pour les sites PM, FE2 et Co sont présentés en Figure IV-6. De 0 à 90 jours, les surfaces de coupes sont de plus en plus dégradées. Cela est plus marqué à 60 jours pour le site PM.

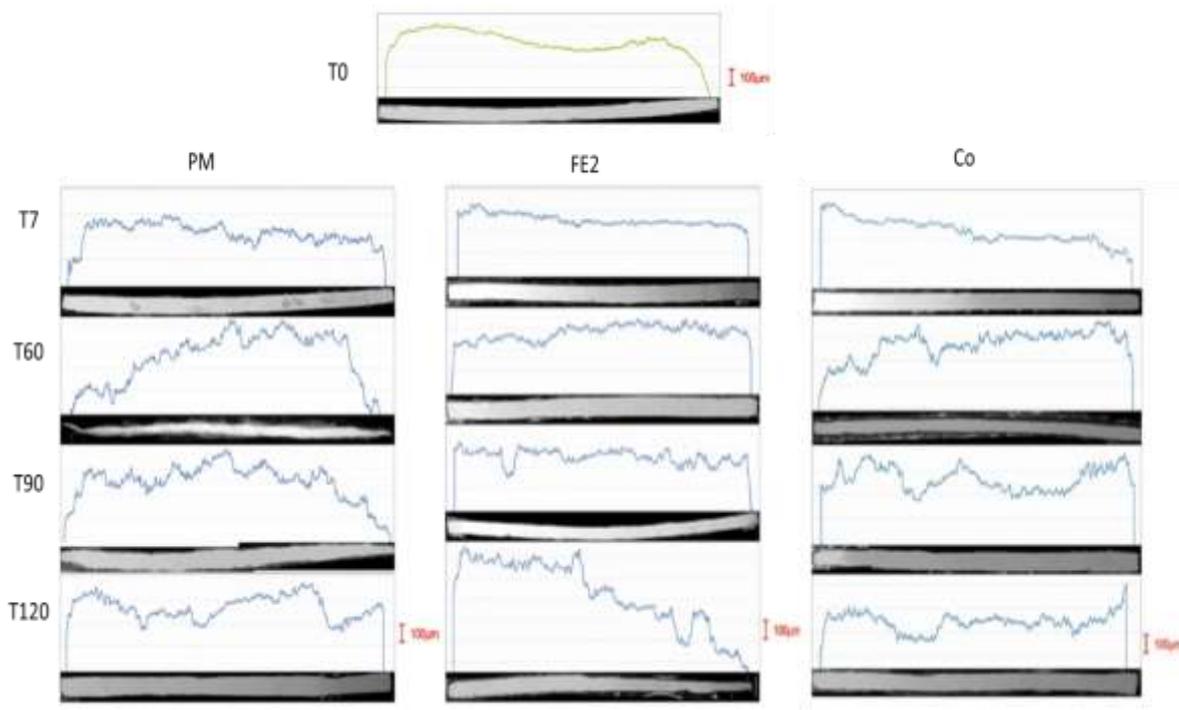


Figure IV-6 Profil de surface de coupons d'acier DC01 par MEB immergé au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) de 0 à 120 jours.

IV.1.2.3 Diffraction par rayons X (DRX)

La DRX permet d'identifier les composés chimiques solides cristallisés à la surface de l'acier. Cette analyse a été réalisée à partir de poudres obtenues par grattage de la surface de coupons recouverts de produits de corrosion après des immersions de 10 jours et 1 mois au Port du Marigot (PM) et à Cosmy (Co).

IV.1.2.3.1 Oxydes et hydroxydes de fer

Après 10 jours d'immersion, les produits de corrosion identifiés sur les 2 sites sont : la magnétite (oxydes de fer II et III), la goëthite (oxyhydroxyde de fer), la lépidocrocite (oxyhydroxyde de fer) et l'akaganéite (oxyhydroxyde de fer) (Figure IV-7). Pour une exposition d'1 mois, les mêmes produits sont retrouvés à l'exception de la lépidocrocite qui a disparu des échantillons de PM. La lépidocrocite est un produit de corrosion qui est retrouvé en général dans la couche externe. Elle se forme en présence d'oxygène (Liu et al., 2015; Pineau et al., 2008). Sa disparition pourrait être liée aux faibles concentrations en oxygène dissous du site PM et son caractère réducteur (réduction de l'oxygène dissous), favorisant aussi la formation de composés réduits tels que la magnétite (Mercier-Bion et al., 2016). L'akaganéite se forme en présence d'ions chlorure, or ceux-ci sont majoritaires dans la composition de l'eau de mer.

Ces produits de corrosion sont généralement observés lors de corrosion d'acier carbone en zone de marnage (Refait et al., 2013).

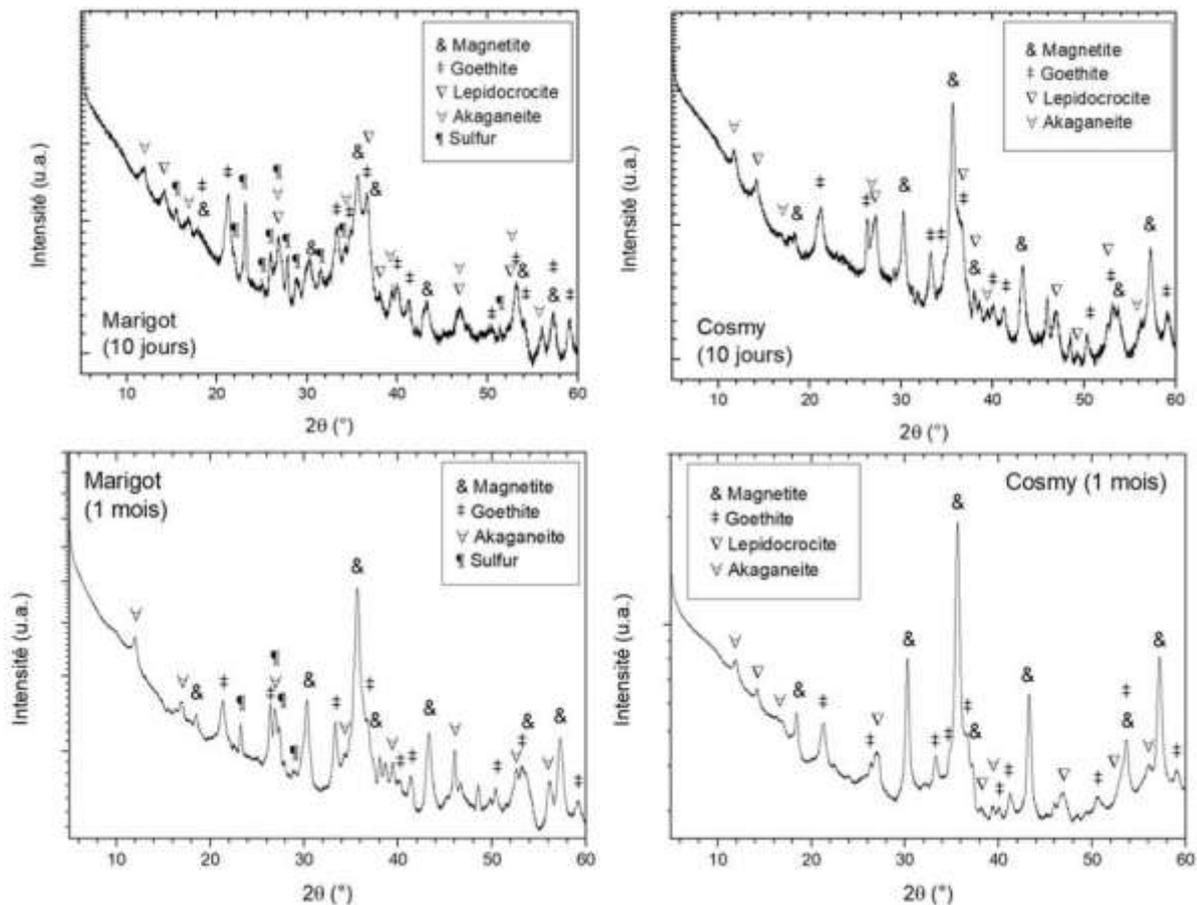


Figure IV-7 Spectres obtenus par DRX à partir de coupons immergés pendant 10 jours et 1 mois d'acier carbone DC01 au Port du Marigot (Marigot) et dans la baie de Cosmy (Cosmy).

IV.1.2.3.2 Produits soufrés

Il a été identifié par DRX du soufre élémentaire sur les échantillons exposés à PM à 10 jours et 1 mois ainsi que pour les périodes courtes d'immersion ayant eu lieu entre février et mars 2022 à PM. L'hypothèse de départ était que le soufre observé sur les cartographies chimiques soit sous forme de sulfures (Marchal, 1999). Ainsi, la présence de soufre sous forme élémentaire pose plusieurs questions qui seront discutées ultérieurement :

- Pourquoi ne retrouve-t-on pas de sulfures de fer alors que des BSR sont présentes au Port du Marigot ?
- Ce soufre élémentaire serait-il issu de l'oxydation du H_2S formé lors de la décomposition des sargasses par O_2 (Wiener et al., 2006) ou proviendrait-il du métabolisme des bactéries sulfo-oxydantes ?

- Pourrait-il s'être formé lors d'une oxydation des sulfures de fer entre le moment du prélèvement et l'analyse des coupons ? L'analyse DRX a été réalisée par le LABSTICC à Brest.

IV.2 Comportement des aciers inoxydables 304L et 316L

IV.2.1 Analyse macroscopique des produits de corrosion

IV.2.1.1 Site PM

Sur le site PM, à 7 jours, une fine couche brune irrégulière de matière organique molle était visible à la surface de l'acier 304L (Figure IV-8A). A partir de 60 jours, un dépôt noir rugueux composé de matières inorganique recouvrait les 2/3 de la surface avec 1/3 de matière organique molle formant une couche brune qui se densifiait au cours du temps. Tandis qu'à la surface du 316L, à 7 jours, il y avait des dépôts d'algues mous localisés de nature organique (Figure IV-8B). Puis, à 15 jours, sur le 316L, des produits de corrosion noirs se forment au niveau de la perforation du coupon et en bordure inférieure droite. Ensuite, à 30 jours, ces produits noirs sont visibles en bordure supérieure gauche, et, on constate la formation d'un dépôt blanchâtre mou sur l'autre partie de l'échantillon sur le 316L. Enfin, à 120 jours, ces produits noirs sont uniquement présents au niveau des perforations et des morceaux de sargasses sont collés sur la surface. Donc, après 120 jours d'exposition (date de retrait de ce type d'acier), la surface de l'acier 316L semble moins détériorée que celle du 304L ; on note simplement quelques zones de coloration noire au niveau des trous et des bordures des coupons. L'acier 316L serait plus résistant au caractère agressif de l'environnement (Figure IV-8B).

IV.2.1.2 Site FE2

Les surfaces de 304L à FE2 gardent un aspect métallique, elles semblent peu dégradées même si quelques piqûres sont présentes (Figure IV-8A). Au-delà de 60 jours, une corrosion plus importante qui tend à se généraliser est observée ; les produits de corrosion ont des couleurs oranges et noires. Au-delà de 90 jours, la présence d'un biofilm plus dense et des balanes ont été relevés. Le site FE2 serait le moins agressif pour cet acier comparativement aux observations relevées sur les 2 autres sites. Le 316L n'a pas été exposé sur le site FE2.

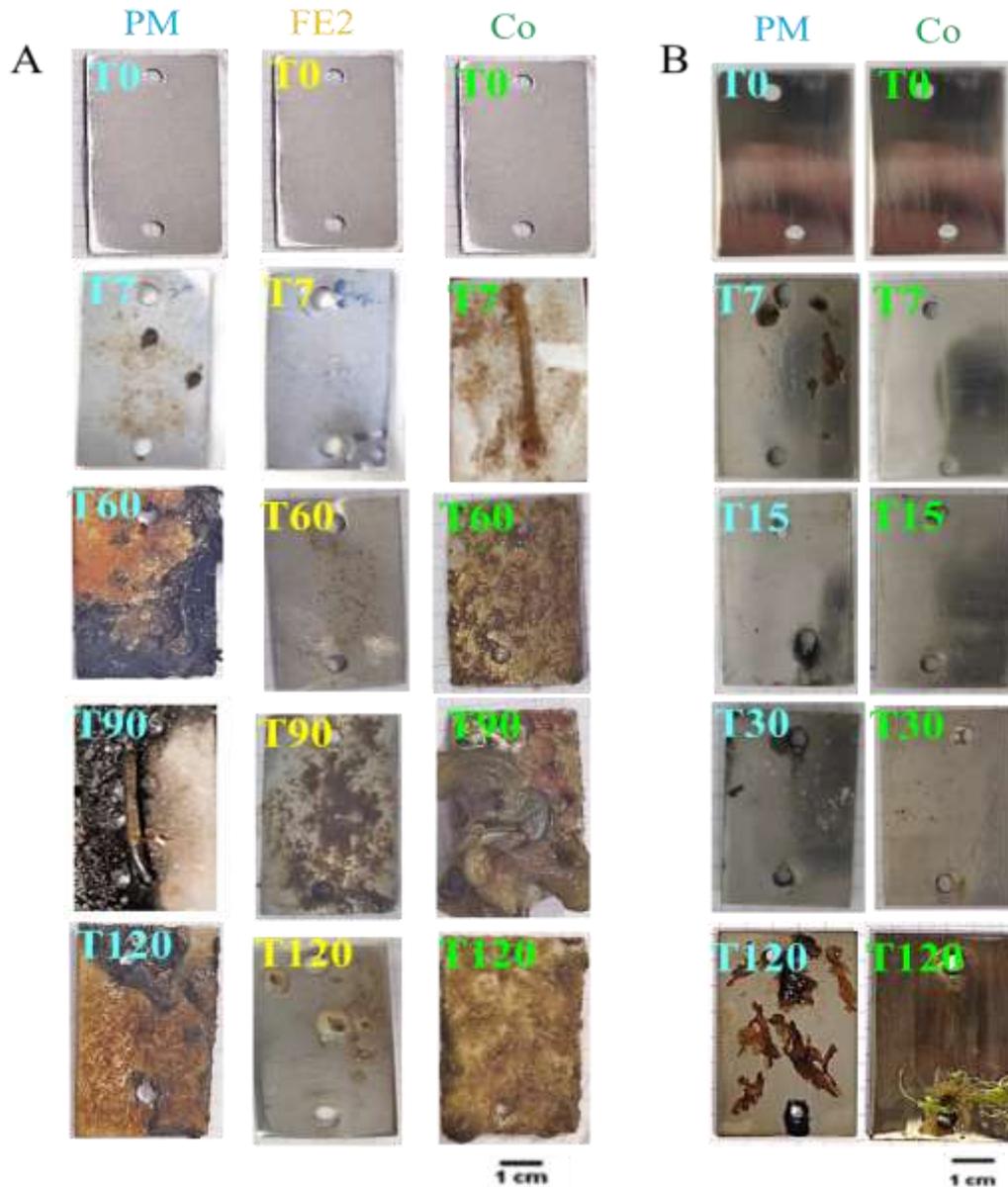


Figure IV-8 Macrographies des coupons immergés d'aciers inoxydables 304L (A) et 316L (B) au cours du temps au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et à Cosmy (Co).

IV.2.1.3 Site Co

A 7 jours, une couche brune hétérogène de nature biologique mais plus dense que celle à PM est visible sur le 304L. Jusqu'à 7 jours, la surface du 316L semble similaire au témoin. Sur les échantillons de l'acier 304L, des produits de corrosion orangés sont déjà apparents sur la majeure partie de la surface. Il est distingué également l'émergence d'un biofilm translucide qui s'épaissit au cours du temps. Dans ce biofilm dense, des macroalgues du genre *Padina sp* sont présentes à 90 jours (Figure IV-8A). De 15 à 30 jours, des dépôts blancs translucides sont répartis de manière hétérogène à la surface du 316L et à 120 jours, des algues vertes

filamenteuses sont présentes dans les perforations. Il ne semble pas y avoir de dégradation visible du 316L (Figure IV-8B).

IV.2.2 Analyses de surfaces de l'acier inoxydable 316L

IV.2.2.1 Diffraction par rayons X

Les coupons de 316L ont été analysés au DRX après une immersion d'une durée maximale d'1 mois sur les sites PM et Co (Figure IV-9).

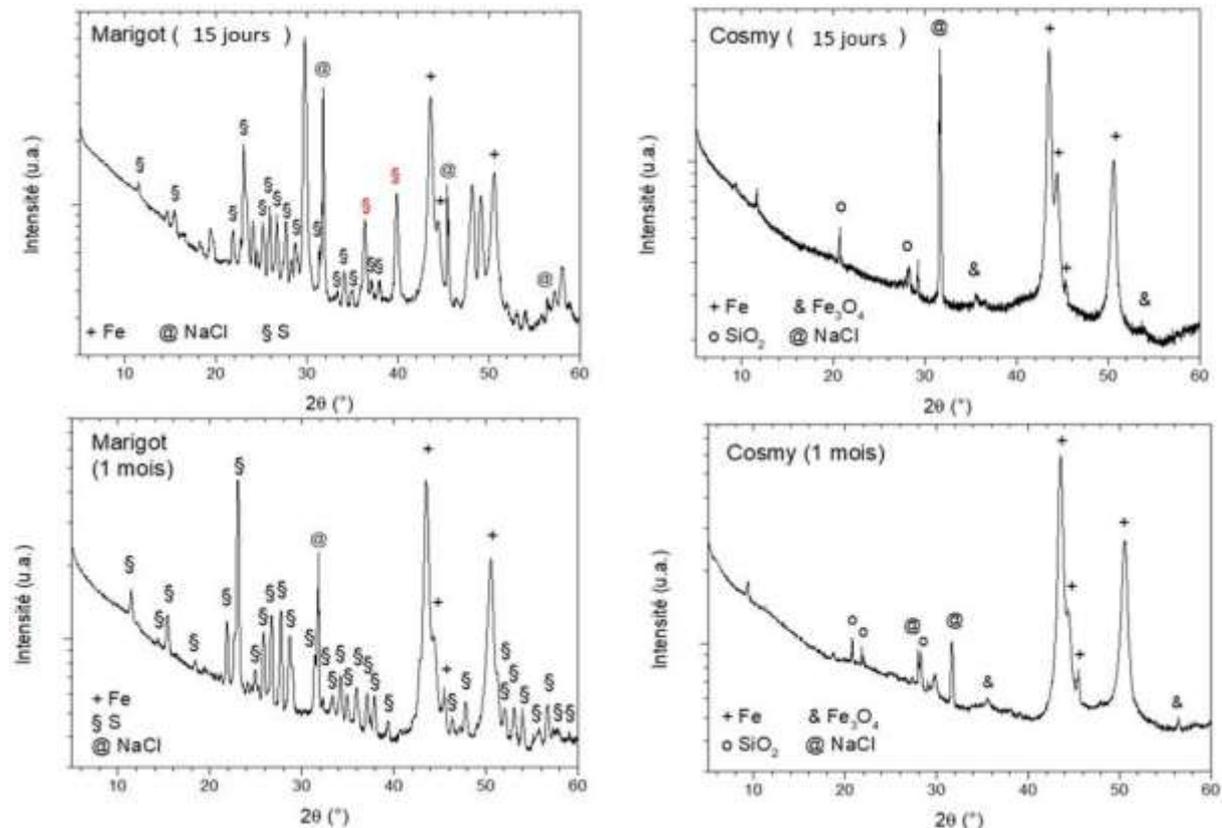


Figure IV-9 Spectres obtenus par DRX à partir de coupons immergés pendant 15 jours et 1 mois d'acier inoxydable 316L au Port du Marigot et à Cosmy.

Pour PM, de 15 jours à 1 mois, en surface du fer, du chlorure de sodium et du soufre élémentaire sont retrouvés. Tandis qu'à Co, le fer, le chlorure de sodium, la silice et la magnétite (Fe_3O_4) sont détectés en surface. Donc, les produits noirs correspondraient au soufre élémentaire et le dépôt blanchâtre au chlorure de sodium. Cependant, il n'y a pas de sulfures de fer détectés.

Conclusion

En conclusion, les différents produits de corrosion se forment en fonction des conditions du milieu, et notamment leur affinité avec l'oxygène lors de formation (Pusparizkita et al., 2023).

L'état général des coupons, la composition chimique des produits de corrosion et du dépôt blanchâtre présents a permis de distinguer :

- Sur le site du Marigot :
 - Des coupons très dégradés (DC01 et 304L) ; des produits de corrosion de couleur noire ainsi que la présence de soufre élémentaire (DC01 et 316L) identifiée par DRX (Figure IV-7 et Figure IV-9) dans la couche de produits de corrosion. L'alliage 316L apparaît plus résistant à la corrosion ;
- Sur le site de Frégate Est 2 :
 - Des coupons couverts de produits de corrosion orangés ; du soufre présent dans la couche de produits de corrosion ;
- Sur le site de Cosmy :
 - Des coupons présentent du biofouling ; des composés phosphorés et des produits de corrosion orangés et noirs organisés en strates. L'alliage 316L semble plus résistant à la corrosion.

On remarque que le soufre n'est présent que sur les sites où les sargasses sont en contact régulier avec les coupons. Celles-ci pourraient donc avoir une influence (indirecte) sur la composition des produits de corrosion et la dégradation des aciers.

IV.3 Caractérisation des phénomènes de corrosion des sites d'exposition: méthodes électrochimiques et gravimétriques

Les méthodes électrochimiques ont été appliquées sur les 3 aciers utilisés (DC01, 304L et 316L). Au préalable, un suivi du potentiel d'abandon a été réalisé pendant 3 heures avant d'appliquer successivement les techniques de spectroscopie d'impédance et de polarisation linéaire. Pour la réalisation de ces techniques, un système à 3 électrodes a été utilisé avec les coupons prélevés à 7, 15, 30, 60, 90 et 120 jours (selon les matériaux) comme électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturée et une contre-électrode de platine. Le milieu de mesure était de l'eau de mer prélevée à la même date d'échantillonnage des coupons. Pour chaque site, les tests ont été réalisés en duplicat. Le témoin à 0 jour (T0) est un échantillon "non exposé" qui a été immergé dans de l'eau de mer prélevée lors de la mise des dispositifs pour chaque site.

IV.3.1 Comportement de l'acier carbone DC01

IV.3.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI)

Les résultats obtenus sur les coupons de DC01 sont présentés en Figure IV-10, Figure IV-11 et Figure IV-12 sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode pour chaque site : Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et Cosmy (Co).

IV.3.1.1.1 Port du Marigot

Pour le coupon témoin (0 jour), une seule demi-boucle capacitive correspondant à une constante de temps est observée tandis que les autres courbes (7, 15, 30 et 60 jours) s'apparenteraient à des diffusions matérialisées par une droite (Figure IV-10).

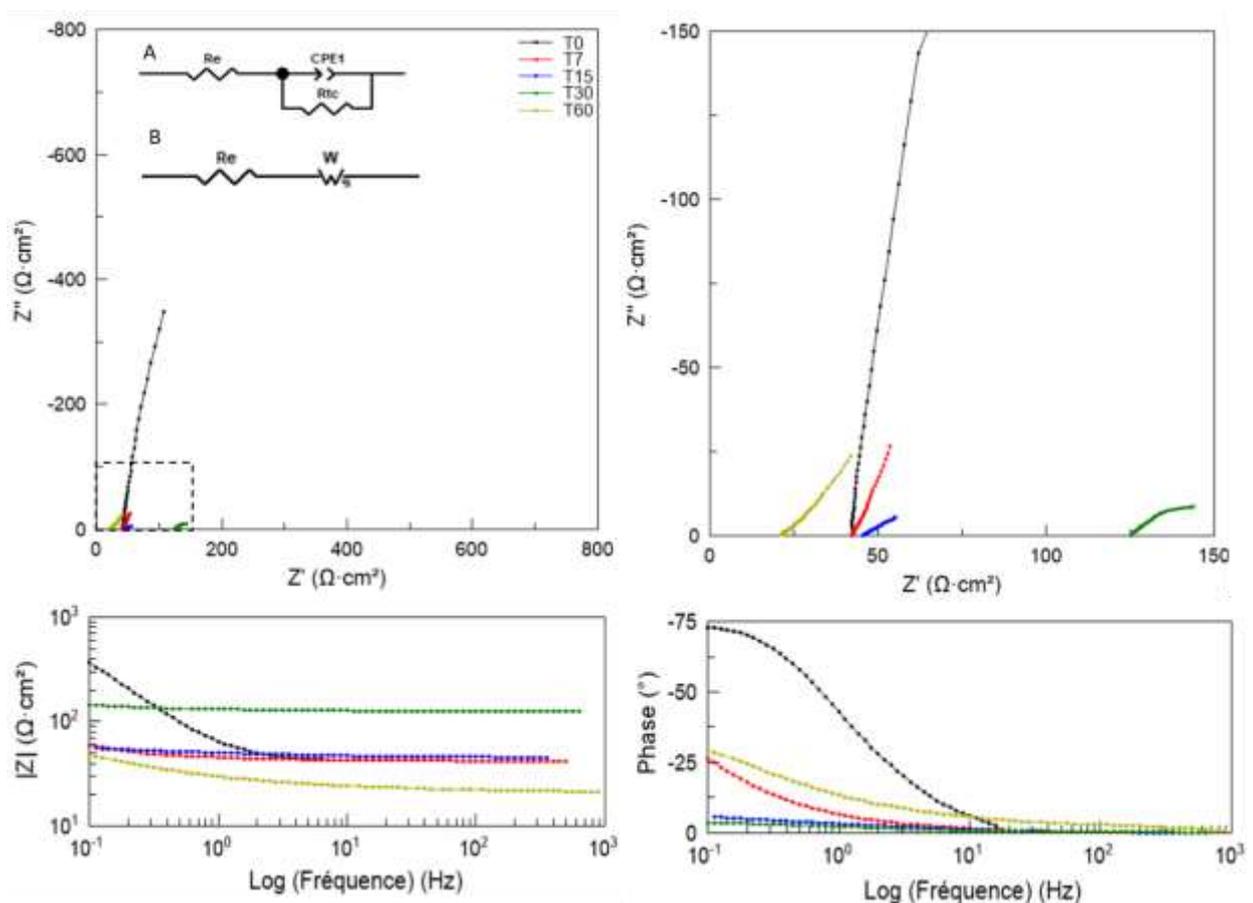


Figure IV-10 Diagrammes de Nyquist (gauche) et Bode (droite) obtenus pour l'acier carbone DC01 immergé au Port du Marigot (PM). A : circuit avec une constante de temps ; B : circuit avec un élément de diffusion.

Sur le diagramme de Bode correspondant au témoin, on observe effectivement une seule constante de temps. Les systèmes mis en jeu peuvent être représentés par des circuits équivalents :

- Avec une constante de temps (schéma A) où :
 - R_e : résistance à l'électrolyte,
 - Q_{dc} : la capacité de la double couche,
 - n_2 : le coefficient de déviation par rapport à une capacité idéale (n est compris entre 0 et 1),
 - R_{tc} : la résistance de transfert de charges.

Un élément de constante de phase a été utilisé pour corriger l'hétérogénéité de la surface étudiée.

- Avec une diffusion (schéma B) où :
 - R_e : résistance à l'électrolyte,
 - R_D : résistance de diffusion ou de Warburg,
 - n_1 : le coefficient de diffusion,
 - τ_D : le temps de diffusion.

Les valeurs des éléments du circuit obtenues par modélisation sont présentées dans le Tableau IV-4. La boucle observée pour le témoin correspond au phénomène de transfert de charges se produisant métal | électrolyte. Ainsi, de 7 à 60 jours, un élément caractéristique d'une diffusion a été utilisé. Il traduirait la diffusion d'espèces à travers la couche de produits de corrosion vu sur les macrographies du site PM (Figure IV-1). Néanmoins, les observations macroscopiques indiquent que les couches de produits de corrosion observées semblent hétérogènes, fissurées et stratifiées. Le coefficient de diffusion n_1 , dans le cas d'une diffusion pure (couche compacte et adhérente) prend une valeur de 0,5. Dans notre cas, les valeurs calculées s'en écartent : 0,72 à 7 jours, 0,32 à 15 jours, 0,38 à 30 jours. Elles se rapprochent d'un comportement capacitif (quand $n=1$) ou tendent vers un comportement résistif (quand $n=0$). Ces valeurs traduisent probablement les propriétés plus ou moins poreuses des couches de produits de corrosion formées sur le coupon. Par contre, à 60 jours, la corrosion est gouvernée par un phénomène de diffusion pure.

Tableau IV-1 Valeurs des éléments du circuit CPE pour le DC01 au Port du Marigot.

Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_D (Ω)	n_1	τ_D (s)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	34,8 $\pm 1.10^{-2}$				0,01 $\pm 2.10^{-5}$	0,92 $\pm 3.10^{-3}$	4761 ± 605
7	35,2 $\pm 3.10^{-2}$	145 ± 9	0,72 $\pm 3.10^{-3}$	18,9 ± 2			
15	37,4 $\pm 7.10^{-2}$	19,3 ± 1	0,32 $\pm 6.10^{-3}$	10,9 ± 2			
30	104 $\pm 5.10^{-3}$	24,6 $\pm 0,4$	0,38 $\pm 3.10^{-3}$	4,18 $\pm 0,2$			
60	1,8 $\pm 6.10^{-3}$	7,62 $\pm 0,7$	0,49 $\pm 4.10^{-3}$	13,5 ± 2			

IV.3.1.1.2 Frégate Est 2 (FE2)

Sur le site de FE2, les coupons ont été immergés pendant 2 mois, des prélèvements ont été effectués à 7 et à 60 jours. Les courbes de Nyquist et de Bode sont présentées en Figure IV-12.

Une seule demi-boucle capacitive correspondant à une seule constante de temps est visible sur les diagrammes à 7 jours et à 60 jours, tandis que 2 phénomènes semblent présents à 0 jour (on observe effectivement, mais de façon légère l'apparition d'une seconde constante de temps aux alentours de 1Hz). Toutefois, le choix a été de représenter le système par un circuit ECP simple dont les valeurs des composants ont été listées dans le Tableau IV-5. Les valeurs de R_e sont similaires au cours du temps mais R_{tc} est plus important à 7 jours qu'à 0 jour puis diminue à 60 jours d'un facteur 7 (par rapport à celui à 7 jours) indiquant une diminution de la résistance de la surface et, donc, une accélération de la dissolution de l'acier.

Sur le diagramme de Bode, une diminution des valeurs d'impédance à basses fréquences sur l'axe des ordonnées est observée, confirmant ainsi une baisse de R_{tc} . Les valeurs de n semblent indiquer que les propriétés de la surface évoluent peu. La présence de soufre détectée parmi les produits de corrosion semble impacter la corrosion du métal d'un point de vue phénoménologique mais se traduisant toutefois assez peu sur les valeurs obtenues. Cependant, en comparant les valeurs de R_{tc} de FE2 et PM à 0 jour, le milieu de FE2 ($1057 \Omega.cm^2$) serait 4,5 fois plus corrosif que celui de PM ($4761 \Omega.cm^2$).

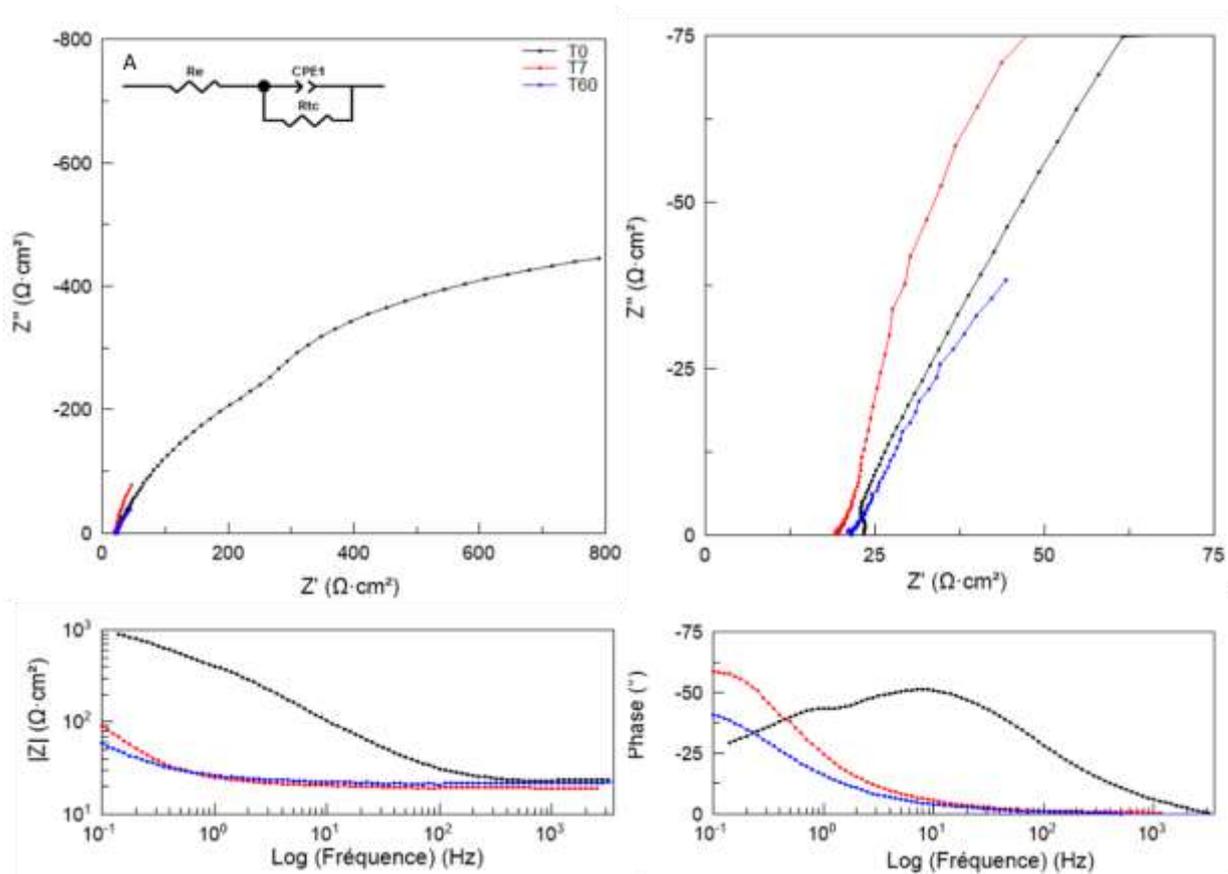


Figure IV-11 Diagrammes de Nyquist (gauche) et Bode (droite) obtenus pour l'acier carbone DC01 immergé à Frégate Est 2 (FE2). A : circuit avec une constante de temps.

Tableau IV-2 Valeurs des éléments du circuit CPE pour le DC01 à Frégate Est 2.

Temps (jours)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	17,6 $\pm 0,2$	0,001 $\pm 10^{-5}$	0,71 $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	1057 ± 22
7	16,3 $\pm 0,1$	0,02 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	0,83 $\pm 6 \cdot 10^{-3}$	2026 ± 116
60	18,1 $\pm 0,1$	0,04 $\pm 7 \cdot 10^{-4}$	0,73 $\pm 1 \cdot 10^{-2}$	370 ± 15

IV.3.1.1.3 Baie de Cosmy (Co)

Les diagrammes obtenus sur les échantillons exposés sur le site Co sont présentés sur la Figure IV-12. Les valeurs des éléments du circuit ECP sont présentées dans le Tableau IV-6.

Sur le diagramme de Nyquist et de Bode, trois comportements ont été identifiés :

- Présence d'une demi boucle capacitive pour les temps d'exposition de 0 à 7 jours ;
- Présence d'une droite oblique pour les temps d'exposition de 30 à 60 jours correspondant à un phénomène de diffusion.

Dès 7 jours, sur le diagramme de Bode, on observe une diminution de l'impédance aux basses fréquences.

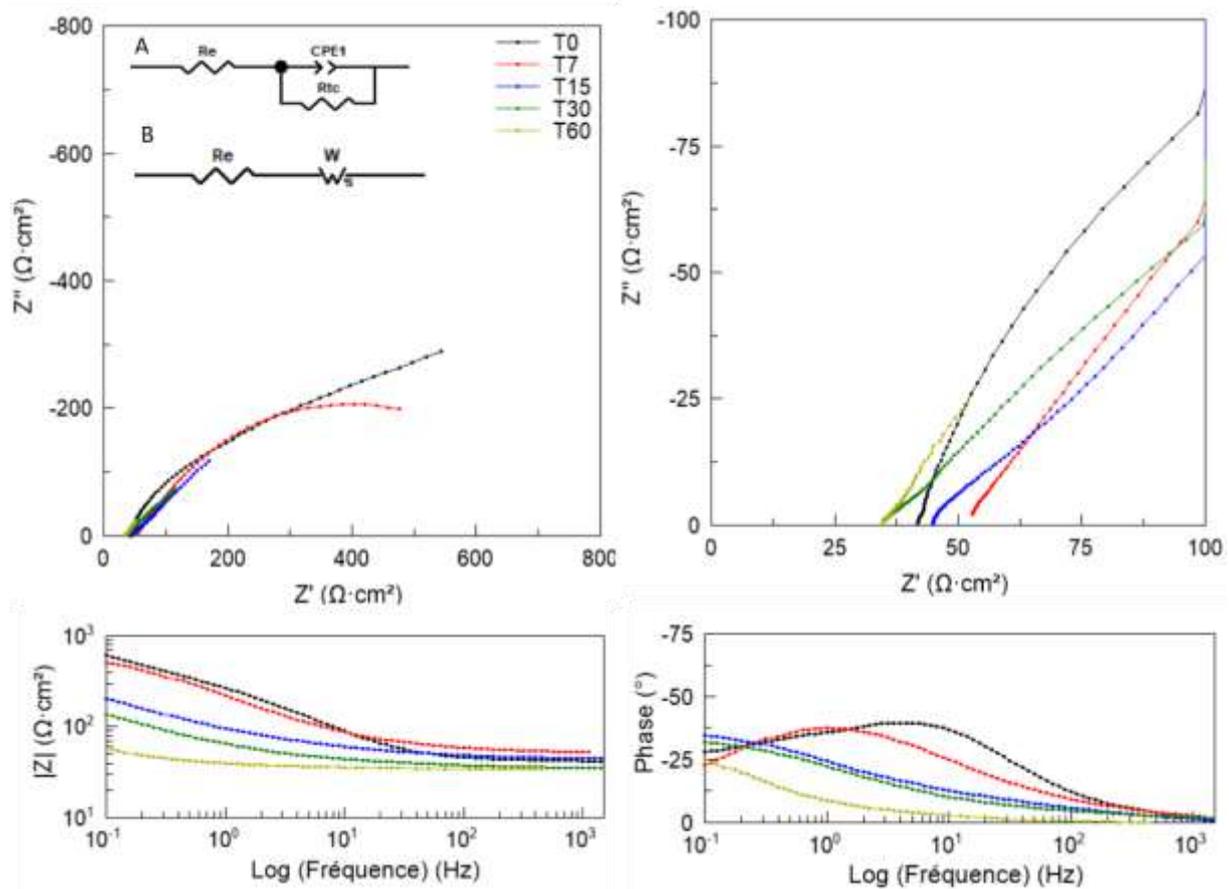


Figure IV-12 Diagramme de Nyquist et de Bode obtenus pour l'acier carbone DC01 après immersion sur le site de la baie de Cosmy. A : circuit avec une constante de temps ; B : circuit avec un élément diffusif.

Tableau IV-3 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le DC01 dans la baie de Cosmy.

Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	$R_D(\Omega)$	n_1	τ_D (s)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	32,9 $\pm 0,3$				0,001 $\pm 3.10^{-5}$	0,66 $\pm 6.10^{-3}$	657 ± 17
7	43,4 $\pm 0,1$				0,002 $\pm 10^{-5}$	0,64 $\pm 2.10^{-3}$	642 ± 6
15	36,4 $\pm 0,1$	604 \pm 78	0,49 $\pm 3.10^{-3}$	29,3 ± 8			
30	28,9 $\pm 0,1$	452 \pm 303	0,48 $\pm 2.10^{-3}$	45,7 ± 64			
60	28,8 $\pm 0,03$	88,1 ± 3	0,60 $\pm 3.10^{-3}$	12,5 ± 1			

De 0 à 7 jours, R_{tc} et n varient peu traduisant le fait que le système ne se dégrade pas plus rapidement ; ceci est également remarqué sur les diagrammes d'impédance en représentation de Bode. Le système évolue de manière significative à partir de 15 jours ; la boucle capacitive disparaît au profit d'une droite oblique traduisant un phénomène de diffusion. Les coefficients de diffusion affichent des valeurs proches de 0,5 (30 jours : 0,48 ; 60 jours : 0,60). D'après les macrographies, à 15 jours, la surface de DC01 commence à être colonisée ; à 60 jours le biofouling est important. Il est donc plausible que l'évolution des courbes d'impédance vers une droite oblique à 45° traduisant un phénomène de diffusion serait corrélée à la présence du biofilm. Ainsi, la diffusion caractériserait l'acheminement à travers le biofilm d'espèces chimiques (O_2 , S, ...) du milieu vers la surface métallique.

IV.3.1.2 Polarisation linéaire

La polarisation a été réalisée sur une plage de potentiel allant de -400 mV/PCO à +400 mV/PCO à la suite de la SEI, après un temps d'attente de 15 min sans renouvellement de l'eau de mer de la cellule. La vitesse de scan était de 2 mV/s. Les courbes obtenues sont présentées dans le système de coordonnées $E = f(\log|i|)$. L'exploitation graphique des courbes par la méthode de Tafel permet l'estimation de plusieurs valeurs caractéristiques du phénomène électrochimique telles que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la vitesse ou taux de corrosion (v_{corr}), la résistance de polarisation (R_p). Ces paramètres ont été regroupés sous forme de tableaux. Les courbes ont été regroupées et interprétées par site.

IV.3.1.2.1 Port du Marigot (PM)

Les potentiels de corrosion noté E_{corr} tendent vers des valeurs plus nobles de 0 à 30 jours (-988 à -741 mV) (Figure IV-13).

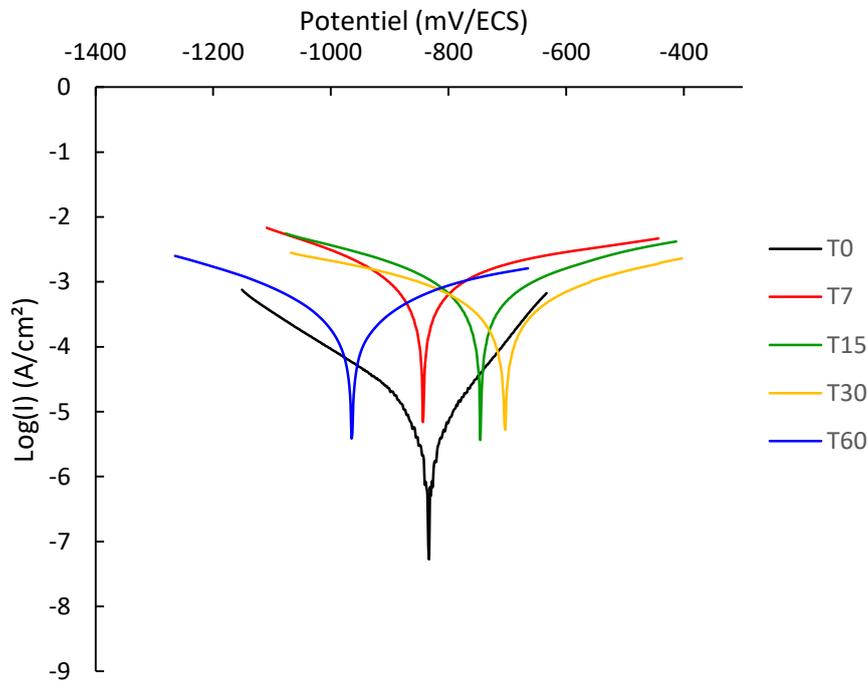


Figure IV-13 Courbes de polarisation des coupons d'aciers immergés au Port du Marigot après application d de méthode de Tafel.

Les valeurs des paramètres obtenus sont regroupées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 Valeurs moyennes des paramètres obtenues avec la méthode de Tafel pour le DC01 au Port du Marigot.

Temps (jours)	$E_{\text{corr}}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (mA/cm^2)	β_a (mV)	B_c (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0	-988 ± 8	3720 ± 283	$4,0 \cdot 10^{-3}$ $\pm 8 \cdot 10^{-4}$	130 ± 1	-52,9 ± 3	0,05 $\pm 10^{-2}$
7	-969 ± 165	99 ± 50	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $\pm 10^{-1}$	164 ± 27	-132 ± 13	2,93 ± 1
15	-794 ± 74	78 ± 10	$2,4 \cdot 10^{-1}$ $\pm 6 \cdot 10^{-2}$	119 ± 33	-111 ± 48	2,79 ± 1
30	-741 ± 47	112 ± 56	$2,0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 6 \cdot 10^{-2}$	123 ± 29	-115 ± 31	2,28 ± 1

L'augmentation du courant jusqu'à 15 jours est concomitante ($0,004$ à $0,24 \text{ mA}/\text{cm}^2$) avec une hausse des vitesses de corrosion ($0,05$ à $2,79 \text{ mm}/\text{an}$) et une baisse de la résistance de polarisation (3720 à $112 \Omega \cdot \text{cm}^2$). En effet, cette dernière est divisée par 33 de 0 à 15 jours. Au-delà de 15 jours, le courant de corrosion a diminué. A 60 jours, le calcul des paramètres n'était plus pertinent (obtention de valeurs aberrantes). Cela peut s'expliquer i) par la présence d'une

couche de produits de corrosion qui limite progressivement l'accès des molécules oxydantes à la surface métallique, ii) au regard des vitesses instantanées à 15 et 30 jours, par une consommation quasi-totale à 60 jours. Les résultats obtenus correspondent bien aux différentes observations réalisées avec la SEI avec une dégradation du métal qui s'intensifie avec la durée d'immersion jusqu'à 15 jours.

L'augmentation du potentiel de corrosion (qui tend vers des valeurs nobles) de l'acier pourrait s'expliquer par l'installation d'un biofilm en surface (Guezennec, 1990). Bien qu'un biofilm ne soit pas visible à l'œil nu, la présence de soufre métallique à proximité de la surface pourrait être liée au métabolisme sulfato-réducteur de micro-organismes identifiés au Port du Marigot. Un tel biofilm, installé sous la couche de produits de corrosion sous une pression partielle d'oxygène assez faible (conditions proches de l'anaérobie), expliquerait l'augmentation de E_{corr} .

IV.3.1.2.2 Frégate Est 2 (FE2)

Pour le site de Frégate Est 2, les courbes de polarisation sont présentées en Figure IV-15 et les valeurs des paramètres sont regroupées dans le Tableau IV-5.

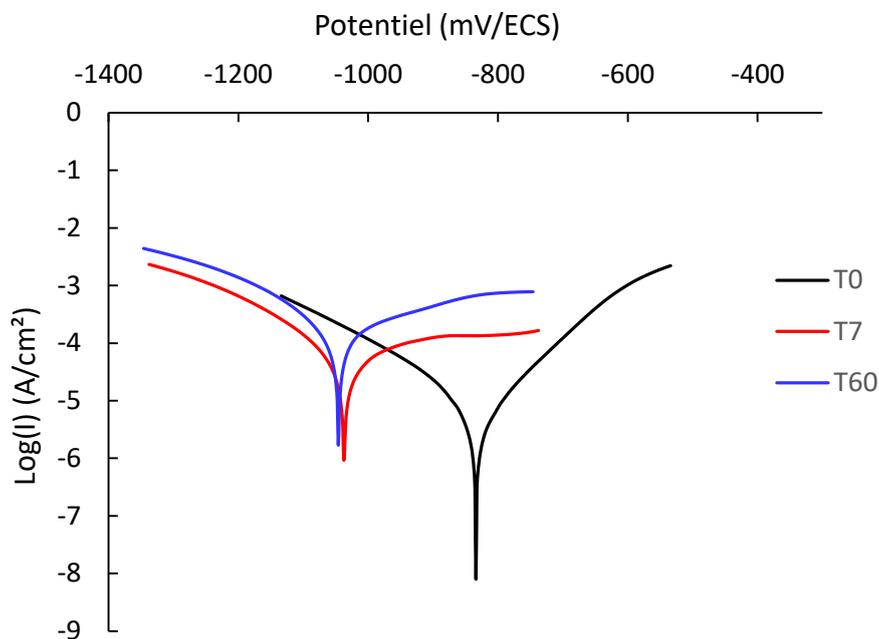


Figure IV-14 Courbes de polarisation des coupons d'aciers immergés à Frégate Est 2 après application de la méthode de Tafel.

Tableau IV-5 Valeurs moyennes des paramètres obtenues par la méthode de Tafel pour le DC01 à Frégate Est 2

Temps (jours)	$E_{\text{corr}}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	B_c (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0	-855 ±30	3885 ±1250	$3,0 \cdot 10^{-3}$ ± 10^{-3}	57 ±5	-57 ±15	0,04± $2 \cdot 10^{-2}$
7	-1035 ±1	496 ±175	$7,0 \cdot 10^{-2} \pm$ $6 \cdot 10^{-2}$	673 ±75	-137 ±111	0,80 ±1
60	-1039 ±9	253 ±74	$1,6 \cdot 10^{-1} \pm$ $6 \cdot 10^{-2}$	214 ±6	-186 ±92	1,80 ±1

On observe une augmentation du courant de corrosion i_{corr} et de la vitesse de corrosion ainsi qu'une diminution de la résistance de polarisation (15 fois plus petite par rapport à 0 jour). Cependant, le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers les valeurs plus négatives de 7 à 60 jours contrairement à ce qui a été observé au Port du Marigot. Il est observé également que la partie anodique est fortement affectée à 7 jours et 60 jours par rapport à 0 jour due à la présence d'une pente nulle. Ceci pourrait correspondre à des paliers de diffusion liés à l'épaississement de la couche de produits de corrosion. Le transfert de charges correspondant à un régime d'activation (vu à 0 jour) serait remplacé par un transfert de matières. Cela traduit une modification de la réaction anodique qui pourrait provenir des variations des paramètres physicochimiques liés i) à la présence de sargasses et ii) à la profondeur d'eau sous le cadre d'exposition qui est significativement plus importante à Frégate Est qu'au Port du Marigot.

Or, ce paramètre a un impact connu sur les variations de paramètres physico-chimiques comme la OD, la température, le pH et la salinité (Phull 2010). Le pH supérieur de 0,5 unité à FE2 par rapport à PM peut conduire à la formation de produits de corrosion plus stables limitant la dissolution du métal.

IV.3.1.2.3 Cosmy (Co)

Les courbes pour le site de Cosmy sont présentées en Figure IV-15 et les valeurs sont rassemblées dans le Tableau IV-6. Les calculs montrent une diminution de R_p combinée aux hausses conjuguées de i_{corr} et v_{corr} . R_p a été divisée par 5 à 60 jours. Pour les valeurs du tableau, on observe un déplacement de E_{corr} vers des valeurs plus positives en fonction de la durée d'immersion 60 jours. Toutefois, ce changement observé pourrait correspondre à la formation du biofilm et donc i) à une modification du type d'échanges à l'interface métal-biofilm et/ou

ii) à la synthèse de composés agressifs pour le matériau (Antunes et al., 2019; Costerton et al., 1995).

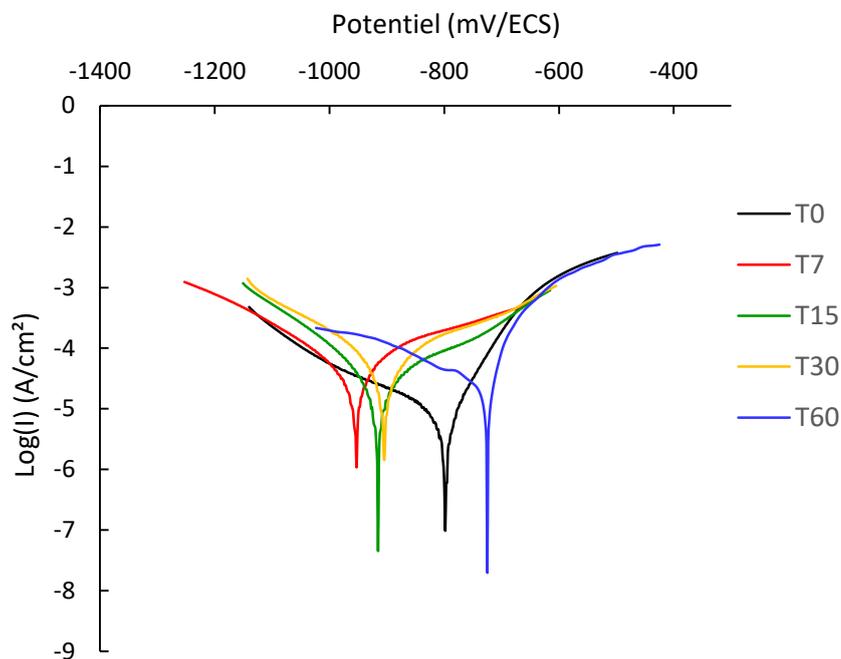


Figure IV-15 Courbes de polarisation des coupons immergés dans la baie de Cosmy obtenues par la méthode de Tafel.

Tableau IV-6 Valeurs moyennes de paramètres calculés par la méthode de Tafel pour le DC01 à Cosmy. *une seule valeur.

Temps (jours)	$E(i=0)$ (mV/ECS)	R_p (Ohm.cm ²)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	B_c (mV)	Vitesse de corrosion (mm/an)
0	-800 ±8	2800 ±28	$4,0 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	46,7 ±7	-85,6 ±31	0,05 $\pm 1 \cdot 10^{-2}$
7	-862 ±51	2290 ±127	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 7 \cdot 10^{-3}$	80,1 ±44	-112 ±89	0,09 $\pm 1 \cdot 10^{-1}$
15	-912 ±1	1060 ±42	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	81,1 ±25	-73 ±17	0,15 $\pm 4 \cdot 10^{-2}$
30	-905 ±3	569 ±30	$4,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	147 ±23	-127 ±15	0,50 $\pm 4 \cdot 10^{-2}$
60*	-727	665	$2,0 \cdot 10^{-2}$	37,5	-174	0,24

IV.3.1.3 Gravimétrie

La méthode gravimétrique consiste à estimer la vitesse de corrosion grâce au calcul de la différence de masse d'un acier avant et après immersion. Cela permet notamment de caractériser la corrosivité du site d'exposition. Les différentes périodes d'immersion des coupons ont varié en fonction de la saison (saison des pluies ou saison sèche) et de la durée

d'exposition (0, 7, 15, 30, 60 jours). Comme indiqué précédemment, les coupons présentaient un état de dégradation plus ou moins important en fonction du site et du temps. Une dégradation plus importante a pu être observée pour les échantillons exposés au Port du Marigot. Les

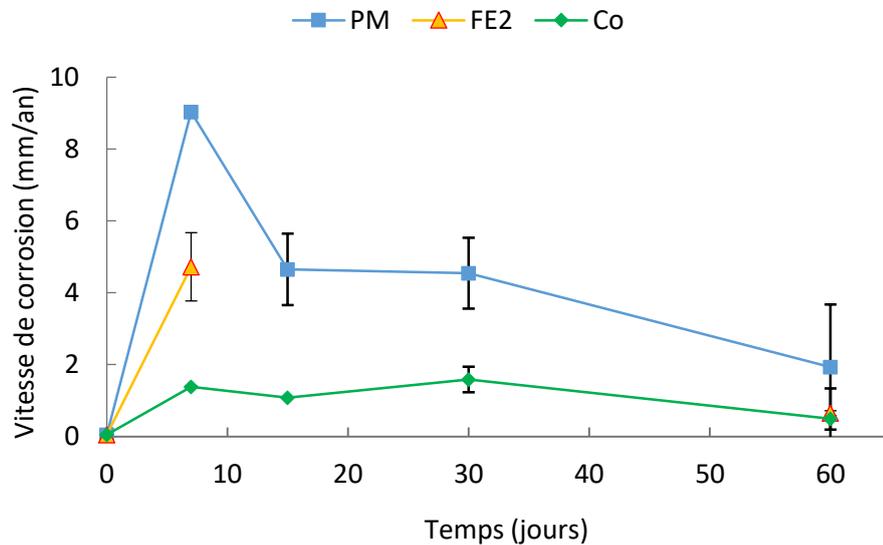


Figure IV-17 Vitesses de corrosion obtenues par gravimétrie pour l'acier carbone DC01 immergé au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co).

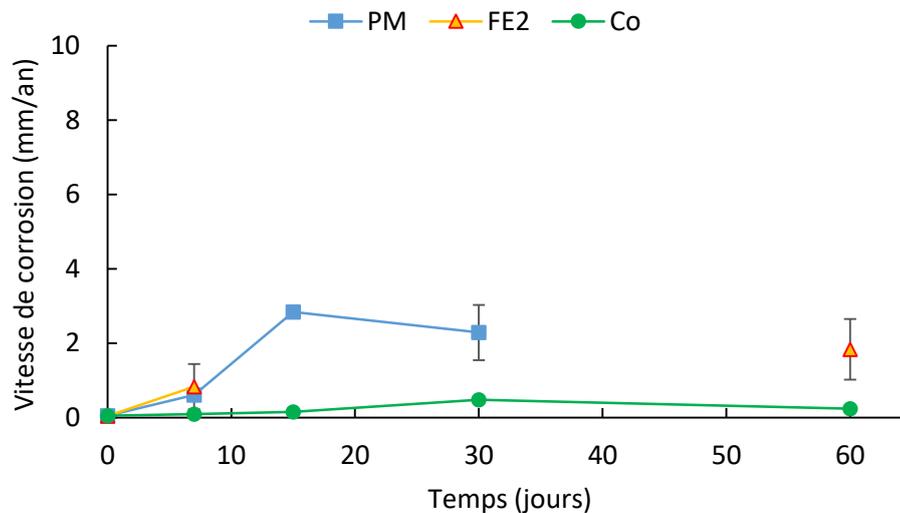


Figure IV-16 Vitesses de corrosion obtenues par la méthode de Tafel pour l'acier carbone DC01 immergé au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co).

vitesses de corrosion à PM sont plus élevées que celles des sites FE2 et Co en utilisant la gravimétrie (Figure IV-16) ou la méthode Tafel (Figure IV-17).

La différence est plus marquée à 7 jours d'immersion avec des vitesses de 9,01 mm/an pour PM, 4,7 mm/an pour FE2 et 1,4 mm/an pour Co par gravimétrie. De 0 à 30 jours, les plaques d'acier carbone ont perdu 62% de leur masse à PM, en comparaison de celles à Co qui ont perdu 14% de leur poids sur une même période. Ces résultats correspondent bien à ce qui a été observé

dans les parties précédentes avec une chute de la résistance à PM. Les coupons à PM sont recouverts d'une couche noire rugueuse, fragile et stratifiée qui s'épaissit au cours du temps. Lors du décapage, elle s'est détachée rapidement notamment, à 60 jours, temps pour lequel il n'a pas été possible d'avoir des masses reproductibles. La diminution de la vitesse de corrosion est donc liée à la formation de produits de corrosion sur les échantillons immergés dans un environnement potentiellement plus corrosif chimiquement (présence de soufre) et biologiquement (présence de BSR). Les valeurs de vitesses de corrosion obtenues lors des polarisations (Figure IV-17) suivent une évolution similaire à celles calculées par la méthode gravimétrique. On constate, toutefois, une chute brutale de la vitesse de corrosion par gravimétrie. La méthode gravimétrique prend en compte un intervalle de temps correspondant à la période d'exposition du matériau alors que la méthode électrochimique ne donne qu'une interprétation instantanée de la vitesse correspondant à une description de la surface à un temps t . La méthode gravimétrique calcule la perte de masse pour une durée d'exposition après retrait de la couche de produits de corrosion. Alors que la méthode électrochimique donne une valeur instantanée de la vitesse représentative des échanges à la surface à un moment donné avec les produits de corrosion présents en surface. Or, cette couche de produits de corrosion permet de limiter la dissolution du métal au cours du temps. Pour notre étude, la méthode gravimétrique est plus pertinente que celle électrochimique due à la présence de produits de corrosion sur le DC01 (cf IV.1.2.1 et IV.1.2.3) pouvant être un biais pour la méthode électrochimique.

Ainsi, cette approche gravimétrique avait pour but d'estimer la corrosivité des sites choisis afin d'en confirmer la pertinence par rapport à notre étude et d'optimiser la durée d'exposition (limitée maintenant à 30 jours) des échantillons DC01 au regard de leurs dimensions initiales. Des temps d'immersion plus longs conduisent à la quasi-disparition de la phase métallique. L'accent est donc mis sur les premiers jours d'immersion.

IV.3.2 Comportement des aciers inoxydables 304L et 316L

IV.3.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

IV.3.2.1.1 L'acier 304L

Pour les sites PM (0 jour), FE2 (0 jour et 7 jours), Co (0, 7 et 90 jours), le système étudié peut présenter deux constantes de temps, comme autant de phénomènes (Figure IV-18, Figure IV-19 et Figure IV-20). Une caractérise le transfert de charge à l'interface interne (hautes fréquences - phénomène centré sur 80/100 Hz) et l'autre rend compte probablement des phénomènes de transports à travers la couche passive (basses fréquences – 1/10 Hz) qui est,

petit à petit, modifiée par la présence de produits de corrosion pouvant évoluer en composition et/ou en compacité au cours du temps et/ou par la présence d'un biofilm.

Ce circuit équivalent associé aux diagrammes de Nyquist est composé :

- D'une résistance à l'électrolyte R_e ,
- Du ECP1 dont les paramètres sont : la capacité du film Q_f , le coefficient de déviation n_1 et la résistance du film R_f (intégrant produits de corrosion et/ou biofilm),
- Du ECP2 dont les paramètres sont : la capacité double couche Q_{dc} , le coefficient de déviation n_2 et la résistance de transfert de charges R_{tc} .

Il est aussi retrouvé les circuits présentés dans la partie IV.3.1.1a (circuit avec une constante de temps de temps et circuit avec une diffusion).

De 7 à 120 jours à PM (Figure IV-18), les courbes d'impédance du système sont caractérisées par un phénomène diffusionnel (droite oblique) et une demi couche capacitive.

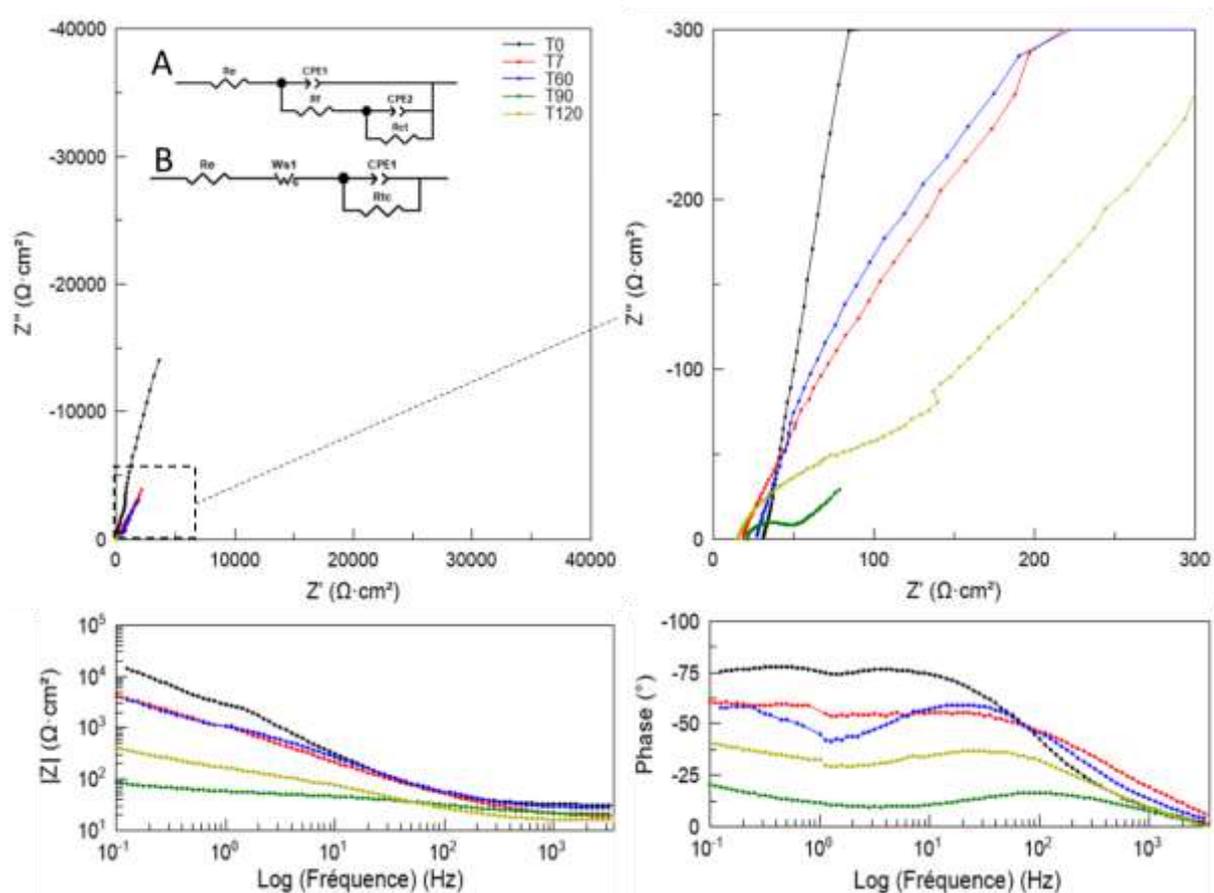


Figure IV-18 Diagramme de Nyquist et de Bode pour l'acier 304L immergé au Port du Marigot. A : circuit pour deux constantes de temps type ECP ; B : circuit avec un élément diffusionnel et une constante de temps type ECP.

Tableau IV-7 Valeurs des paramètres des circuits équivalents ECP pour le 304L au Port du Marigot.

Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_f ($\mu F/cm^2$)	n_1	R_f ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	27,2 $\pm 0,3$	$7,25.10^{-5}$ $\pm 2.10^{-6}$	1 $\pm 6.10^{-3}$	1330 ± 250	$3,2.10^{-5}$ $\pm 3.10^{-6}$	1 $\pm 0,1$	$7,4.10^4$ $\pm 4.10^4$
Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_D (Ω)	n_1	τ_D (s)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
7	14,4 $\pm 0,2$	24613 ± 9784	0,7 $\pm 2.10^{-2}$	24 ± 13	$9,6.10^{-4}$ $\pm 10^{-4}$	0,8 $\pm 8.10^{-2}$	210 ± 145
60	21,7 $\pm 0,3$	12648 ± 1286	0,7 $\pm 10^{-2}$	11 ± 2	$1,74.10^{-4}$ $\pm 10^{-5}$	0,9 $\pm 3.10^{-2}$	316 ± 32
90	16,7 $\pm 0,1$	117 ± 21	0,4 $\pm 9.10^{-3}$	23 ± 9	$6,1.10^{-4}$ $\pm 3.10^{-5}$	0,8 $\pm 9.10^{-3}$	20 $\pm 0,4$
120	12,6 $\pm 0,2$	1127 ± 345	0,6 $\pm 3.10^{-2}$	15 ± 8	$7,3.10^{-4}$ $\pm 9.10^{-5}$	0,8 $\pm 4.10^{-3}$	65 ± 10

Le modèle est donc composé d'une diffusion de Warburg comprenant les paramètres R_D , τ_D et n_1 et d'un ECP. L'impédance est plus faible d'un facteur 100 pour les échantillons exposés à PM pour les temps longs et à basses fréquences caractérisant la faible résistance de la couche formée peu protectrice (Tableau IV-7). Tandis que pour ceux exposés à FE2 (Figure IV-19) et Co (Figure IV-20), une seule constante de temps est relevée. Donc, c'est un circuit avec une seule constante de temps qui a été choisi pour modéliser le système.

On constate une augmentation de R_{tc} avec une diminution de R_e à FE2 (Tableau IV-8) alors qu'à Co, une hausse de R_{tc} avec R_e qui est globalement stable au cours du temps (Tableau IV-9).

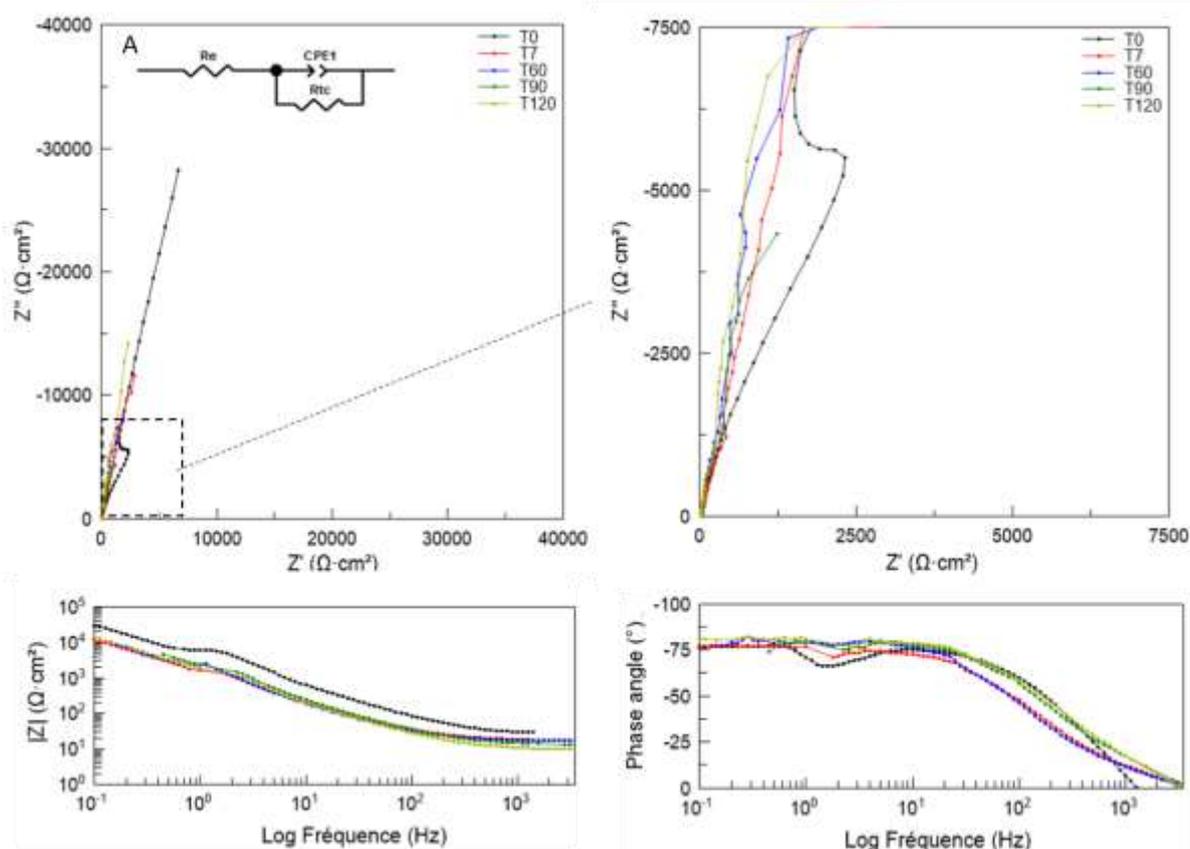


Figure IV-19 Diagramme de Nyquist et de Bode pour l'acier 304L immergé à Frégate Est 2 A : circuit avec une constante de temps.

Tableau IV-8 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le 304L à Frégate Est 2.

Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_1	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	24,0 ± 1	$4,4 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	0,9 $\pm 9 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^4$ $\pm 2 \cdot 10^4$
7	15,0 $\pm 0,2$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	0,9 $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^5$ $\pm 10^5$
60	14,8 $\pm 0,3$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $\pm 3 \cdot 10^{-6}$	0,9 $\pm 6 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^4$ $\pm 2 \cdot 10^4$
90	11,9 $\pm 0,2$	$9,6 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	0,9 $\pm 5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^4$ $\pm 6 \cdot 10^3$
120	8,6 $\pm 0,1$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	0,9 $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^5$ $\pm 10^5$

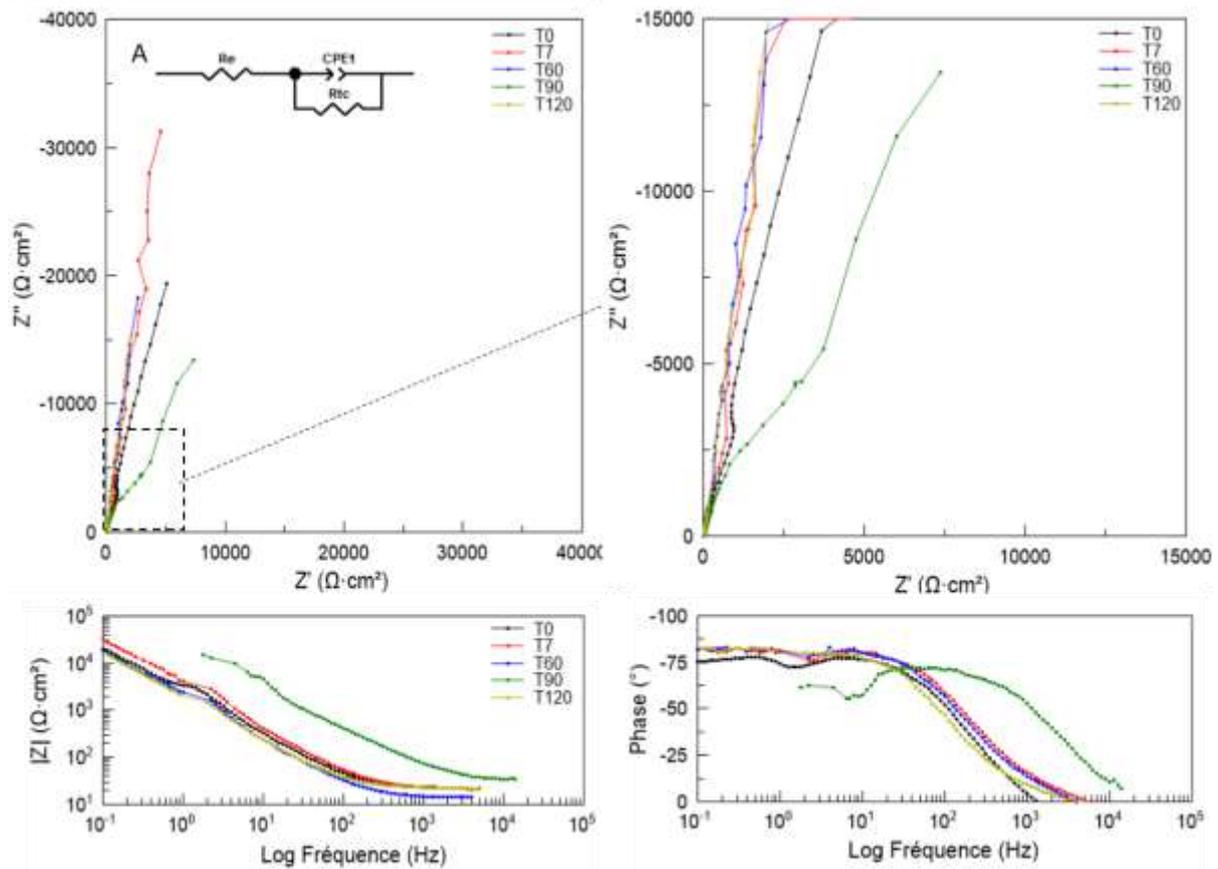


Figure IV-20 Diagrammes de Nyquist et de Bode de coupons 304L immergés dans la baie de Cosmy de 0 à 120 jours.

Tableau IV-9 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le 304L à Cosmy.

Temps (jours)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_1	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	23,3 ± 1	$6,1 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	0,9 $\pm 7 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^4$ $\pm 10^4$
7	21,9 $\pm 0,4$	$4,4 \cdot 10^{-5}$ $\pm 9 \cdot 10^{-7}$	0,9 $\pm 5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^5$ $\pm 8 \cdot 10^4$
60	14,3 $\pm 0,2$	$7,8 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	0,95 $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^5$ $\pm 6 \cdot 10^4$
90	33,3 ± 1	$6,8 \cdot 10^{-6}$ $\pm 3 \cdot 10^{-7}$	0,9 $\pm 8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^4$ $\pm 3 \cdot 10^3$
120	22,3 $\pm 0,3$	$8,8 \cdot 10^{-5}$ $\pm 10^{-6}$	0,9 $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^5$ $\pm 2 \cdot 10^5$

Les valeurs obtenues suggèrent à PM :

- La chute de la résistance de diffusion de Warburg R_D enregistrée à 90 jours est corrélée au fait que le processus de diffusion n'est plus limitant. Par la suite, à 120 jours d'immersion, cette résistance augmente à nouveau ; ce qui laisse envisager que le processus de diffusion se remet en place au sein d'une couche plus compacte.
- La résistance de transfert de charges R_{tc} diminue avec le temps d'immersion qui s'allonge traduisant une augmentation du courant d'échange à l'interface interne.

A FE2 et Co, au contraire, l'augmentation de R_{tc} après 7 jours d'immersion indiquerait un courant de charges plus faible et donc une meilleure résistance à la corrosion. Cependant : (i) Cette condition est valable pour les coupons du site Co à 60 et 120 jours mais pas à 90 jours. A cette dernière date, une augmentation de la résistance de l'électrolyte due à une densification du biofilm et la présence de macrofouling (Co) en surface des coupons pourraient expliquer cette variation. (ii) Pour le site FE2, les R_{tc} sont plus faibles à 60 et 90 jours alors qu'elle augmente de nouveau à 120 jours pour atteindre les valeurs de 7 jours. La résistance de l'électrolyte R_e diminuant au cours du temps ne peut donc expliquer à elle seule les variations observées. Il est donc proposé ici une autre hypothèse pouvant expliquer ces variations : la croissance de biofilms et notamment la présence de macroalgues comme vue sur les macrographies (Figure IV-8).

En général, dans le cas des aciers inoxydables, un circuit ayant deux constantes de temps permet de représenter l'interface métal/film et celle film/électrolyte (Li et al., 2014). Ce n'est pas le cas pour les sites FE2 et Co pour lesquels le meilleur choix est un circuit avec une seule constante de temps. La technique de l'impédance électrochimique est très compliquée à utiliser et *a fortiori* à interpréter lorsqu'on étudie la corrosion des aciers inoxydables pour 2 raisons principales :

- La corrosion y est localisée donc hétérogène et la présence d'un biofilm peut complexifier encore le système ; ceci nécessite une modélisation à plusieurs échelles,
- Les phénomènes observés d'alternance de passivation-rupture-passivation caractérisent généralement le comportement à la corrosion des aciers inoxydables (Davalos Monteiro et al., 2020; Féron, 2004)

IV.3.2.1.2 L'acier 316L

L'acier 316L a été utilisé pour des campagnes expérimentales au Port du Marigot et dans la baie de Cosmy. Ces 2 sites ont été privilégiés au regard des expérimentations menées sur les

aciers carbone DC01 et inoxydable 304L sur les 3 sites. La différence d'environnement entre les sites du Port du Marigot, d'une part, (présence de sargasses en décomposition, faible profondeur d'eau, pH faible, OD faible, et potentiel redox faible), et de Cosmy, d'autre part, (valeurs physico-chimiques plus élevées et présence discontinue de sargasses au contact des échantillons) nous paraissait particulièrement pertinente à étudier. Cela permettra également une comparaison entre les aciers inoxydables 304L et le 316L. Les résultats des impédances sont présentés en Figure IV-21. Les circuits équivalents (Figure IV-22) correspondent à ceux utilisés précédemment :

- Pour modéliser le système avec deux demi boucles capacitives (PM : 0 et 15 jours, Co : 0 à 15 jours) (Figure IV-21A),
- Pour modéliser le système avec un élément de diffusion et une boucle capacitive (PM : 120 jours et Co : 30 et 120 jours) (Figure IV-21B),
- Pour modéliser le système avec un élément de diffusion (PM : 7 et 30 jours) (Figure IV-21C).

A T0, le modèle physique décrivant le système métal|film|électrolyte du 316L est similaire à celui du 304L (circuit A). Il correspond à ce qui est généralement vu dans la littérature pour les aciers inoxydables. Sur le site Co, le modèle reste valable jusqu'à 15 jours puis évolue vers un modèle avec un élément de diffusion et une constante de temps jusqu'à 120 jours (circuit B) (Figure IV-21B). A PM, la réponse du système varie en fonction des temps d'immersion (Figure IV-21A) :

- A 7 jours, le comportement à l'interface métal|électrolyte est assimilé à une diffusion pure ($n=0,5$) (circuit C). La résistance du film n'est plus mesurable ;
- A 15 jours, le système revient à son comportement initial avec 2 constantes de temps (circuit A). La valeur de R_f est inférieure à celle à T0 alors que R_{ic} a augmenté ce qui traduirait un transfert de matière plus important entre métal|film|électrolyte avec un transfert de charges limitant ;
- A 30 jours, la diffusion redevient majoritaire ;
- A 120 jours, la réponse du système est représentée par un élément de diffusion et un élément capacitif en parallèle avec une résistance (circuit B).

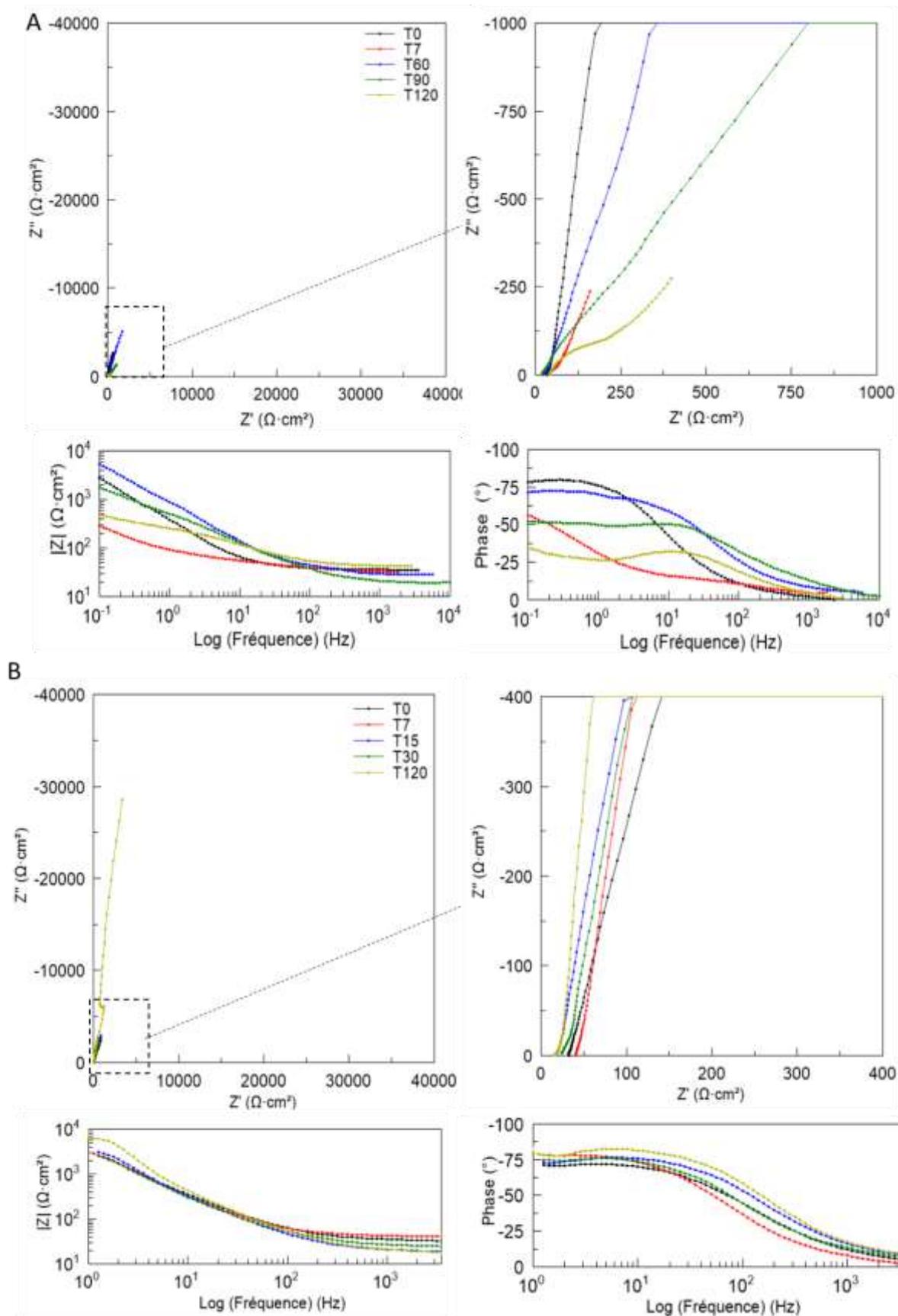


Figure IV-21 Diagramme de Nyquist et de Bode de coupons de 316L immergés au Port du Marigot (A) et dans la baie de Cosmy (B) de 0 à 120 jours.

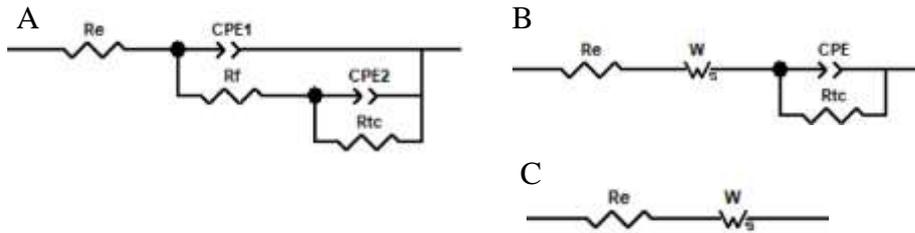


Figure IV-22 Circuits équivalents ECP utilisés pour modéliser les systèmes étudiés: A avec deux constantes de temps type ECP, B avec un élément de diffusion et une constante de temps type ECP et C : avec un élément de diffusion.

L'évolution des résistances au cours du temps suggérerait que le film passif est peu protecteur à 7 jours, ensuite la surface se repassive à 15 jours enfin de 30 à 120 jours, ce film est altéré notamment par la présence d'ions chlorure, de soufre et de O₂ dans le milieu.

Tableau IV-10 Valeurs des éléments du circuits CPE pour le 316L au Port du Marigot.

Temps (jours)	R _e (Ω.cm ²)	Q _f (μF/cm ²)	n ₁	R _f (Ω.cm ²)	Q _{dc} (μF/cm ²)	n ₂	R _{tc} (Ω.cm ²)
0	36,6 ±0,2	5,4.10 ⁻⁴ ±4.10 ⁻⁶	0,9 ±2.10 ⁻³	1,2.10 ⁵ ±10 ⁵	5,5.10 ⁻⁴ ±1.10 ⁻⁶	0,92 ±4.10 ⁻³	4,3.10 ⁴ ±5.10 ³
15	26,3 ±0,3	9,0.10 ⁻⁴ ±2.10 ⁻⁴	0,6 ±3.10 ⁻²	2,2.10 ² ±10 ²	2,7.10 ⁻⁴ ±2.10 ⁻⁶	0,88 ±10 ⁻³	2,1.10 ⁵ ±10 ⁵
Temps (jours)	R _e (Ω.cm ²)	R _D (Ω)	n ₁	τ _D (s)	Q _{dc} (μF/cm ²)	n ₂	R _{tc} (Ω.cm ²)
7	34,5 ±1	5,3.10 ² ±59	0,5 ±8.10 ⁻³	6,8 ±1			
30	18,9 ±0,2	6,7.10 ³ ±866	0,5 ±2.10 ⁻²	11,3 ±2			
120	40,8 ±0,1	1,2.10 ³ ±52	0,6 ±10 ⁻²	13,5 ±1	5,9.10 ⁻⁴ ±8.10 ⁻⁶	0,7 ±7.10 ⁻³	1,7.10 ² ±7.10 ⁰

L'action des ions chlorure et du soufre causant la déstabilisation de la couche passive formée de CrO₃ diffère :

- En milieu chloruré et aéré, les ions chlorures sont absorbés à l'interface couche passive|électrolyte. Ces ions, présents en fortes concentrations dans les interstices, sont ensuite oxydés et forment de l'acide chlorhydrique. Cet acide induit une dissolution localisée de la couche passive mis en évidence par la présence de piqûres.
- Le soufre, sous forme de H₂S (issu de la réduction de SO₄²⁻ en S²⁻ en milieu acide) réagit avec le fer pour former des sulfures en surface de l'acier. En fonction des

paramètres physicochimiques du milieu (pH, température), la couche de sulfures est plus ou moins stable.

Ces deux espèces chimiques en fortes concentrations, une augmentation de la température et un pH bas, favorisent les cycles de formation/rupture de la couche de passivation et la dégradation de l'acier inoxydable (Li et al. 2014).

Tableau IV-11 Valeurs des éléments du circuits CPE pour le 316L à Cosmy.

Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_f ($\mu F/cm^2$)	n_1	R_f ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	32,9 $\pm 0,2$	$8,0.10^{-6}$ $\pm 2.10^{-6}$	0,86 $\pm 4.10^{-3}$	$1,2.10^4$ $\pm 3.10^3$	$5,0.10^{-5}$ $\pm 5.10^{-5}$	1,0 $\pm 3.10^{-2}$	$1,1.10^4 \pm 2.10^3$
7	43,5 $\pm 0,4$	$6,7.10^{-5}$ $\pm 3.10^{-6}$	0,93 $\pm 9.10^{-3}$	$1,4.10^4$ $\pm 8.10^3$	$5,4.10^{-5} \pm 5.10^{-6}$	0,9 $\pm 4.10^{-2}$	$4,8.10^4 \pm 4.10^4$
15	19,7 $\pm 0,3$	$6,6.10^{-5}$ $\pm 2.10^{-6}$	0,92 $\pm 7.10^{-3}$	$9,0.10^3$ $\pm 3.10^3$	$3,5.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	1,1 $\pm 9.10^{-3}$	$1,0.10^4 \pm 2.10^3$
Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_D (Ω)	n_1	τ_D (s)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
30	18,0 ± 1	98 ± 14	0,49 $\pm 2.10^{-2}$	0,3 $\pm 5.10^{-3}$	$4,2.10^{-5}$ $\pm 2.10^{-6}$	1,1 $\pm 2.10^{-2}$	$4,8.10^3 \pm 3.10^2$
120	21,7 $\pm 0,4$	$1,5.10^4$ $\pm 10^4$	0,92 $\pm 6.10^{-2}$	3 $\pm 5.10^{-1}$	$5,9.10^{-4}$ $\pm 8.10^{-6}$	1,0 $\pm 4.10^{-2}$	$6,3.10^4 \pm 3.10^4$

A Co, les courbes obtenues paraissent indépendantes du temps d'immersion ; elles se superposent assez remarquablement (Figure IV-22B). Les valeurs de R_f diminuent de 0 à 15 jours (de $1,2.10^4 \Omega.cm^2$ à $9,0.10^3 \Omega.cm^2$) et celles de R_{tc} restent dans le même ordre de grandeur (Tableau IV-14). De 30 à 120 jours, le comportement du système change avec une augmentation de R_D et de R_{tc} . Ceci pourrait indiquer la présence d'un biofilm en surface des coupons de 316L.

IV.3.2.2 Polarisation linéaire

IV.3.2.2.1 L'acier 304L

- **Port du Marigot (PM)**

Les courbes sont présentées en Figure IV-24 dans le repère $\log(|i|)=f(E)$. A 0 jour, on n'observe pas de passivation sur la branche anodique contrairement aux autres temps d'immersion. i_{corr} , v_{corr} et R_p sont logiquement proportionnels entre eux (Tableau IV-16). Des vitesses de corrosion très élevées ont été déterminées à partir de 90 jours (>1 mm/an). E_{corr} se déplace vers les valeurs négatives. En eau de mer, le potentiel de corrosion de l'acier 304L se situe à environ -500mV/ECS (Phull, 2010) tels que ceux enregistrés à 60 et 90 jours. Les valeurs négatives de E_{corr} sont cohérentes avec la nature anaérobie du milieu PM (Trigodet et al., 2019).

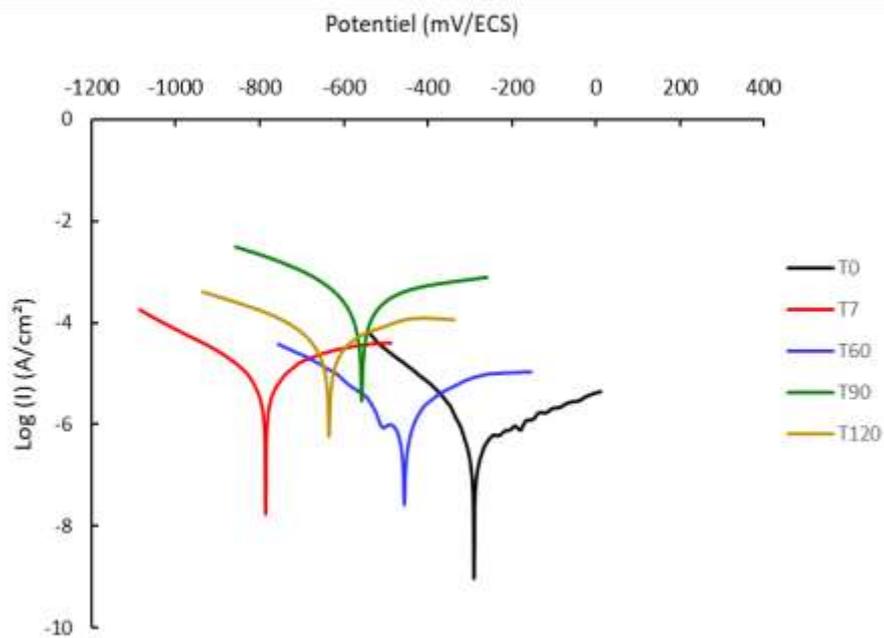


Figure IV-23 Courbes de polarisation obtenues après immersion d'acier 304L au Port du Marigot pour application de la méthode Tafel

Tableau IV-12 Valeurs moyennes des paramètres obtenues pour application de la méthode de Tafel pour le 304L au Port du Marigot. *Une seule valeur.

Temps (jours)	$E_{corr}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega.cm^2$)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0*	-289	$5,8.10^4$	$1,2.10^{-4}$	50	-32	1.10^{-3}
7	-768 $\pm 3.10^1$	$5,9.10^3$ $\pm 3.10^2$	9.10^{-3} $\pm 3.10^{-3}$	353 ± 60	-225 ± 134	0,1 $\pm 4.10^{-2}$
60	-622 $\pm 2.10^2$	$1,4.10^4$ $\pm 1,4.10^4$	$5,8.10^{-3}$ $\pm 7.10^{-3}$	233 ± 200	-151 ± 100	0,1 $\pm 9.10^{-2}$
90	-544 $\pm 3.10^1$	152 $\pm 1.10^1$	0,6 $\pm 1.10^{-1}$	1085 ± 237	-437 ± 102	1,7 $\pm 2.10^0$
120	-579 $\pm 6.10^1$	512 $\pm 6.10^2$	0,3 $\pm 4.10^{-1}$	505 ± 200	-270 ± 20	4 $\pm 5.10^0$

- **Frégate Est 2 (FE2)**

Les courbes pour FE2 sont exposées sur la Figure IV-24 et les valeurs de paramètres sont données dans Tableau IV-13.

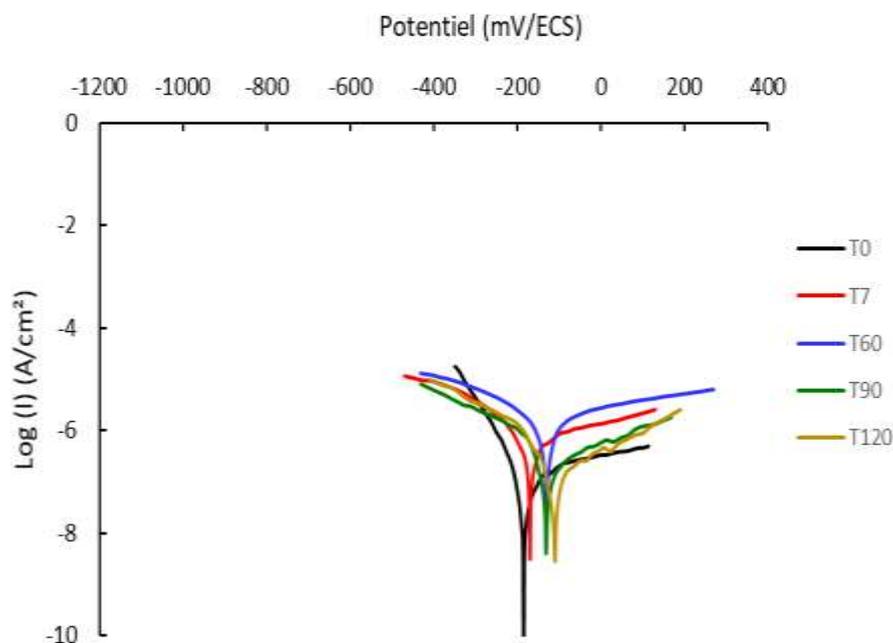


Figure IV-24 Courbes de polarisation obtenues après immersion d'acier 304L à Frégate Est 2 pour application de la méthode Tafel. * Une seule valeur.

Tableau IV-13 Valeurs moyennes des paramètres obtenus pour application de la méthode de Tafel pour le 304L à Frégate Est 2. * Une seule valeur.

Temps (jours)	$E_{corr}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega.cm^2$)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0*	-183	3.10^6	4.10^{-2}	74	-38	4.10^{-6}
7*	-174	5.10^4	2.10^{-4}	113	-54	2.10^{-3}
60	-181 ± 72	6.10^4 $\pm 4.10^4$	8.10^{-4} $\pm 1.10^{-4}$	409 ± 293	-181 ± 44	1.10^{-2} $\pm 1.10^{-3}$
90	-138 ± 12	2.10^5 $\pm 1.10^5$	1.10^{-4}	159 ± 36	-65 ± 40	1.10^{-2} $\pm 5.10^{-3}$
120	-141 ± 53	2.10^5 $\pm 2.10^4$	1.10^{-4}	122 ± 9	-75 ± 7	2.10^{-3} $\pm 7.10^{-4}$

- Cosmy (Co)

Pour le site Co, les courbes seront regroupées en Figure IV-25 et les valeurs dans le Tableau IV-14.

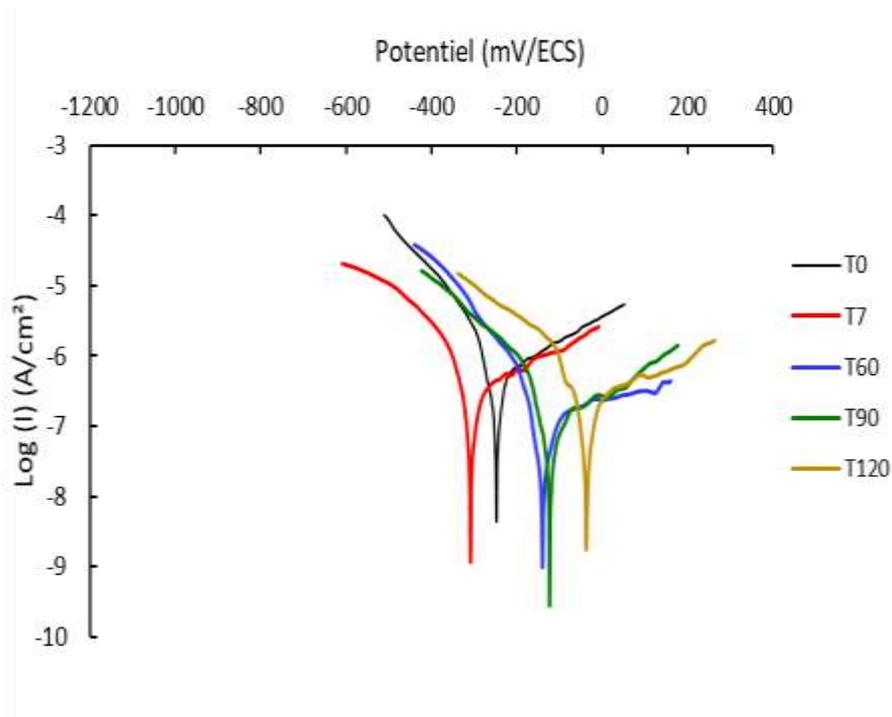


Figure IV-25 Courbes de polarisation obtenues après immersion d'acier 304L à Cosmy pour application de la méthode Tafel. * Une seule valeur.

Tableau IV-14 Valeurs moyennes obtenues pour application de la méthode de Tafel pour le 304L à Cosmy. * Une seule valeur.

Temps (jours)	$E_{\text{corr}}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0	-243 ±9	$7 \cdot 10^4$ ± $2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-4}$ ± $4 \cdot 10^{-4}$	158 ±152	-87 ±70	0,01 ± $4 \cdot 10^{-3}$
7*	-309	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-4}$	169	-64	0,002
60*	-147	$4 \cdot 10^5$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	125	-38	0,006
90	-180 ±80	$3 \cdot 10^5$ ± $2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-4}$ ± $6 \cdot 10^{-5}$	221 ±80	-109 ±80	0,003 ± $7 \cdot 10^{-4}$
120	-82 ±60	$2,56 \cdot 10^5$ ± 10^5	$1 \cdot 10^{-4}$	108 ±35	-68 ±5	0,01 ± $4 \cdot 10^{-3}$

Deux types de comportements sont visibles sur le graphe :

- L'un (à T0) caractérisé : i) par des valeurs de E_{corr} comprises entre -300 mV et -250mV et ii) par l'absence de passivation.
- L'autre (de T7 à T120) caractérisé par des valeurs E_{corr} comprises entre -180 mV/ECS et -80mV/ECS et la présence d'un plateau de passivation avec i_{corr} qui restent stables voire diminue et R_p qui augmente.

En se rapprochant des observations réalisées sur les macrographies, le temps de 60 jours correspond à la présence d'un biofilm dense et à l'apparition progressive d'algues fixées à la surface du 304L. Ce phénomène semble toutefois n'avoir que peu d'impact sur la vitesse de corrosion qui reste très faible.

IV.3.2.2.2 L'acier 316L

● Port du Marigot

En Figure IV-26 sont représentées les courbes de polarisation des coupons d'acier 316L immergés au Port du Marigot. On observe des valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} comprises entre -575 et -500mV/ECS qui sont toujours basses indiquant des conditions anaérobies.

La branche cathodique est peu affectée par la durée d'immersion ; par contre, la branche anodique présente une typologie différente en fonction du temps d'immersion (7 et 15 jours d'une part et à 30 jours d'autre part) traduisant un changement de mécanisme/réaction d'oxydation. Les écarts-type liés aux valeurs de R_p ne permettent pas une interprétation de son évolution au cours du temps (Tableau IV-15).

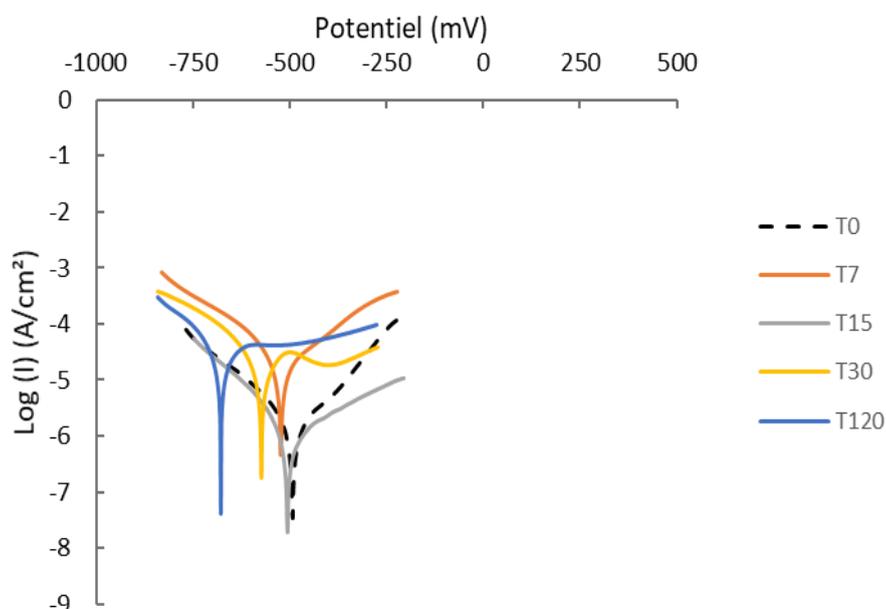


Figure IV-26 Courbes de polarisation des coupons d'acier 316 immergés au Port du Marigot pour application de la méthode Tafel.

Tableau IV-15 Valeurs moyennes des paramètres obtenues par la méthode de Tafel pour le 316L au Port du Marigot.

Temps (jours)	$E_{corr}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0	-505 ±16	$2,64 \cdot 10^4$ ± 10^4	10^{-3} ± $7 \cdot 10^{-5}$	66 ±14	-55 ±3	0,01 ± $7 \cdot 10^{-3}$
7	-522 ±2	$3,4 \cdot 10^3$ ± $3 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^{-4}$ ± $3 \cdot 10^{-3}$	88 ±33	-60 ±9	0,1 ± $3 \cdot 10^{-3}$
15	-530 ±35	$2 \cdot 10^4$ ± $1 \cdot 10^4$	10^{-3} ± $5 \cdot 10^{-4}$	86 ±21	-53 ±18	0,01 ± $4 \cdot 10^{-3}$
30*	-574	$1,6 \cdot 10^3$	10^{-2}	122	-82	0,2

Les valeurs du courant restent faibles tout comme les vitesses de corrosion. L'interprétation reste compliquée ; on peut raisonnablement penser que le comportement est proche de celui observé pour l'acier 304L avec des phases de dépassivation/passivation qui alternent. Il n'y a pas de biofouling visible à la surface de l'échantillon.

- **Cosmy (Co)**

La Figure IV-27 correspond aux courbes de polarisation obtenues lors des immersions à Co. Le comportement du 316L apparaît également très complexe ; les branches anodique et cathodique sont impactées par les différentes durées d'immersion. Elles présentent des accidents comme à 30 jours et 120 jours aussi bien sur la branche anodique que sur la branche cathodique. Les pentes des branches anodiques pour tous les temps d'immersion augmentent et s'éloignent de celle à 0 jour qui est quasiment horizontale pour la gamme de potentiels étudiée ce qui correspond à un plateau de passivation. Le courant de corrosion i_{corr} augmente avec l'augmentation du temps d'immersion, néanmoins les valeurs de corrosion restent très faibles ; ce qui confirme le caractère très protecteur de la couche passive composée d'oxydes de chrome (Tableau IV-16).

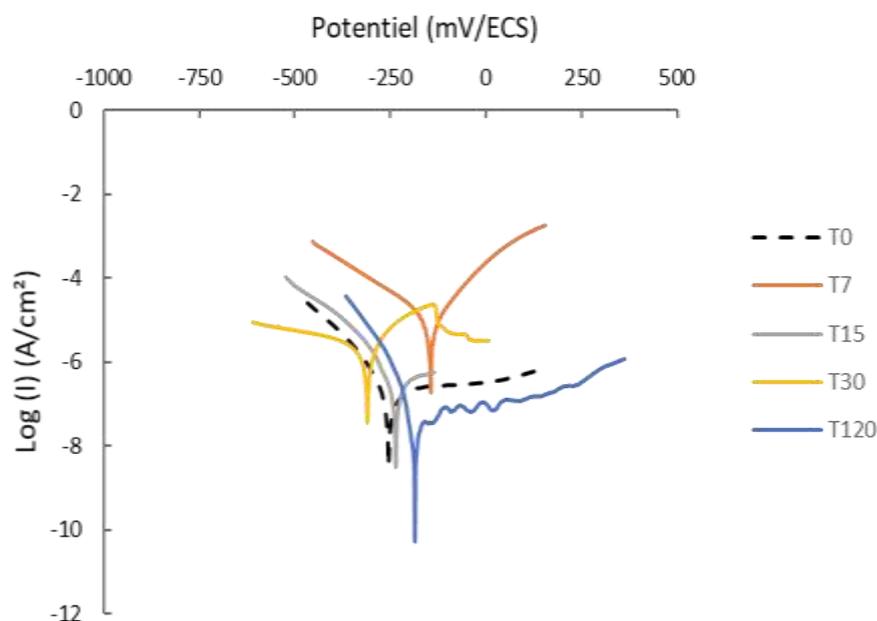


Figure IV-27 Courbes de polarisation des coupons d'acier 316 immergés dans la baie de Cosmy pour application de la méthode Tafel.

Tableau IV-16 Valeurs moyennes des paramètres obtenues par la méthode de Tafel pour le 316L à Cosmy. * Une seule valeur.

Temps d'immersion (jours)	$E_{corr}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p (Ohm.cm ²)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV)	β_c (mV)	Taux de corrosion (mm/an)
0	-255 ±1	$2 \cdot 10^5$ ± $2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-3}$ ± 10^{-4}	88 ±26	-35 ±4	$7 \cdot 10^{-6}$ ± $2 \cdot 10^{-6}$
7*	-217	$3 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	58	-28,1	$4 \cdot 10^{-6}$
15*	-237	$8 \cdot 10^4$	$2, \cdot 10^{-4}$	87,3	-53,9	$2,0 \cdot 10^{-3}$
30	-310± 51	10^4 ±28	0,1 ±0,1	66 ±18	-99,7 ±29	0,011 ± 10^{-3}

Les différences significatives qui apparaissent entre les phénomènes de dégradation des échantillons en fonction du site d'exposition apportent une diversité d'étude et une complémentarité entre les 3 sites. Pour les aciers inoxydables, la durée d'immersion à 120 jours peut être conservée. Mais, l'estimation de la vitesse de corrosion à l'aide de la méthode de Tafel n'est pas pertinente; cela est plus marqué pour le 316L. En effet, le tracé des droites de Tafel s'effectue à des fortes surtensions (supérieures à 200mV/ECS par rapport à Ecor) sur des portions linéaires des courbes anodiques et cathodiques. L'utilisation des tracés des droites de Tafel est basée sur une théorie simplifiée de la Relation de Butler-Volmer aux grandes surtensions. Cette théorie n'est valable uniquement pour les régimes purs de transfert de charges. Or, dans le cas où une couche passive se forme à la surface de l'échantillon, on s'éloigne fortement de l'hypothèse de départ ; les courbes issues de la polarisation linéaire ne présentent alors plus de domaines linéaires et le tracé des droites de Tafel devient impossible ou très approximatif. Le choix des 2 zones préalablement choisies via la littérature apparaissent effectivement sévères.

Conclusion

Le site du Port du Marigot se démarque des 2 autres sites au regard des phénomènes de dégradation observés. Ils s'avèrent que les aciers 304L et 316L présentent un comportement similaire cependant les valeurs R_D et R_{tc} sont nettement plus faibles pour le 304L comme attendu. Les échantillons d'aciers DC01 se dégradent rapidement et sont couverts d'une couche de produits de corrosion noirs stratifiés au sein duquel on retrouve du soufre. Le soufre est aussi retrouvé à Frégate Est 2 mais il ne conduit pas à des états de dégradation des aciers aussi avancés. Dans les précédentes parties, il a été mis en évidence que le site du Marigot est le site :

- Où des sargasses en décomposition sont en contact direct avec les aciers (il a été observé que, dès immersion, les échantillons en acier prennent une coloration noire).
- Ayant les valeurs de pH, de la DO, et du potentiel redox les plus faibles ;
- Où la présence des bactéries sulfato-réductrices a été mise en évidence à la surface des inox 304L après 3 mois d'immersion ;
- Où une bactérie ferri-réductrice *V.alginolyticus* a été retrouvée (présente aussi à Cosmy) ;
- Où la vitesse de corrosion de l'acier DC01 est la plus élevée : 2,8mm/an (après 15 jours d'immersion) et pour l'acier 304L serait de 1,7 mm/an après 90 jours d'immersion.

Donc, le site du Marigot est celui où la présence des sargasses influence à la fois les paramètres physico-chimiques, les paramètres biotiques (communautés bactériennes présentes) et la cinétique de la corrosion.

IV.4 Corrélation entre les facteurs d'influence abiotique et les vitesses de corrosion des aciers- Analyse en composante principale

Des analyses statistiques ont été réalisées de manière à identifier les relations entre chaque paramètre et l'influence de la présence de sargasses. Les données utilisées correspondent aux paramètres physico-chimiques mesurés au cours des campagnes expérimentales (température, salinité, OD, pH, potentiel redox, conductivité), à la présence de sargasses en contact avec les coupons et aux vitesses des corrosions v_{corr} obtenues par la méthode de Tafel pour les 3 types d'aciers (DC01, 304L et 316L) et pour les 3 sites : Port du Marigot (PM), Frégate Est 2 (FE2) et Cosmy (Co).

Pour ce faire, une matrice de corrélation a été réalisée. Ainsi l'influence des paramètres physico-chimiques, du temps d'immersion, du pourcentage de chrome (Cr) et de nickel (Ni), les vitesses de corrosion selon la présence et l'état de sargasses a été déterminée à l'aide de cette matrice (Figure IV-28). Des corrélations fortes sont constatées entre les paramètres physico-chimiques et la présence des sargasses sur les sites :

- pH et Sargasses (corrélation négative ; p-value = -0,8)
- OD et Sargasses (corrélation négative ; p-value= -0,7)
- Redox et Sargasses (corrélation négative ; p-value= -0,6)

Mais aussi pour les paramètres physico-chimiques entre eux :

- OD et pH (corrélation positive ; p-value = 0,8)
- OD et Redox (corrélation positive ; p-value = 0,7)
- pH et Redox (corrélation positive ; p-value = 0,9)

Une corrélation forte a été trouvée entre vitesse de corrosion et nature antioxydante des matériaux puisque :

- Vcorr et Cr/Ni (corrélation négative; p-value = -0,46)

Toutes ces corrélations sont celles normalement attendues car déjà connues dans la littérature (par exemple, résistance des matériaux à la corrosion).

Une corrélation positive mais peu élevée a été calculée entre la vitesse de corrosion et la présence des Sargasses :

- Vcorr et Sargasses (corrélation positive ; p-value = 0,3)

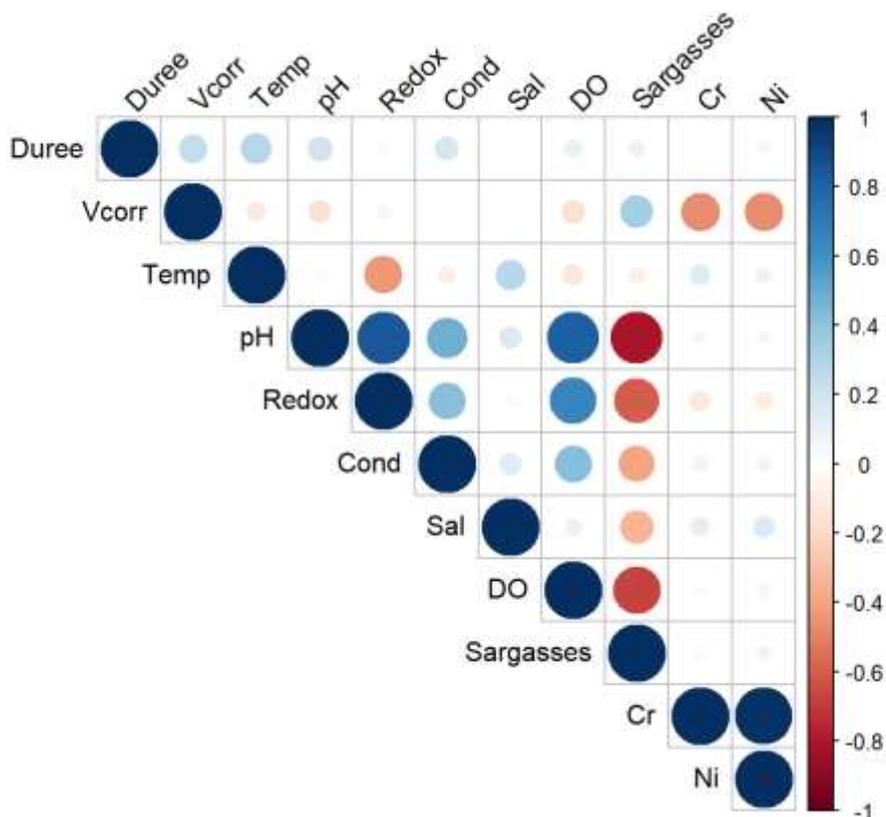


Figure IV-28 Matrice de corrélation montrant l'influence des paramètres physico-chimiques (température : Temp, pH, potentiel redox : Redox, conductivité : Cond, salinité : Sal, concentration en oxygène dissous (DO)), la vitesse de corrosion vcorr, sargasses, la teneur en chrome et nickel.

Ainsi, pour la corrélation pH et Sargasses, les variations du pH s'expliquent à 80% par la présence de sargasses: le pH diminue quand les sargasses augmentent. Cependant, il était

attendu une corrélation de v_{corr} plus forte avec la présence de sargasses. Les données relatives à v_{corr} ont donc été représentées sous forme de boîtes à moustaches pour avoir leur distribution en fonction de la nature des aciers (Figure IV-30). Les données ont montré une distribution asymétrique pour le DC01. Des valeurs extrêmes sont retrouvées pour les 3 aciers. Les moustaches pour le 304L et le 316L sont absentes ou petites et les boîtes du 304L et du 316L sont très aplaties contrairement au DC01. Ainsi, il y a peu de variabilités pour ces 2 aciers contrairement au DC01. Ceci est normal car il y a eu plus de coupons de DC01 immergés au cours de différentes campagnes donc plus de données pour cet acier par rapport au 304L et 316L. Par ailleurs, les vitesses de corrosion les plus élevées ont été obtenues pour le DC01 ce qui coïncide bien avec la faible résistance de cet acier à la corrosion. Les v_{corr} à PM (tous les échantillons confondus) sont les plus fortes et elles ont une distribution similaire aux v_{corr} du DC01 (Figure IV-29).

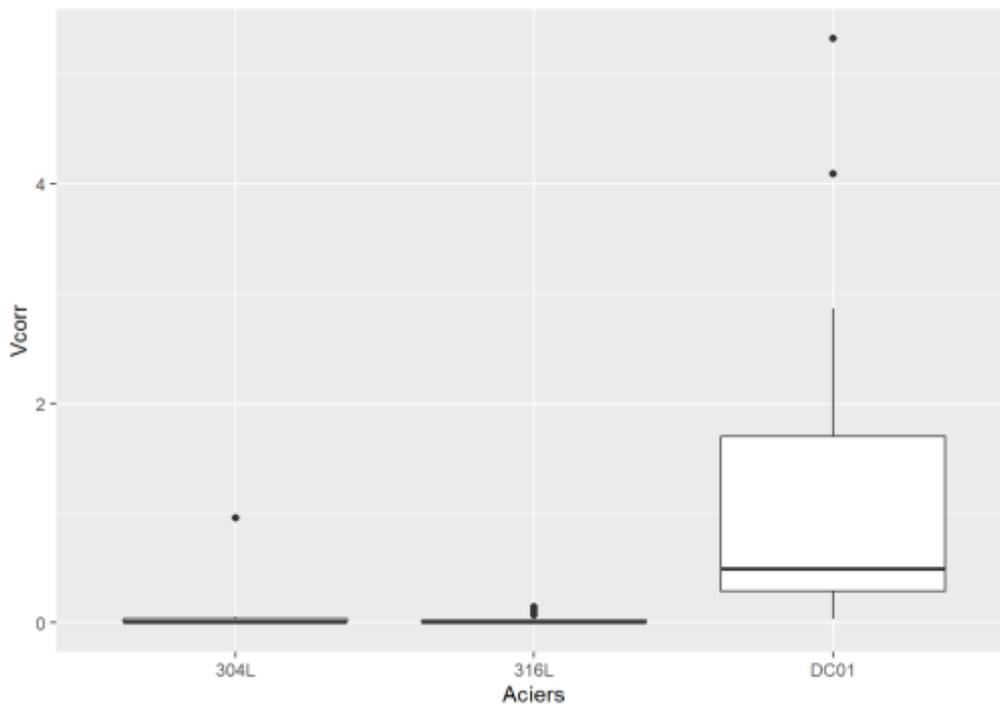


Figure IV-29 Distribution des données sous forme de boîte à moustache de la vitesse de corrosion v_{corr} en fonction du type d'acier pour les sites du Port du Marigot, de Frégate Est 2 et de Cosmy

La distribution des données de v_{corr} est aussi asymétrique pour les 3 sites (Figure IV-30). Les valeurs du site PM ont une plus grande variabilité par rapport au site FE2 et Co. Ceci illustre bien les différences constatées entre les sites.

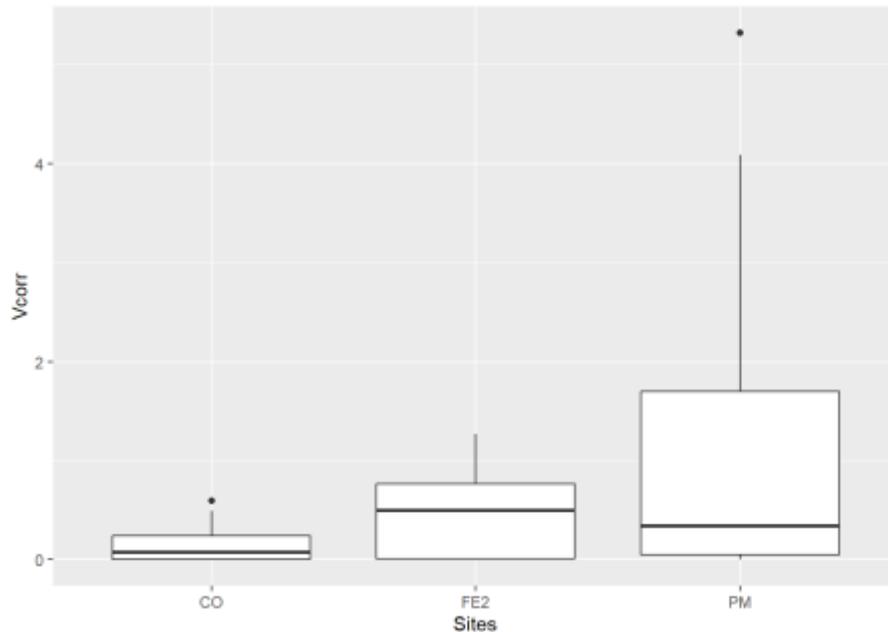


Figure IV-30 Distribution des données sous forme de boîte à moustache de la vitesse de corrosion v_{corr} en fonction des sites du Port du Marigot (PM), de Frégate Est 2 (FE2) et de Cosmy (Co) pour les 3 aciers (DC01, 304L et 316L) pris ensemble.

Ainsi, l'analyse en composante principale (ACP) (Figure IV-32) permet de regrouper les variables ayant des ressemblances et celles ayant des différences dans un plan en 2 dimensions pour l'étude.

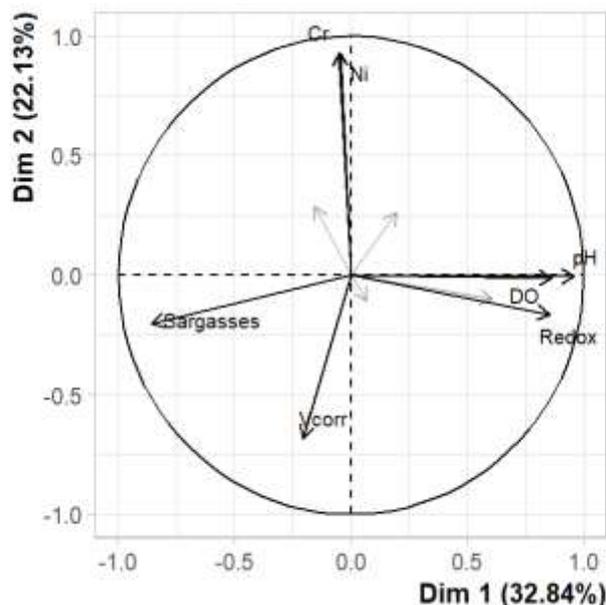


Figure IV-31 Analyse en composante principale (ACP) représentant les variables les mieux représentées dans le plan pH, DO, potentiel rédox (Redox), Sargasses, vitesse de corrosion (v_{corr}) et le pourcentage de chrome (Cr) et de nickel (Ni).

Les axes Dim 1 et Dim 2 permettent d'exprimer 54,98% des variations dans le jeu de données. Cela signifie que 54,98% de la variabilité totale entre les valeurs est représentée. C'est un pourcentage assez important, et le premier plan représente donc convenablement la variabilité contenue dans une grande part du jeu de données actif.

Le cercle montre la contribution de chaque variable pour chaque axe. En fonction de la direction de la flèche des variables e.g. Redox, pH,... dans le plan, il y est déduit si la corrélation est positive ou négative. La variable *sargasses* est négativement corrélée avec les variables pH, OD, Redox et une corrélation positive est trouvée entre pH et OD, pH et Redox. Il était attendu que la corrélation soit plus importante pour les variables v_{corr} , Cr et Ni (plus le pourcentage de Cr et Ni sont importants plus l'acier inoxydable est résistant à la corrosion).

Ces différentes méthodes statistiques ont permis de valider les corrélations entre les différentes variables en fonction de leur position par rapport aux axes du plan dans lequel elles sont représentées. Excepté pour v_{corr} , l'analyse statistique a permis de conforter les résultats obtenus en présence de radeaux de sargasses.

Chapitre V : Expérimentations en milieu semi contrôlé - Résultats complémentaires

L'étude des facteurs abiotiques et biotiques influençant la corrosion des aciers immergés au Port du Marigot, à Frégate Est 2 et dans la baie de Cosmy a fait l'objet des chapitres III et IV. Parmi les facteurs abiotiques, le pH, la concentration en oxygène dissous (OD) et le potentiel rédox ont été ceux les plus affectés par la présence de sargasses. Cela est plus marqué en présence d'algues en décomposition. Ces paramètres favorisent d'une part la dissolution du fer (faible pH), la formation de composés réducteurs comme la magnétite (diminution de l'OD, potentiel rédox bas) et d'autre part la croissance de bactéries impliquées dans la biocorrosion (faibles concentrations en oxygène dissous, disponibilité en sulfates). Pour les facteurs biotiques, différents genres bactériens impliqués dans la MIC ont été retrouvés comme *Alteromonas*, *Vibrio*, *Desulfovibrio* (Bermont-Bouis et al., 2007; Brock & Gustafson, 1976; Bryant et al., 1991; Wasmund et al., 2017) dans l'eau de mer, sur les sargasses et en surface des coupons d'acier 304L du Marigot.

Ce chapitre traite des résultats obtenus à partir d'expérimentations complémentaires menées en laboratoire dans des microcosmes en vue de proposer une explication pour les comportements observés en *in situ*. Les objectifs étaient :

- De confirmer l'influence du pH sur l'acier carbone en eau de mer synthétique ;
- De comprendre l'influence des communautés bactériennes de sargasses sur la dégradation de l'acier immergé en eau de mer ;
- D'évaluer le pouvoir corrosif de souches bactériennes d'intérêt isolées à partir de biofilms de surface.

V.1 Influence du pH

L'eau de mer est un milieu tamponné où le pH varie peu. Les variations, entre 7,6 et 8,3, sont généralement liées à la photosynthèse correspondant à la consommation du CO₂ par les organismes photosynthétiques (Bhandari et al., 2015). En présence de certains polluants comme le H₂S, le CO₂ ou en présence de sargasses, ces variations peuvent être plus importantes (Olguin-Maciél et al., 2022 ; Romaine 2014) et peuvent alors altérer les propriétés physiques d'un métal et notamment modifier sa résistance à la corrosion (Phull 2010).

V.1.1 Macrographies

Le choix s'est porté sur la réalisation de milieux à pH 6, 7 et 8 pour nos expérimentations en laboratoire. Les macrographies des coupons d'acier DC01 (Figure V-1) ont montré que, quel que soit le pH de la solution, des produits de corrosion sont présents mais les faciès diffèrent significativement.

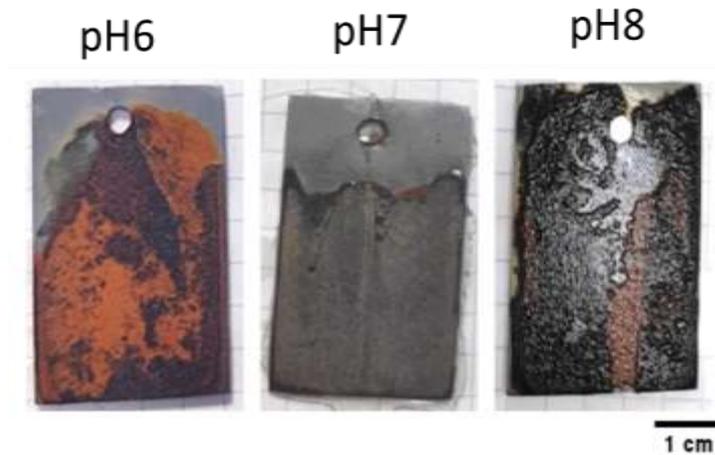


Figure V-1 Macrographies des coupons d'acier DC01 en eau de mer synthétique stérile aux pH 6, 7 et 8 après 15 jours d'immersion.

A pH 6, la couche de corrosion recouvre environ 80% de la surface de l'échantillon, elle est composée de produits de corrosion orangés (majoritaires) et noirs. A pH 7, on observe une zone irrégulière formée de produits de corrosion orangés et noirs au deux tiers bas du coupon. A pH 8, les produits de corrosion noirs sont très majoritaires ; la couche recouvre la quasi-totalité de la surface du coupon. Les produits de corrosion orangés pourraient correspondre à des oxydes et/ou oxyhydroxydes de fer tels que la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}_{(s)}$, la goëthite $\alpha\text{-FeOOH}_{(s)}$ (Pineau et al., 2008). Les produits noirs correspondraient plutôt à de la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$. Les différences de couleur observées seraient liées aux concentrations en OD plus importantes dans le microcosme à pH=6, à la réduction de la lépidocrocite (Chivot, 2004) et/ou à la présence d'une contamination ou/et la diminution de OD qui permettrait la formation de magnétite (Mercier-Bion et al., 2016). La nature de ces produits n'a malheureusement pas pu être confirmée.

V.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les coupons ont été analysés par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure V-2) et par polarisation linéaire (Figure V-3) afin de caractériser la cinétique de corrosion des aciers carbone immergés.

De 0 et 15 jours, les pH 6 et 7, les systèmes correspondent à un circuit avec une constante de temps (une boucle capacitive). Alors que pour le pH 8, le système est représenté par un circuit avec une constante de temps à 0 jours puis par une diffusion à 15 jours. Dans le Tableau V-1, à 0 jour la valeur de la résistance de transfert de charges est la plus grande à pH =7. Celle-ci diminue aussi bien en milieu acide à pH=6 qu'en milieu basique pH=8 traduisant une dissolution plus importante du métal dans le milieu.

A 15 jours, les valeurs de la résistance de transfert de charges sont plus petites d'un facteur 2,5 par rapport aux 2 autres pH acide et neutre. Le milieu acide semble donc avoir après 15 jours d'immersion un impact plus important sur la dissolution du métal. Toutefois, la comparaison des valeurs obtenues de R_{tc} à 0 jour et à 15 jours indique que l'interface est plus résistive après 15 jours d'immersion pour ces pH ; cela est probablement lié à la formation de produits de corrosion à la surface du métal qui ralentissent l'approvisionnement en espèces oxydantes jusqu'à la surface métallique. Il semble que les couches formées soient plus compactes (ou moins fissurées) en milieu acide et neutre au regard des valeurs de R_{tc} . Tandis que pour le pH 8, à 15 jours, un changement est observé avec une augmentation de la résistance à l'électrolyte R_e qui peut être attribué à la couche de produits de corrosion recouvrant la surface du coupon (Figure V-1) ayant un caractère diffusif. Cependant, cette couche est peu compacte et peu adhérente car le coefficient de diffusion est de 0,7. Elle serait peu protectrice.

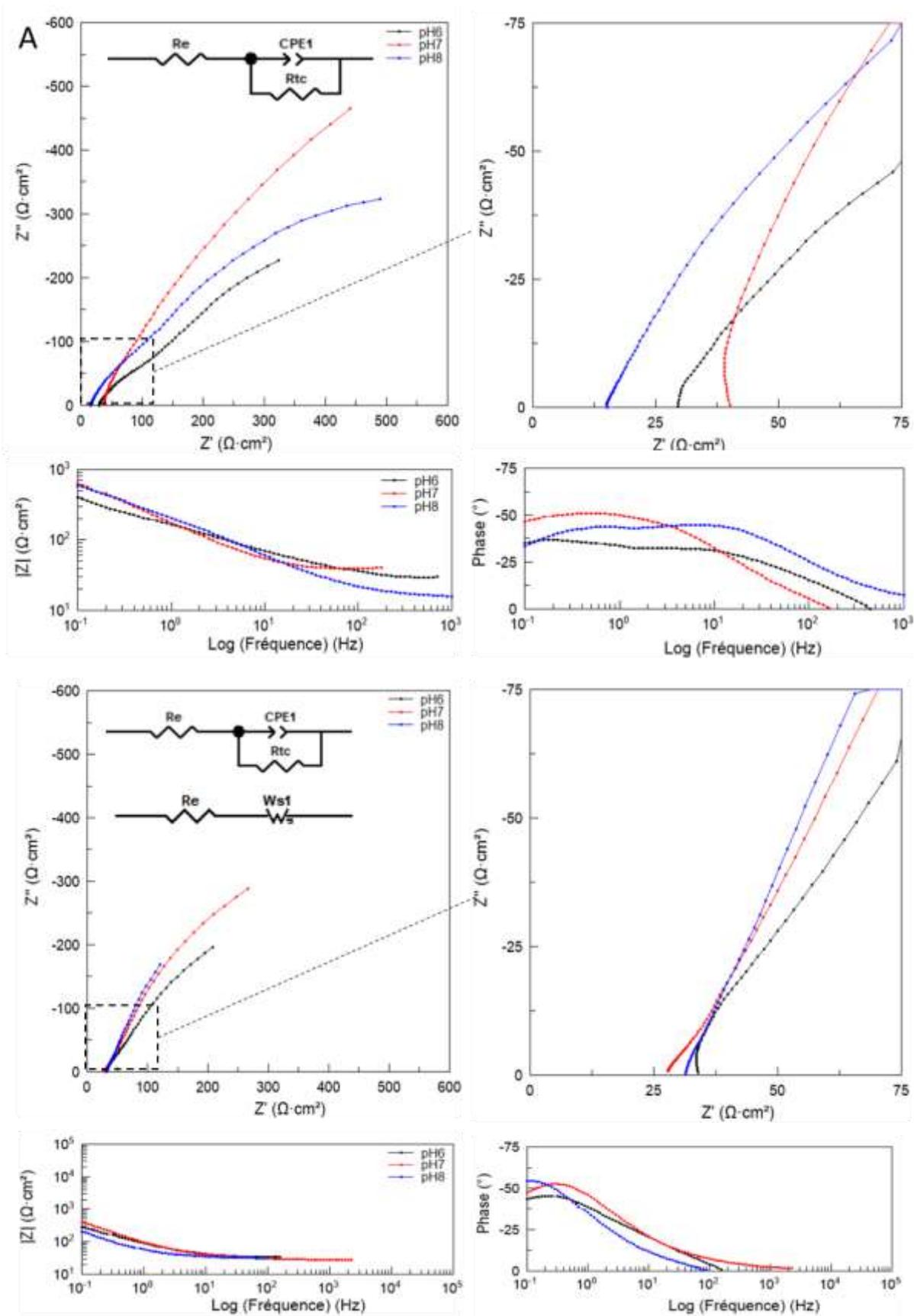


Figure V-2 Diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour l'acier DC01 à 0 (A) et 15 jours (B) immergés dans de l'eau de mer stérile à pH 6, à pH 7 et pH 8.

Tableau V-1 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le DC01 à pH 6, 7 et 8.

Temps (jours)	pH	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_1	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	6	25,0± 6.10 ⁻¹	2,6.10 ⁻³ ± 9.10 ⁻⁵	0,5± 10 ⁻²	1279± 2.10 ²
	7	34,9± 4.10 ⁻¹	1,7.10 ⁻³ ± 3.10 ⁻⁵	0,7± 6.10 ⁻³	1884± 10 ²
	8	15,1± 7.10 ⁻²	1,4.10 ⁻³ ± 6.10 ⁻⁵	0,7± 6.10 ⁻²	1013± 2.10 ²
15	6	30,7± 2.10 ⁻¹	4,5.10 ⁻³ ± 4.10 ⁻⁵	0,6± 4.10 ⁻³	1672± 2.10 ²
	7	27,8± 1.10 ⁻¹	3,5.10 ⁻³ ± 4.10 ⁻⁵	0,7± 4.10 ⁻³	3458± 6.10 ²
Temps (jours)	pH	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_w (Ω)	n_2	W-T (s)
15	8	31,0± 1.10 ⁻¹	836± 3	0,7± 2.10 ⁻³	26,4± 13

V.1.3 Polarisation linéaire

Sur la Figure V-3, les branches cathodiques sont quasi-superposées montrant ainsi la réaction de réduction se produisant à l'interface est identique quel que soit la valeur du pH et le temps d'immersion. Concernant les branches anodiques, elles sont plus accidentées, elles présentent toutes une accélération au voisinage de -750mV (Tableau V-2). Cette accélération semble plus prononcée pour les pH 7 et 8 comme le traduisent les valeurs de β_a notamment à 15 jours d'immersion. Néanmoins, il y a une augmentation de i_{corr} de 0 à 15 jours pour les 3 conditions d'un facteur 10.

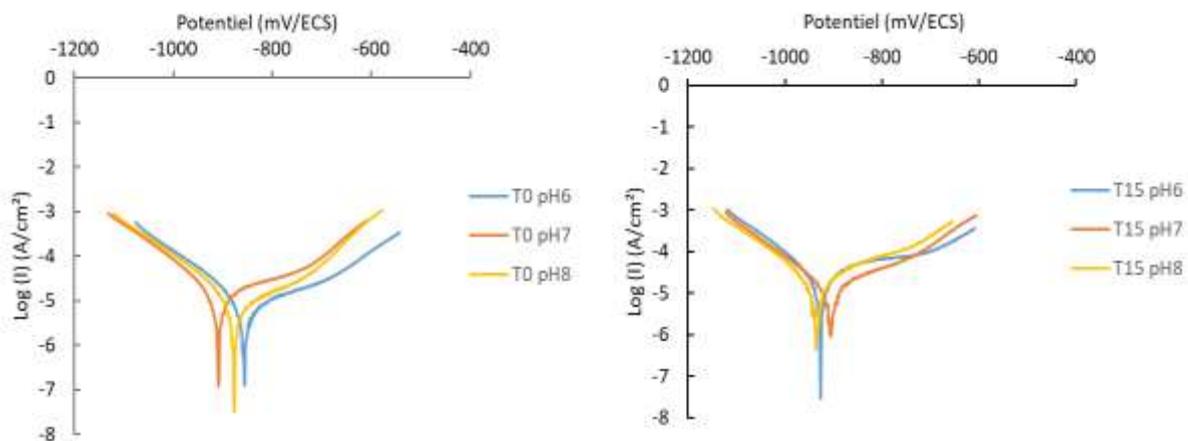


Figure V-3 Courbes de polarisation des coupons d'acier DC01 pour application de la méthode Tafel pour les conditions pH 6, pH 7 et pH 8 en eau de mer synthétique.

Tableau V-2 Valeurs moyennes obtenues avec la méthode de Tafel pour le DC01. *une seule valeur.

Temps (jours)	pH	$E_{\text{corr}}(i=0)$ (mV/ECS)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (mA/cm^2)	β_a (mV)	β_c (mV)	Vitesse de corrosion (mm/an)
0	6	-861 ± 4	3345 ± 64	$3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5 \cdot 10^{-4}$	77,5 ± 29	-54,0 ± 14	$0,04 \pm 6 \cdot 10^{-3}$
15		-931 ± 4	1061 ± 97	10^{-2} $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	76,4 ± 29	-54,0 ± 15	$0,1 \pm 5 \cdot 10^{-2}$
0	7	-906 ± 4	1860 ± 28	$6,9 \cdot 10^{-3}$ $\pm 7 \cdot 10^{-4}$	102 ± 13	-69 ± 10	$0,1 \pm 8 \cdot 10^{-3}$
15*		-906	1760	10^{-2}	195,7	-112,1	0,1
0*	8	-874	2890	$3,8 \cdot 10^{-3}$	81,6	-57	0,04
15*		-935	1480	$1,4 \cdot 10^{-2}$	227	-108	0,2

Cela conforte le fait que le régime de corrosion en milieu acide diffère de celui aux deux autres pH. Toutefois, la branche anodique étant accidentée, il est impossible de tracer avec rigueur la droite de Tafel anodique et les valeurs du tableau de R_p doivent être prises avec précaution ; elles sont donc difficilement exploitables.

V.2 Influence des sargasses et de leur communauté bactérienne sur la dégradation des aciers

En plus, des paramètres physico-chimiques, les paramètres biotiques jouent un rôle dans la corrosion du métal dans un milieu actif comme l'eau de mer. Dans le chapitre III, l'influence des sargasses sur la colonisation et la composition du biofilm a été mise en évidence. Les sargasses abritent une grande diversité bactérienne (Hervé et al. 2021 ; Michotey et al. 2020 ; Theirlynck et al. 2023) dont des genres intégrant des bactéries sulfato-réductrices et des bactéries ferri-réductrices impliquées dans la corrosion des aciers. Pour différencier le rôle des communautés microbiennes présentes dans l'eau de mer de celui de l'eau de mer en présence de sargasses, plusieurs expérimentations ont été menées dans différentes conditions :

- En condition stérile "S" (eau de mer autoclavée),
- En condition non stérile dite Laboratoire "NS" (eau de mer filtré à 20 µm),
- En condition dite Sargasses "Sarg" (eau de mer + 200g de sargasses fraîches),
- En condition dite "terrain" (eau de mer prélevée directement sur les sites).

Les expériences ont été menées pour les sites du Port du Marigot et de Cosmy. En laboratoire, deux coupons d'aciers DC01 et de 316L ont été immergés en microcosme et, dans le même temps, un cadre avec ces mêmes aciers a été disposé sur chacun des deux sites. Les contrôles de la température, du pH et de la concentration en oxygène dissous ont été effectués à 0, 15 et 30 jours. En laboratoire, l'oxygénation des microcosmes était assurée par un bullage faible. La durée de l'expérimentation était de 30 jours. Un changement d'eau a été opéré à 15 jours et la moitié des sargasses du microcosme a été remplacée par de nouvelles sargasses prélevées sur site le jour même. Le suivi des paramètres physico-chimiques sera présenté puis la spectroscopie d'impédance pour chaque condition et types d'aciers.

V.2.1 Les paramètres physico-chimiques

Ces expérimentations ont été réalisées dans le but de reproduire les conditions sur les sites du Port du Marigot (PM) et de Cosmy (Co) en laboratoire en présence et absence de sargasses. Pour chaque condition, la température, le pH et la DO ont été mesurés à 0, 15 et 30 jours.

V.2.1.1 Température et pH

La température en laboratoire et celle du terrain (PM) étaient différentes (Figure V-4A) ; le laboratoire, étant climatisé à 25°C, la température n'était soumise qu'à peu de variations tandis

que, sur site, l'amplitude de variation est de 3 degrés environ sur la période de mesures (26-29°C). Pendant toute la durée d'expérimentation, le pH était quasi-constant sur le terrain (de 6,5) et dans les différentes expérimentations menées au laboratoire (de 7,5), à l'exception de la condition Sarg pour l'acier DC01, où on a relevé une diminution du pH qui est inférieur à 6 à 30 jours (Figure V-4B).

Les températures à Co semblent peu variées et sont calées sur une moyenne de 28°C (Figure V-5A). Les valeurs de pH *in vitro* sont proches de celles enregistrées sur site autour d'une moyenne de 7,5 (Figure V-5). Les variations observées sont probablement liées à l'influence de paramètres climatiques tels que le vent et l'ensoleillement et/ou liées à l'hydrodynamisme des sites (paramètres qui n'ont pas été reproduits en laboratoire).

La baisse du pH entre 15 et 30 pour le microcosme avec le DC01 + Sarg pourrait être induite par l'augmentation de l'activité bactérienne lors de la dégradation de la matière organique incluant les sargasses.

Cette dégradation aurait provoqué une hausse de la concentration en acides biogéniques (acide sulfurique, acide acétique) via les métabolismes des communautés bactériennes présentes (bactéries sulfato-réductrices, bactéries produisant des acides) mais aussi via un relargage de CO₂ qui accentuerait cette acidification du milieu. Ce phénomène a déjà été mis en évidence lors de la dégradation de sargasses en milieu marin (Louime et al., 2017; Olguin-Maciel et al., 2022)

Cette hypothèse pourra être validée notamment si les variations d'oxygène dissous suivent la même tendance.

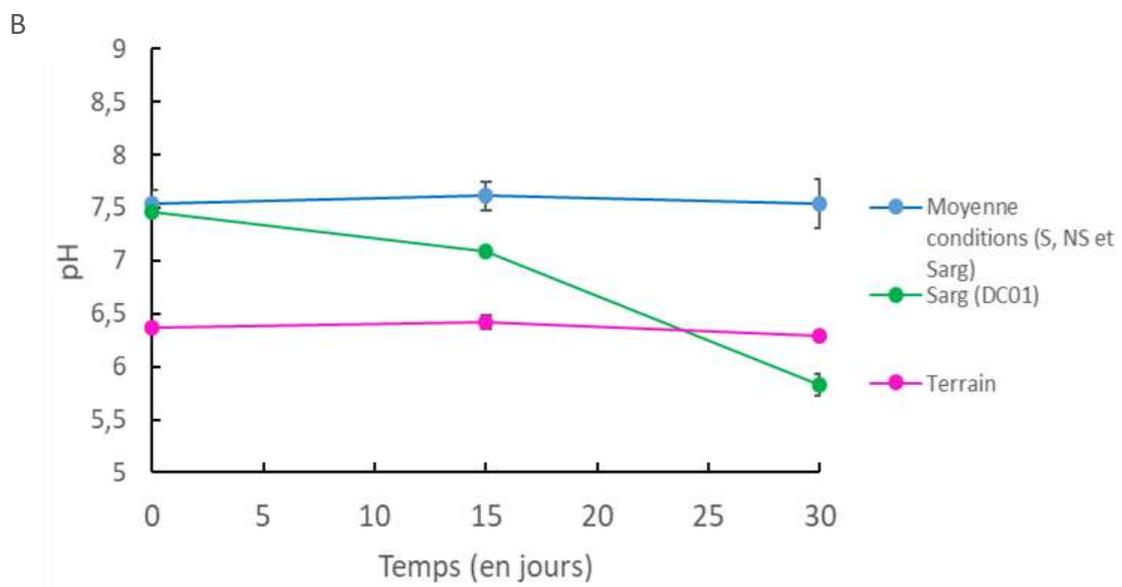
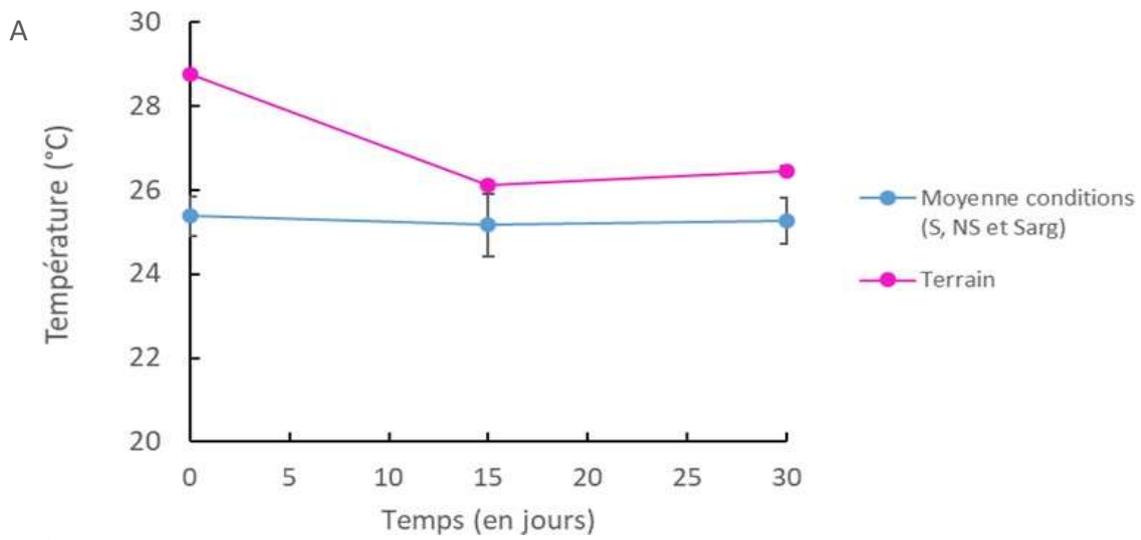


Figure V-4 Température (A) et pH (B) mesurées pour les différentes conditions : stérile (S), labo filtrée (NS), labo + sargasses (Sarg) et sur site (terrain) pour le Port du Marigot.

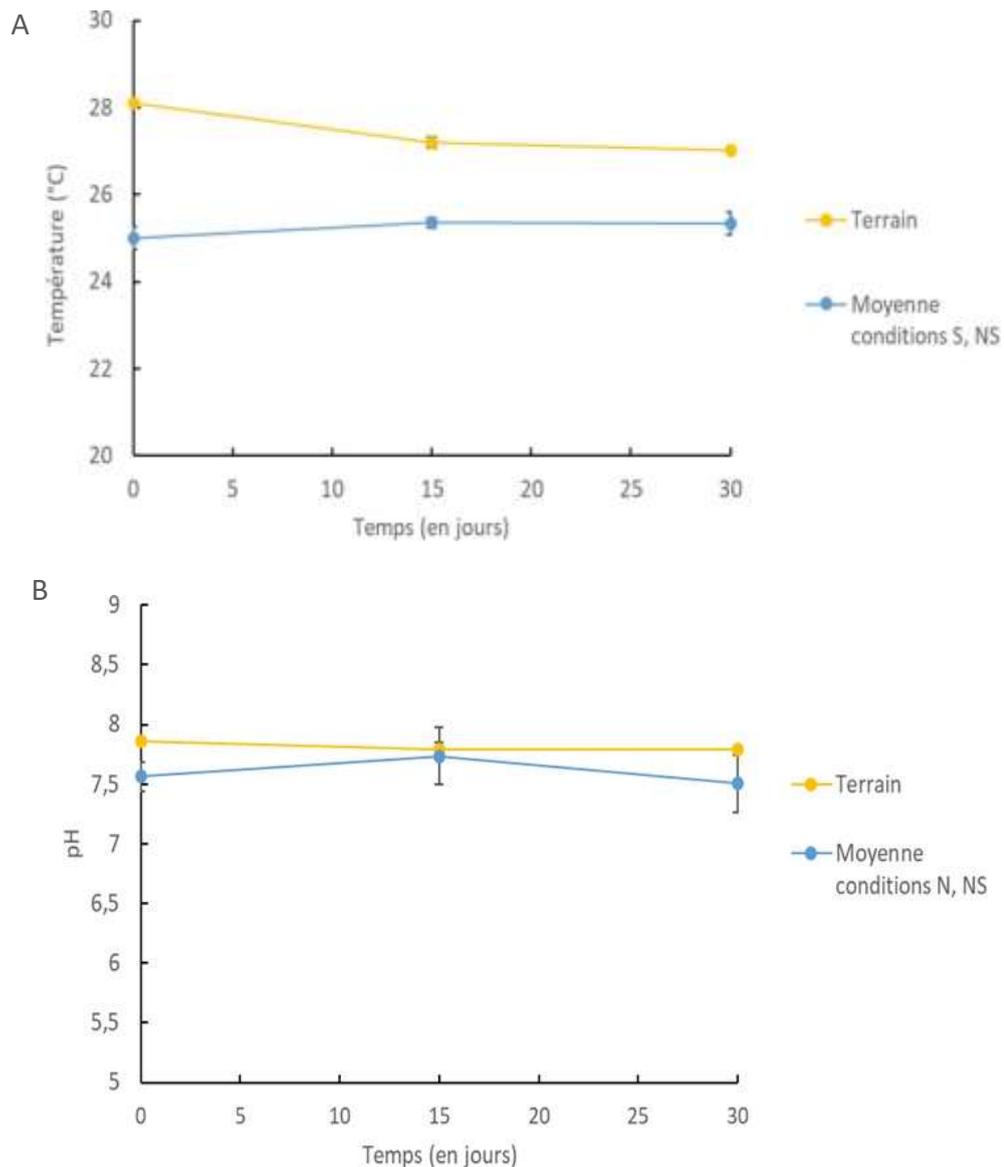


Figure V-5 Température (A) et pH (B) mesurées pour les différentes conditions : stérile (S), labo filtrée (NS), labo + sargasses (Sarg) et sur site (terrain) à Cosmy.

V.2.1.2 Oxygène dissous

Les concentrations en oxygène dissous (DO) mesurées pour PM et Co sont présentées sur les Figure V-6 et Figure V-7. Les concentrations mesurées dans les réacteurs en laboratoire sont généralement plus élevées que celles relevées sur les deux sites; les réacteurs en laboratoire sont, en effet, continuellement oxygénés tandis que, sur site, l’oxygénation dépend des paramètres liés à la ligne d’eau où se produisent les échanges gazeux (phénomène de houle, activités biologiques, température) (Phull 2010 ; Vaquer-Sunyer et Duarte 2008). Le profil de variation de la OD pour les conditions S et NS suit un même schéma pour l’acier DC01 (une augmentation à 15 jours puis une diminution à 30 jours); ce qui tend à montrer que cette

variation n'est pas liée à la présence de micro-organismes mais plutôt à une évolution chimique du milieu. Cependant, il existe une différence significative entre les valeurs de OD pour les conditions S et NS qui s'explique probablement par la demande plus importante en oxygène liée à la biodégradation des sargasses traduisant une activité bactérienne élevée (Robledo et al., 2021).

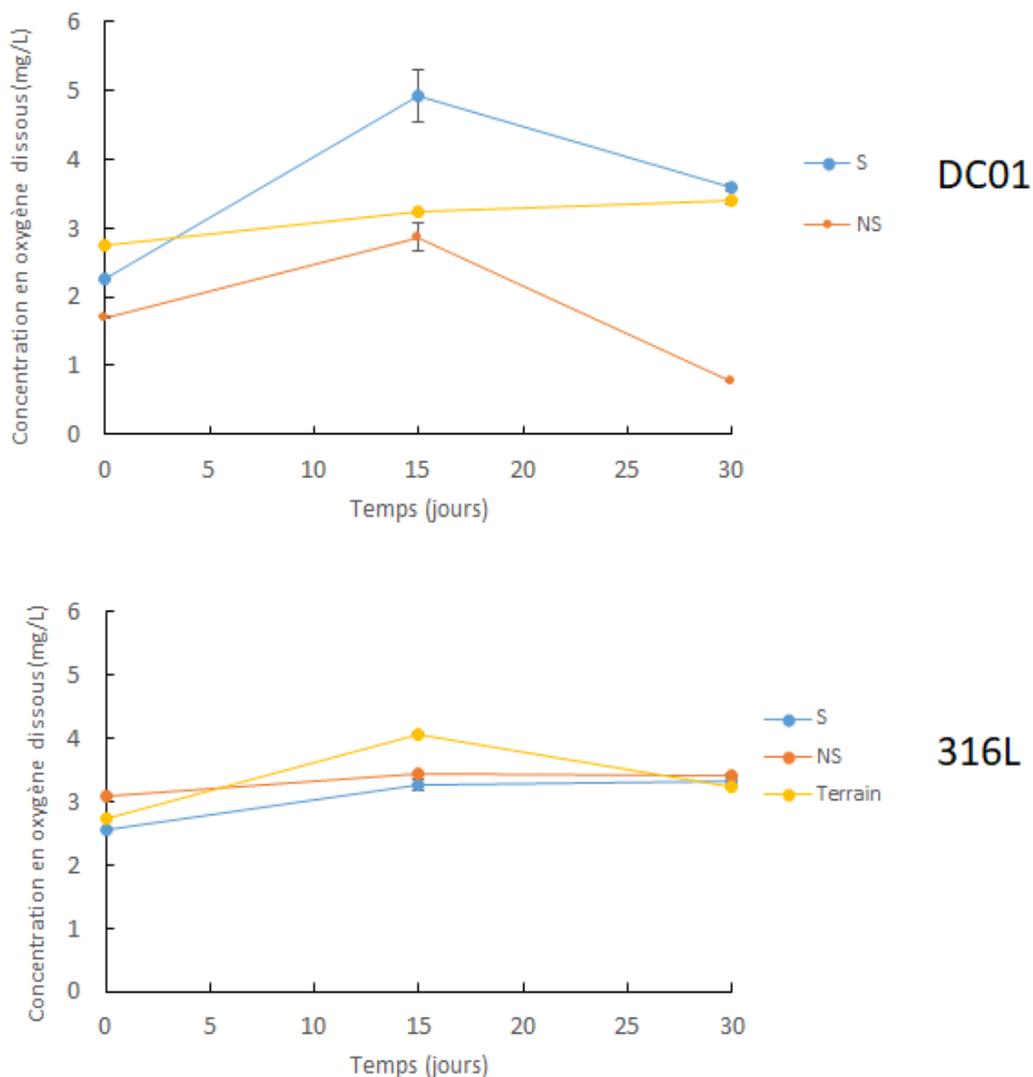


Figure V-6 Concentration en oxygène dissous mesurées pour le DC01 et le 316L en laboratoire et sur le terrain pour le site du Port du Marigot.

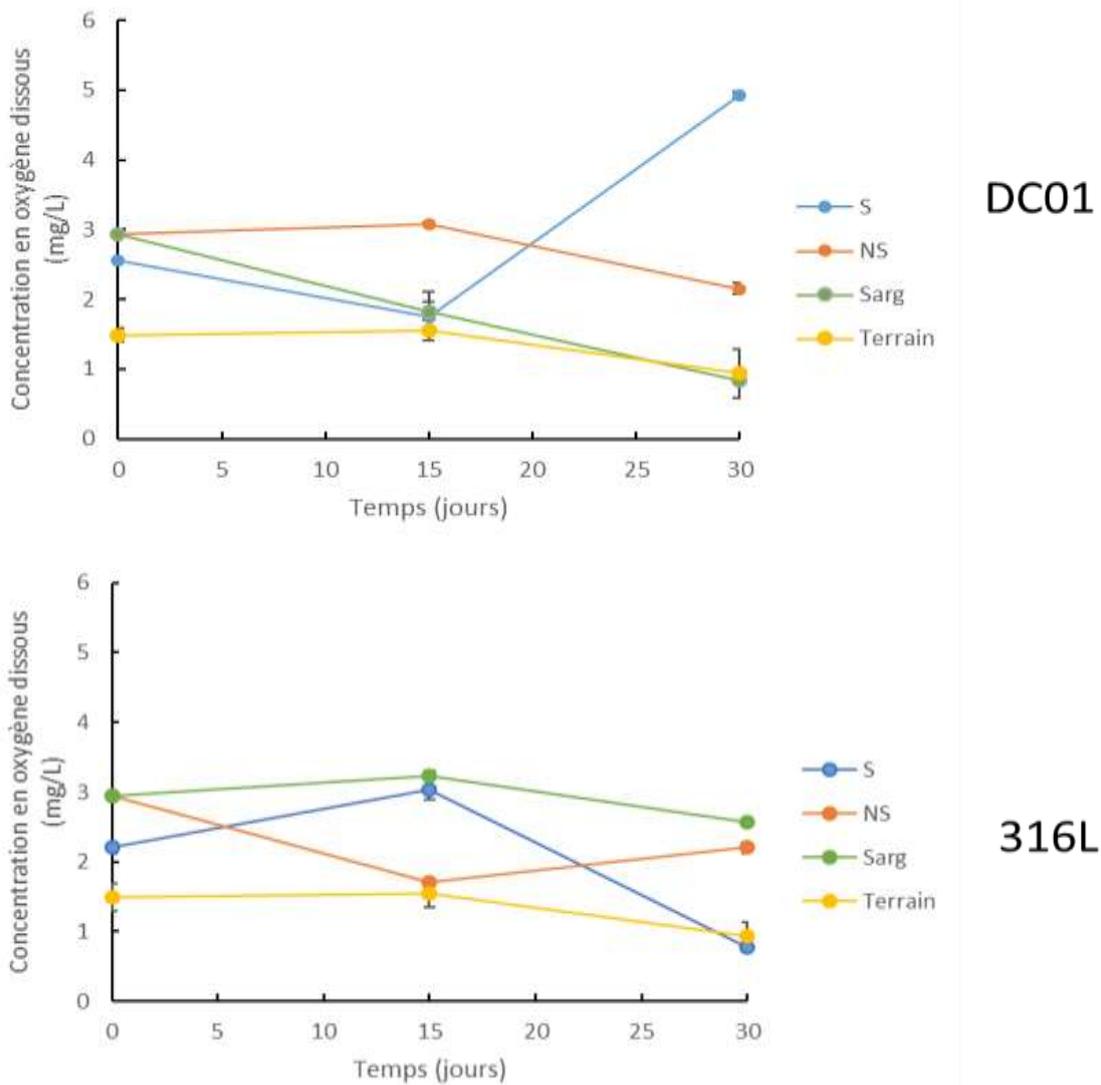


Figure V-7 Concentration en oxygène dissous mesurées pour le DC01 et le 316L en laboratoire et sur le terrain pour le site de Cosmy.

L'abaissement du pH, les variations de OD observés dans les microcosmes sont des paramètres qui peuvent influencer fortement la corrosion des aciers (en l'occurrence l'acier DC01). La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour essayer de mettre en évidence le rôle de ces paramètres.

V.2.2 La spectroscopie d'impédance

V.2.2.1 Comportement de l'acier carbone DC01

- Port du Marigot

Les résultats sont présentés avec des diagrammes de Nyquist et de Bode pour PM (Figure V-8).

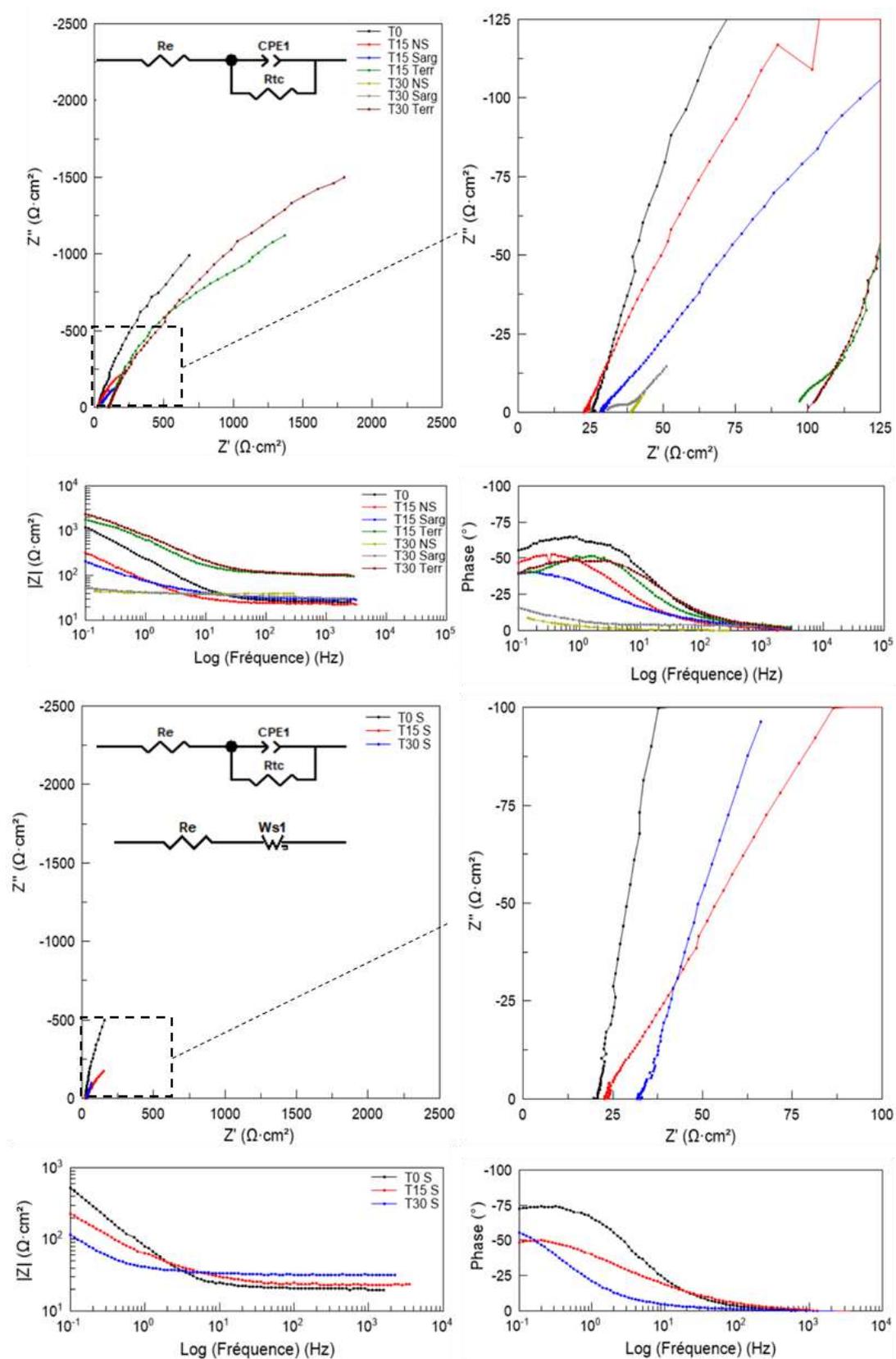


Figure V-8 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), sargasses (Sarg), terrain (Terr), stérile (S) au Port du Marigot.

Sur les diagrammes de Nyquist, une demi-boucle capacitive est observable excepté :

- Pour la courbe correspondant à la condition Sarg pour 30 jours d'immersion où 2 phénomènes semblent bien séparés en fréquences. On observe une demi boucle capacitive à hautes fréquences suivi d'une droite orientée à 45° traduisant l'installation d'un régime de diffusion à basses fréquences.
- Pour les courbes représentatives des conditions S à 30 jours et NS à 15 et 30 jours où seul le phénomène de diffusion caractérisé par une droite à 45° est présent pour la quasi-intégralité de la gamme de fréquences étudiées.

Les circuits ECP utilisés pour modéliser les phénomènes de surface sont reproduits en Figure V-8. A 30 jours pour Sarg et NS, il est constaté que le module Z est quasi-constant pour la gamme de fréquences étudiée ; ce qui confirmerait l'installation d'un régime de diffusion pour ces 2 conditions. Pour les autres conditions, les diagrammes de Bode confirment bien la présence d'une seule constante de temps (A). Pour Sarg à 30 jours, le modèle comprend 2 modules : un ECP et une diffusion de Warburg W (B) et pour Sarg (15 jours), NS (15 jours), NS et S (30 jours), le modèle se limite au seul module rendant compte de la diffusion de Warburg W (C). Pour toutes les autres conditions, le circuit se limite à un ECP (modèle de Randles). On peut remarquer que la résistance à l'électrolyte R_e est du même ordre de grandeur pour les expérimentations réalisées en laboratoire mais 3 à 4 fois plus petites que celles relevées sur le terrain (Tableau V-3). Cela pourrait être lié à l'état des coupons, notamment la présence de produits de corrosion organisée en couches comme constaté sur le terrain. Les valeurs relatives aux conditions Terr sont proches à 15 jours et à 30 jours, le système évolue peu; la corrosion est donc pilotée par le même mécanisme. Contrairement aux conditions en laboratoire où il est observé une évolution des systèmes soit vers un circuit avec un élément de diffusion (conditions S et NS) ou soit vers un circuit avec un élément de diffusion et une constante de temps (condition Sarg). Les valeurs les plus faibles de R_D ont été obtenues pour la condition NS (25,5 Ω) à 30 jours comparée à Sarg (86,4 Ω) et S (490 Ω).

Par conséquent, la corrosion serait pilotée par un régime de diffusion des espèces (ici O_2) à travers la couche constituée des produits de corrosion. On peut aussi en conclure que la présence de la poignée de sargasses (condition Sarg) et qu'un milieu non stérile (condition NS) semblent influencer le phénomène de corrosion. De plus, les états de décomposition des algues en laboratoire étaient moins avancés que ceux pouvant être observés sur le terrain (pas de détachements des aérocytes, sargasses entières non molles).

Il n'y a pas eu dégagement de H₂S car aucune odeur d'œuf pourri n'a été relevée. Donc, en absence de communautés bactériennes et de sargasses, l'acier se dégraderait moins vite.

Tableau V-3 Valeurs des paramètres du circuit ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS), sargasse (Sarg) et terrain (Terr) pour le site du Port du Marigot.

Conditions	Temps (jours)	Re (Ω.cm ²)	R _D (Ω)	n1	τ _D (s)	Q _{dc}	n2	R _{tc} (Ω.cm ²)
S	0	20,4 ±6.10 ⁻²				2,8.10 ⁻³ ±2.10 ⁻⁵	0,9 ±3.10 ⁻³	1,4.10 ⁴ ±5.10 ³
	15	21,1 ±9.10 ⁻²				4,8.10 ³ ±10 ⁻⁴	0,7 ±6.10 ⁻³	882 ±170
	30	32,4 ±6.10 ⁻²	490 ±8	0,8 ±2.10 ⁻³	12,6± 2,59.10 ⁻¹			
NS	0	25,4± 8.10 ⁻²				1,0.10 ⁻³ ±5.10 ⁻⁶	0,8 ±2.10 ⁻³	4122 ±130
	15	22,1± 2.10 ⁻¹	429± 10 ¹	0,6 ±5.10 ⁻³	3,2 ±0,1			
	30	38,9 ±2.10 ⁻²	25,5± 1	0,6 ±4.10 ⁻³	7,9 ±0,4			
Sarg	15	28,3± 6.10 ⁻²	873± 2.10 ²	0,5± 1,37.10 ⁻³	30,2± 17,3			
	30	29,6± 10 ⁻¹	86,4± 2.10 ¹	0,6± 6,83.10 ⁻³	24,9± 8,33	5,5.10 ⁻³ ± 4.10 ⁻⁴	0,5± 2.10 ⁻²	9,5± 4.10 ⁻¹
Terr	15	101± 7.10 ⁻¹				4,4.10 ⁻⁴ ± 6,9.10 ⁻⁶	0,7± 5,36.10 ⁻³	3194± 110
	30	99,7± 6.10 ⁻¹				3,8.10 ⁻⁴ ± 4,1.10 ⁻⁶	0,7± 4.10 ⁻³	5245± 160

- **Cosmy**

Les diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier DC01 (Figure V-9) présentent une seule demi-boucle capacitive ; ce qui est confirmé par l'analyse des diagrammes de Bode ne faisant état que d'une seule constante de temps. Les diagrammes de Bode montrent clairement la présence de deux types de courbes, celle correspondant à 0 jour et celles pour les autres temps d'exposition. Le module de Z à 0 jour est plus important à basses fréquences et le déphasage

est également plus important aux moyennes et hautes fréquences. Pour les autres temps, on remarque une même évolution avec des courbes quasiment superposées.

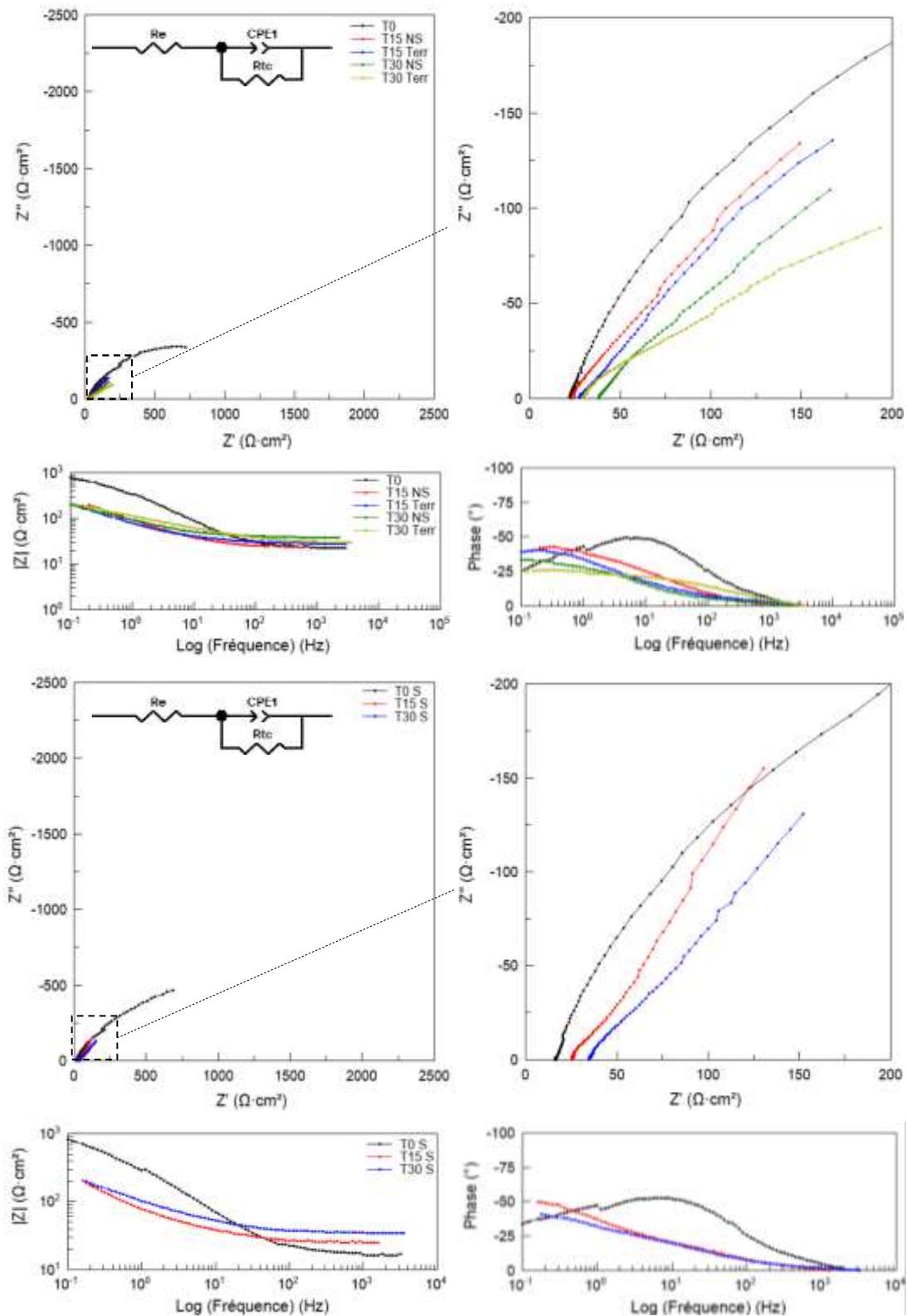


Figure V-9 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), terrain (Terr), stérile (S) à Cosmy.

Le circuit associé aux systèmes étudiés est un circuit simple ECP dont les valeurs des paramètres R_e , Q_{dc} , n et R_{tc} sont regroupées dans le Tableau V-4. On constate une diminution de R_{tc} pour les conditions stérile S et terrain Terr - cela indiquerait une accélération de la corrosion du métal au cours du temps (Tang et al. 2015) - et une faible évolution anarchique de R_{tc} pour la condition NS. La résistance de l'électrolyte R_e présente des valeurs similaires quelles que soient les conditions en laboratoire et sur le terrain. Les valeurs de R_{tc} pour les conditions S et NS sont proches, il est donc difficile de conclure sur le rôle des micro-organismes sur la corrosion de l'acier DC01. Néanmoins, plusieurs critiques peuvent être faites, à ce stade, notamment sur nos dispositifs rendant difficile, d'une part, les comparaisons *in situ* et en laboratoire.

D'autre part, les comparaisons entre expérimentations en laboratoire :

- L'eau de mer autoclavée (condition S) semble avoir subi une contamination pour Cosmy comme l'a révélée à 30 jours, la présence de microorganismes filamenteux.
- L'utilisation d'un bullage continu conduit probablement à la saturation de l'oxygène dissous dans l'eau ; la concentration en oxygène dissous dans l'eau sur le terrain varie continuellement; or, l'oxygène dissous est aussi un facteur qui influence la corrosion (Hedrich et al., 2011; James & Hattingh, 2015; Melchers, 2004).
- Les valeurs obtenues suite à la modélisation du système via les circuits électriques apparaissent parfois aberrantes et donc inexploitables; cela traduit la difficulté à modéliser un système au regard de sa complexité et de choisir *in fine* le modèle le plus représentatif.

Tableau V-4 Valeurs des paramètres du circuits ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS) et terrain (Terr) pour le site de Cosmy.

Conditions	Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
S	0	21,0 $\pm 1,61.1^{-1}$	$8,20.10^{-4}$ $\pm 1,43.10^{-5}$	0,72 $\pm 4,51.10^{-3}$	1163 $\pm 3,26.10^1$
	15	24,1 $\pm 1,14.1^{-1}$	$5,61.10^{-3}$ $\pm 1,79.10^{-4}$	0,56 $\pm 7,77.10^{-3}$	1031 $\pm 4,37.10^2$
	30	33,8 $\pm 8,49.1^{-2}$	$3,92.10^{-3}$ $\pm 7,58.10^{-5}$	0,57 $\pm 4,73.10^{-3}$	413 $\pm 3,09.0^1$
NS	0	21,1 $\pm 1,71.10^{-1}$	$6,95.10^{-4}$ $\pm 1,02.10^{-5}$	0,71 $\pm 3,73.10^{-3}$	995 $\pm 1,80.10^1$
	15	21,8 $\pm 9,79.1^{-2}$	$4,39.10^{-3}$ $\pm 4,11.10^{-5}$	0,58 $\pm 3,09.10^{-3}$	1452 $\pm 1,34.10^2$
	30	36,8 $\pm 1,40.1^{-1}$	$6,01.10^{-3}$ $\pm 7,01.10^{-5}$	0,52 $\pm 4,28.10^{-3}$	834 $\pm 6,26.0^1$
Terr	15	27,0 $\pm 6,78.10^{-2}$	$6,42.10^{-3}$ $\pm 4,25.10^{-5}$	0,53 $\pm 2,42.1^{-3}$	5998 $\pm 1,93.10^3$
	30	26,2 $\pm 2,23.1^{-1}$	$4,47.10^{-3}$ $\pm 8,25.10^{-5}$	0,42 $\pm 4,89.1^{-3}$	563 $\pm 3,40.0^1$

V.2.3 Comportement de l'acier inoxydable 316L

Des coupons d'acier 316L ont été immergés dans les mêmes conditions que le DC01 pour les sites du Port du Marigot (PM) et de Cosmy (Co).

- **Port du Marigot**

Sur les diagrammes de Bode, différents comportements sont observables en fonction des conditions (Figure V-10). Les valeurs des paramètres des circuits équivalents sont données dans les Tableau V-5 et Tableau V-6. Globalement, les valeurs de R_e diminuent pour la condition S et augmentent pour la condition NS. Pour les conditions NS (0 et 30 jours), S (0 à 30 jours), Sarg (15 jours) et Terr (15 jours), le système a été modélisé par un circuit avec une diffusion de Warburg. Cependant, les coefficients obtenus (proche de 1) traduiraient que la droite modélisant

la diffusion n'est pas à 45° mais aussi que le système aurait un comportement capacitif. Or en utilisant un circuit avec une constante ou deux constantes de temps (NS : 15 jours, Sarg : 30 jours et Terr :30 jours), les coefficients supérieurs à 1 et des écarts-types élevés indiquaient que ces circuits n'étaient pas adaptés.

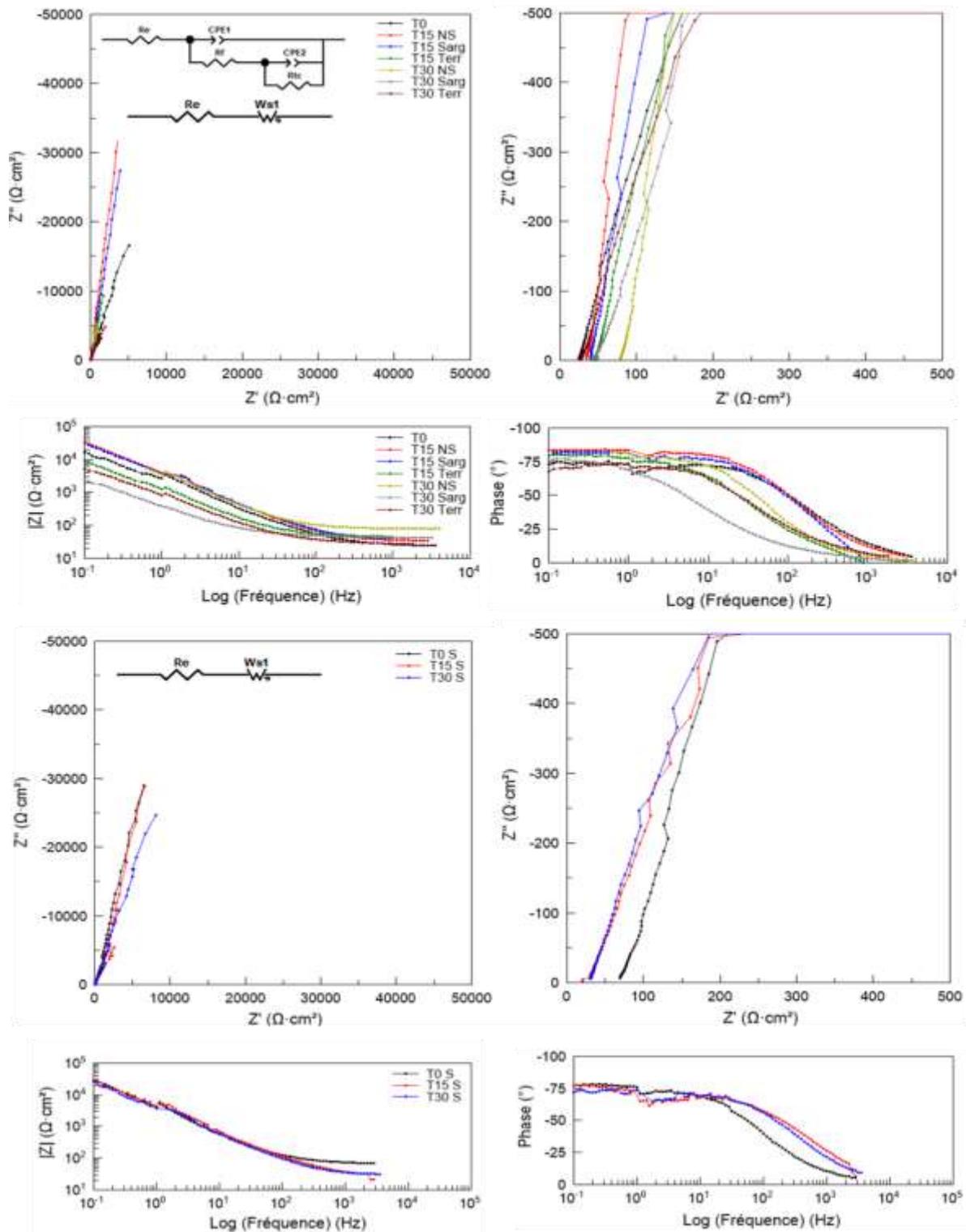


Figure V-10 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), sargasses (Sarg), terrain (Terr), stérile (S) au Port du Marigot.

Ainsi, les valeurs de résistance R_D qui correspondraient à la résistance du biofilm sont nettement plus faibles pour le terrain (condition Terr) qu'en laboratoire (conditions S, NS, Sarg) pour tous modèles confondus. Alors, le métal se corroderait plus vite sur le terrain qu'en laboratoire.

Tableau V-5 Valeurs des paramètres du circuit en présence d'un élément de diffusion pour les conditions stérile (S), non stérile (NS), sargasse (Sarg) et terrain (Terr) au Port du Marigot.

Conditions	Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_D (Ω)	n	τ_D (s)
S	0	41,7 ± 1	$3,3.10^5$ $\pm 2.10^5$	0,8 $\pm 3.10^{-3}$	32,2 ± 23
	15	27,3 ± 1	$2,8.10^5$ $\pm 10^5$	0,8 $\pm 5.10^{-3}$	23,2 ± 11
	30	29,1 ± 1	$2,7.10^5$ $\pm 2.10^5$	0,8 $\pm 4.10^{-3}$	28,2 $\pm 2.10^1$
NS	0	23,1 ± 40	$7,3.10^4$ $\pm 2.10^3$	0,9 $\pm 7.10^{-3}$	7,0 $\pm 2.10^{-1}$
	30	78,3 ± 1	$2,6.10^4$ $\pm 5.10^2$	0,9 $\pm 5.10^{-3}$	1,49 $\pm 2.10^{-2}$
Sarg	15	39,8 ± 1	$2,81.10^5$ $\pm 6.10^3$	0,9 $\pm 4.10^{-3}$	17,5 $\pm 4.10^{-1}$
Terrain	15	39,4 ± 1	$1,57.10^4$ $\pm 5.10^2$	0,8 $\pm 5.10^{-3}$	4,3 $\pm 1.10^{-1}$

Tableau V-6 Valeurs des paramètres du circuit ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS), sargasse (Sarg) et terrain (Terr) au Port du Marigot.

	Temps (jours)	R_e ($\Omega.m^2$)	Q_f ($\mu F/m^2$)	n_1	R_f ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm$)
NS	15	$35,9 \pm 0,4$	$4,2.10^{-5} \pm 10^{-6}$	$0,9 \pm 8,0.10^{-3}$	$9,1.10^4 \pm 6.10^4$	$4,6.10^{-5} \pm 4.10^{-8}$	$0,9 \pm 10^{-3}$	$3,6.10^6 \pm 10^6$
Sarg	30	$42,7 \pm 0,3$	$2,7.10^{-4} \pm 10^{-4}$	$0,86 \pm 7.10^{-2}$	$4,5.10^1 \pm 2.10^1$	$2,89.10^{-4} \pm 1,31.10^{-4}$	$0,9 \pm 4.10^{-2}$	$7,5.10^4 \pm 3.10^4$
Terr	30	$27,5 \pm 0,6$	$1,3.10^{-4} \pm 2.10^{-5}$	$1,00 \pm 2.10^{-1}$	$1,0.10^1 \pm 3.10^0$	$2,4.10^{-4} \pm 2.10^{-5}$	$0,8 \pm 2.10^{-2}$	$4,0.10^4 \pm 6.10^3$

• **Cosmy**

Sur les diagrammes de Bode (Figure V-11), les courbes présentent une constante de temps. Il y a deux comportements distincts :

- Pour les conditions NS et Terr de 0 à 30 jours : une demi-boucle capacitive en Nyquist est présente justifiant l'utilisation d'un circuit composé d'un ECP ;
- Pour la condition S : les courbes se rapprochent d'une droite à 45° justifiant l'utilisation d'un circuit avec un élément diffusionnel.

Les valeurs des différents éléments qui composent ces circuits sont données dans le Tableau V-7. Pour la condition S, de 0 à 30 jours, R_e varie peu et R_D augmente au cours du temps. Cela correspondrait au fait qu'il y a film passif protégeant la surface de l'acier. Cependant, n_1 est supérieur à 0,5 (S : 0,81 ; 0,88 ; 0,87), donc la droite ne serait pas 45° comme pour une diffusion pure.

Pour les conditions NS et Terr, on constate une augmentation de R_{tc} et les valeurs de R_e restent proches. Toutefois, à 30 jours pour la condition Terr, le modèle avec une constante de temps n'est pas adapté. La hausse de R_{tc} indiquerait que les échanges dans le système correspondent à des transferts ioniques et le métal n'est pas corrodé.

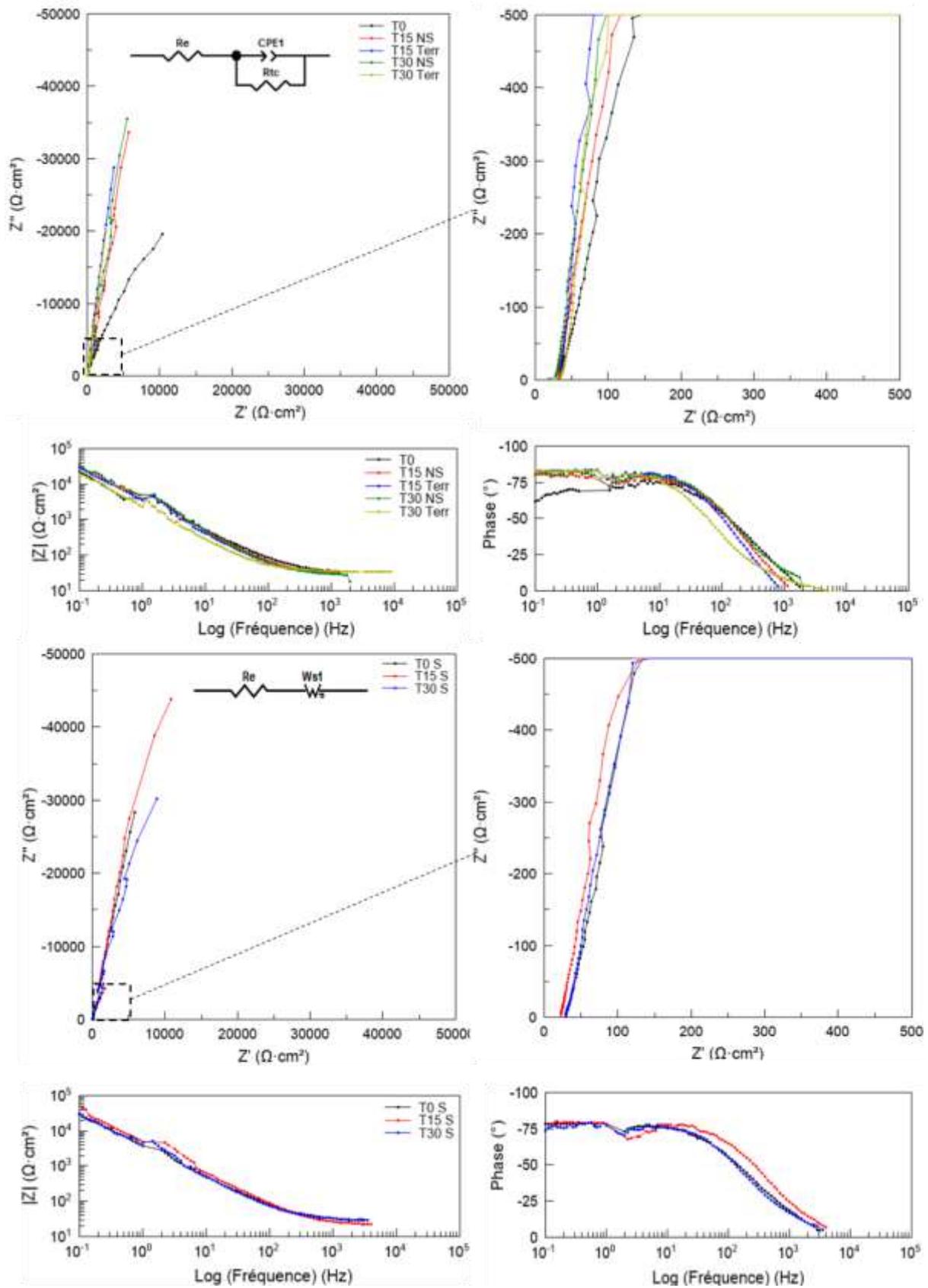


Figure V-11 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), sargasses (Sarg), terrain (Terr), stérile (S) à Cosmy.

Tableau V-7 Valeurs des paramètres du circuit ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS) et terrain (Terr) à Cosmy.

Conditions	Temps (jours)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_D (Ω)	n_1	τ_D (s)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
S	0	21,0 ± 1	$8,9.10^4$ $\pm 7.10^3$	0,8 $\pm 10^{-2}$	5,71 $\pm 0,4$			
	15	21,1 $\pm 0,7$	$1,7.10^5$ $\pm 6.10^3$	0,9 $\pm 5.10^{-3}$	8,17 $\pm 0,2$			
	30	28,6 $\pm 0,8$	$1,1.10^5$ $\pm 4.10^3$	0,9 $\pm 6.10^{-3}$	7,87 $\pm 0,2$			
NS	0	32,0 ± 1				$5,2.10^{-5}$ $\pm 2.10^{-6}$	0,9 $\pm 9.10^{-3}$	$5,3.10^4$ $\pm 8.10^3$
	15	32,1 ± 1				$4,1.10^{-5}$ $\pm 10^{-6}$	0,9 $\pm 6.10^{-3}$	$2,1.10^5$ $\pm 7.10^4$
	30	27,6 $\pm 0,9$				$4,1.10^{-5}$ $\pm 10^{-6}$	0,9 $\pm 7.10^{-3}$	$2,5.10^5$ $\pm 10^5$
Terr	15	21,7 $\pm 0,4$				$5,1.10^{-5}$ $\pm 10^{-6}$	0,9 $\pm 5.10^{-3}$	$4,7.10^5$ $\pm 4.10^5$
	30	35,4 $\pm 0,5$				$7,1.10^{-5}$ $\pm 10^{-6}$	0,9 $\pm 5.10^{-3}$	$5,7.10^5$ $\pm 6.10^5$

Les valeurs obtenues indiquent que :

- Pour la condition S, le système est modélisé par une diffusion pour les deux sites. Mais, les coefficients de diffusion indiquent que le système serait assimilé à une capacité plutôt qu'à une diffusion pure ($n_1 > 0,5$) ;
- Les phénomènes en surface à l'interface film|électrolyte sont différents en fonction des sites. Sur le site du Port du Marigot : i) un circuit avec un élément diffusionnel a été utilisé pour les conditions NS (0 et 30 jours), Sarg (15 jours) et Terr (15 jours); la corrosion serait contrôlée par une diffusion d'espèces à travers la couche passive. Alors que pour les conditions NS (15 jours), Sarg (30 jours) et Terr (30 jours), la dégradation de l'acier serait due à la rupture de la couche passive. Alors que sur le site Co,

l'augmentation de R_{ic} pour conditions NS (0 à 30 jours et Terr (0 à 15 jours) indique que la couche passive est protectrice ;

- Les conditions du site de Cosmy ont pu être reproduites en laboratoire excepté pour la condition Terr à 30 jours.

Enfin, le protocole pourrait être amélioré :

- En réalisant un microcosme avec des sargasses stérilisées (sans leur communauté bactérienne) à des fins de comparaison avec les précédentes conditions d'expérimentation.
- Il aurait été intéressant de comparer les communautés présentes sur les coupons de 316L immergés en présence et absence de sargasses de PM avec celles des coupons de 316L du site Co en faisant une analyse métagénomique.
- En réalisant 2 autoclaves successives de l'eau de mer pour réduire les risques de contamination.
- En optimisant le système de bullage et celui de filtration d'air.

V.3 Tests de corrosivité

La culture et l'identification des souches bactériennes isolées des coupons d'acier DC01 et 304L, de l'eau de mer et des sargasses ont permis d'identifier et de tester des souches pouvant présenter un potentiel corrosif. 135 souches ont été identifiées dont 30 anaérobies facultatives. Les bactéries sulfato-réductrices (BSR), incriminées dans la biocorrosion, sont connues pour être des bactéries anaérobies strictes ou facultatives ayant un métabolisme lié à la réduction des sulfates (Coutinho et al., 1994; Wen, 2017). Elles sont généralement associées à un consortium bactérien au sein duquel il peut être retrouvé des bactéries sulfo-oxydantes (BSO), des bactéries ferri-réductrices BFR, des bactéries ferro-oxydantes (BFO) qui s'organisent en biofilm en fonction de leur tolérance à l'oxygène (Javaherdashti, 2008; Little & Lee, 2007). Les souches cultivées en anaérobiose ont été diagnostiquées sur milieu spécifique Postgate C et E pour mettre en évidence un éventuel métabolisme réducteur de sulfate. C'est l'un des milieux utilisés pour l'identification de bactéries sulfato-réductrices (Boudaud et al., 2010; Kuang et al., 2007; Pineau et al., 2008). Les bactéries ayant un métabolisme sulfato-réducteur forment des colonies noires en anaérobiose stricte ou grises en anaérobiose facultative due à un retard de croissance. Une coloration grise due à la présence d'ions argent Ag^{2+} et cuivre Cu^{2+} qui sont des biocides avait été observé par (Unsal et al., 2016). Dans notre cas, cela

serait causé par une anaérobiose non stricte.

V.3.1 Diagnostic des souches ayant un métabolisme sulfato-réducteur

Le milieu Postgate a été réalisé comme défini dans la partie II.7.2 Dans un premier temps, un milieu Postgate C (liquide) a été réalisé en incubant la souche MS5 qui a été retrouvée à la fois sur l'acier DC01 et les sargasses. Cette souche avait la particularité de creuser l'agar en culture à 27°C sur bouillon marin gélosé en boîte de Petri en aérobie et en anaérobie. De plus, en bouillon marin liquide, un dépôt noir apparaissait après 15 à 20 jours d'incubation à 27°C. Après identification, cette souche appartient à la classe des *Gammaproteobacteria*, à la famille *Microbulbiferaceae* dont l'espèce est *Microbulbifer agarilyticus* (souche MS5). Cette bactérie a été testée en milieu Postgate C où un dépôt noir a été obtenu. La souche *Vibrio alginolyticus* (CIana 1) est une bactérie ferri-réductrice recensée dans la littérature qui est présente lors de la biocorrosion de l'acier carbone (Herrera & Videla, 2009).

Dans un deuxième temps, 8 souches anaérobies (Tableau V-8) (*Microculbifer thermotholerans*, *Microculbifer agarilyticus*, *Vibrio fluvialis*, *Celeribacter halophilus*, *Celeribacter ethanolicus*, *Vibrio communis*, *Pseudoceanicola marinus*, *Vibrio owensii*, *Vibrio alginolyticus*) ont été testées sur milieu Postgate E dans une jarre dont l'anaérobiose a été réalisée avec l'Anaerocult® selon les préconisations du fournisseur. Ce réactif permet une consommation de l'oxygène présent tout en libérant du CO₂. Ce choix a été fait :

- Après recensement des métabolismes des souches dans la littérature,
- En fonction de leur motilité,
- En fonction de leur appartenance à des genres impliqués dans la biocorrosion (*Pseudomonas*, *Alteromonas*, *Vibrio*, *Rhodobacter*),
- En fonction de leur présence concomitante sur au moins un acier et sur les sargasses.

Après 20 jours d'incubation, une coloration grise a été observée pour 3 souches (*P. marinus*, *V. alginolyticus* et *C. halophilus*) sur les 8 testées (Figure V-12). Cette coloration grise pourrait être due à des conditions anaérobies non strictes limitant ainsi leur croissance et le métabolisme des sulfates du milieu de culture. Ces trois souches ont donc été sélectionnées pour l'évaluation de leur potentiel corrosif.

Tableau V-8 Souches bactériennes testées en milieu Postgate E.

Nom des souches	Lieu d'isolement	Code	Designation
<i>Microbulbifer thermotolerans</i>	DC01, sargasses	MSana4B	<i>M.thermotolerans</i>
<i>Microbulbifer agarilyticus</i>	sargasses	MS5	<i>M. agarilyticus</i>
<i>Vibrio fluvialis</i>	304L	MIana2	<i>V.fluvialis</i>
<i>Celeribacter halophilus</i>	eau de mer	MFana2	<i>C.halophilus</i>
<i>Celeribacter ethanolicus</i>	DC01	MCan2	<i>C.ethanolicus</i>
<i>Vibrio communis</i>	DC01	MCan4	<i>V.communis</i>
<i>Pseudoceanicola marinus</i>	eau de mer	MFana5	<i>P.marinus</i>
<i>Vibrio owensii</i>	304L	FIana2	<i>V.owensii</i>
<i>Vibrio alginolyticus</i>	sargasse, 304L	CIana1	<i>V.alginolyticus</i>



Figure V-12 Exemples des souches MCan2 (*Celeribacter ethanolicus*) (pas de coloration) et MFana 5 (*Pseudoceanicola marinus*) (coloration grise : cercles rouges) sur milieu Postgate E après 20 jours d'incubation à 30°C.

V.3.1.1 Mise en contact avec le DC01

Pour ce test, les 3 souches positives au milieu Postgate E (coloration grise) (MFana5, *P. marinus* ; CIana1, *V. alginolyticus* ; MFana2, *C. halophilus*) et une souche négative (pas de coloration) (MCan2, *C. ethanolicus*) ont été incubées dans des bouteilles Schott de 200 mL

contenant du bouillon marin liquide dilué de moitié. Les tests ont été effectués d'après (Phan et al., 2021). Les coupons d'acier carbone DC01 étaient maintenus par un fil de nylon de 0,05 mm de diamètre. Des suivis de la température, du pH, du potentiel rédox ont été réalisés avant et à la fin de l'expérimentation qui a duré 15 jours. Au début et à la fin du test, la concentration en sulfates a été déterminée et des tests électrochimiques ont été réalisés.

V.3.1.2 Paramètres physico-chimiques

Les cultures ont été disposées à 30°C en anaérobiose dans un sac hermétique avec Anaerocult® en duplicat. Dans le Tableau V-9, est présentée l'évolution de paramètres à 0 et 15 jours d'incubation pour les souches MCana2, MFana5, MFana2, CIana1 et Mix. Le Mix correspond au mélange des 4 souches.

Tableau V-9 Valeurs moyennes de pH, potentiel redox et conductivité mesurées pour les différentes souches de 0 à 15 jours. *Une seule valeur.

	Temps (jours)	pH	Potentiel rédox (mV)	Conductivité (ms/cm)
Témoin*	0	7,60	-208	23,9
Témoin	15	7,6 ±0,04	-138 ±34	23,5 ±0,3
MCana2 (négative)		7,0 ±0,01	-42,3 ±3	24,0 ±0,01
CIana1 (positive)		6,7 ±0,1	-241 ±12	24,5 ±0,5
MFana5 (positive)		6,9 ±0,2	-71,3 ±34	24,4 ±0,3
MFana2 (positive)		6,5 ±0,2	-129 ±5	24,2 ±0,5
Mix		6,5 ±0,5	-146 ±81	24,9 ±0,2

Cette culture pourrait mimer le comportement d'un consortium bactérien. Les pH moyens les plus faibles ont été mesurés pour Clana1, MFana5, MFana2 et Mix ; le potentiel redox le plus bas a été obtenu pour Clana1 et le plus haut pour MCana2. Ces différences de pH et de potentiel redox entre les milieux peuvent être liées à la présence de bactéries sulfato-réductrices (Phan et al. 2021) et / ou ferri-réductrices (Herrera et Videla 2009). Leur métabolisme favorise la production d'acides dans le milieu causant une diminution du pH et donc la corrosion du fer. Aucune différence significative de conductivité n'a été enregistrée.

- **Ions sulfate**

La production d'un dépôt noir dans deux conditions (Mix et Clana1) est visible en Figure V-13. Un dosage des sulfates a été réalisé pour les 4 souches et le mix (Figure V-14).

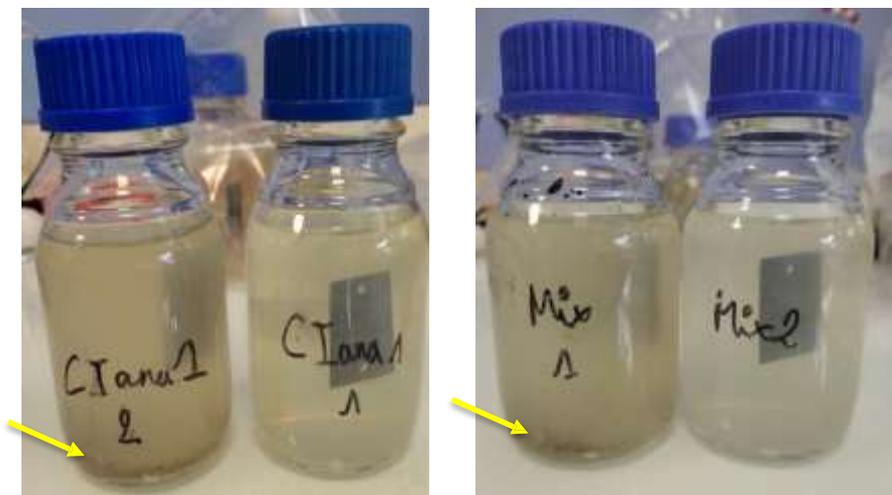


Figure V-13 Souches Clana1 (*V.alginolyticus*) et Mix (MCana2, MFana5, MFana2 et Clana1) ayant affiché un dépôt noir (flèches jaunes) en présence d'un coupon d'acier DC01 et pour un duplicat

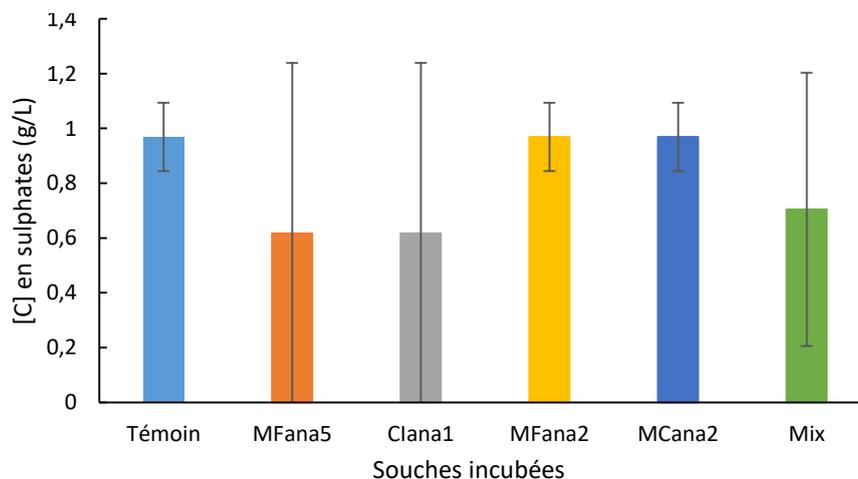


Figure V-14 Concentration en sulfates après 15 jours d'incubation en présence d'un coupon d'acier DC01 et en présence des souches MFana 5 (*P.marinus*), Clana 1 (*V.alginolyticus*), MFana 2 (*C.halophilus*), MCana 2 (*C.ethanolicus*) et Mix (4 souches).

La concentration en sulfates semble diminuer pour les souches CIana1 (*V.alginolyticus*), MFana5 (*P.marinus*) et le Mix après 15 jours d'incubation. Mais le dépôt noir et la diminution de la concentration en sulfates n'ont été constatées que pour un seul réplicat pour chacune des souches testées d'où la présence d'écart-types importants. Il faudra donc renouveler cette expérience de manière à confirmer la tendance (ou à l'infirmier). En outre, les conditions d'anaérobiose doivent être améliorées pour obtenir de meilleurs résultats et le dépôt devra être analysé pour identifier la nature des produits formés.

V.3.1.3 Effet de l'établissement d'un biofilm sur la corrosion de l'acier DC01

Une deuxième expérimentation a été réalisée avec les souches *M. agarilyticus* (MS5) et *V. alginolyticus* (CIana1) de manière à identifier les processus lors de la mise en place du biofilm en surface de l'acier. Le choix de ces souches est dû au fait que *M. agarilyticus* est connu pour la dégradation d'agar, elle a été retrouvée sur le DC01 et les sargasses et *V. alginolyticus*, comme écrit précédemment, est une bactérie ferri-réductrice. Ainsi, la même méthodologie a été appliquée avec l'utilisation d'un milieu MB à 50% sur des temps d'exposition courts (0,3 et 7 jours) en présence de l'acier DC01. A l'issue de chaque temps d'exposition, des tests électrochimiques ont été appliqués (EVT et SIE). La mesure de potentiel a été menée sur une durée de 3h (afin de s'assurer que le système soit à l'équilibre) dans une cellule à 3 électrodes. Les mesures ont été réalisées en duplicat.

V.3.1.3.1 Méthode électrochimique : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour les trois conditions, on constate la présence d'une demi-boucle capacitive sur les diagrammes de Nyquist correspondant à une constante de temps visible sur les diagrammes de Bode (Figure V-14 et Tableau V-10). De 0 à 3 jours, R_{tc} augmente puis elle diminue significativement de 3 à 7 jours pour Ctrl (de $17099\Omega.cm^2$ à $3082\Omega.cm^2$) et légèrement pour CIana1 (de $12117\Omega.cm^2$ à $10267\Omega.cm^2$) alors qu'elle continue d'augmenter pour MS5 (de $2089\Omega.cm^2$ à $8666\Omega.cm^2$).

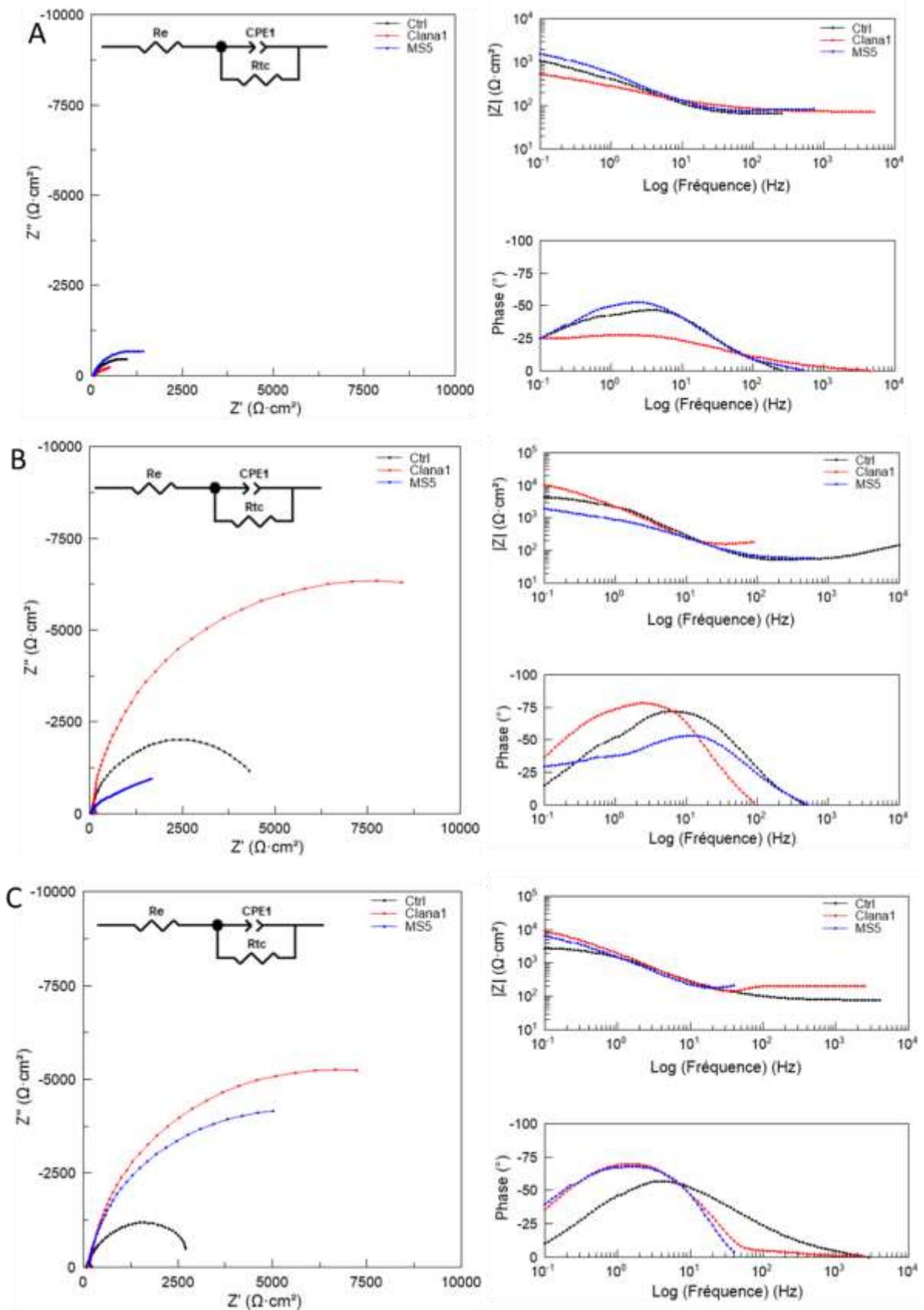


Figure V-15 Diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus après exposition d'un coupon d'acier DC01 en condition MB $\frac{1}{2}$ (ctrl : stérile), en condition MB $\frac{1}{2}$ + Clana1 (*V. alginolyticus*) et en condition MB $\frac{1}{2}$ + MS5 (*M. agarilyticus*) à 0 jour (A), 3 jours (B) et 7 jours (C).

Tableau V-10 Valeurs moyennes des éléments du circuits ECP avec une constante de temps pour l'acier DC01 en présence des souches bactériennes CIana1, MS5.

Temps (jours)	Souches	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu F/cm^2$)	n_1	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
0	Ctrl	57,5 $\pm 0,8$	$6,0.10^{-4}$ $\pm 10^{-5}$	0,74 $\pm 7.10^{-3}$	1303 ± 36
	CIana1	69,1 $\pm 0,3$	$1,4.10^{-3}$ $\pm 2.10^{-5}$	0,53 $\pm 4.10^{-3}$	885 ± 19
	MS5	74,6 $\pm 0,6$	$3,9.10^{-4}$ $\pm 6.10^{-6}$	0,82 $\pm 5.10^{-3}$	1776 ± 36
3	Ctrl	280 ± 4	$2,4.10^{-4}$ $\pm 8.10^{-6}$	0,7 $\pm 10^{-2}$	17099 ± 3423
	CIana1	155 ± 3	$7,5.10^{-5}$ $\pm 2.10^{-6}$	1 $\pm 9.10^{-3}$	12117 ± 502
	MS5	51,5 ± 1	$2,2.10^{-4}$ $\pm 9.10^{-6}$	0,7 $\pm 10^{-2}$	2089 ± 77
7	Ctrl	79,0 $\pm 0,4$	$1,3.10^{-4}$ $\pm 1,3.10^{-6}$	0,8 $\pm 3.10^{-3}$	3082 ± 29
	CIana1	189 ± 2	$9,1.10^{-5}$ $\pm 2.10^{-6}$	0,97 $\pm 8,28.10^{-3}$	10267 ± 393
	MS5	163 ± 4	$1,3.10^{-4}$ $\pm 3.10^{-6}$	0,93 $\pm 9,07.10^{-3}$	8666 ± 375

Cette diminution de R_{tc} pour Ctrl peut être liée à la composition chimique du milieu qui est proche de celle de l'eau de mer notamment par la présence de chlorure de sodium. Ce chlorure de sodium favorise la dissolution du métal permettant la formation de produits de corrosion ne protégeant pas le métal en couche peu protectrice, donc peu compacte et peu adhérente (Sun et al., 2020). Tandis que la diminution pour CIana1 peut s'expliquer par le fait que le milieu d'incubation est un milieu enrichi permettant un développement plus rapide des bactéries, contenant des ions chlorure. Au paragraphe I.2.3.2, la composition chimique de l'eau de mer (présence d'ions chlorure) et la présence de microorganismes sont des paramètres pouvant favoriser la corrosion de l'acier. Cette corrosion s'accompagne par la formation de produits de corrosion tels que les oxydes en surface de ce métal en présence d' O_2 .

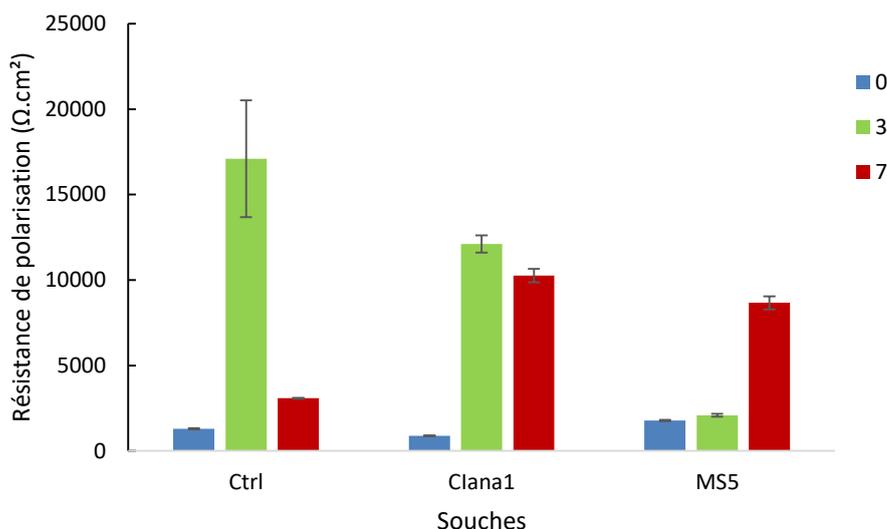


Figure V-16 Evolution de la résistance de polarisation calculée à partir de la SIE après exposition d'un coupon d'acier DC01 en condition MB ½ (ctrl : stérile), en condition MB ½ + *V. alginolyticus* (Clana1) et en condition MB ½ + *M. agarilyticus* (MS5) de 0 à 7 jours.

Ceci pourrait expliquer les variations de résistance de polarisation pour la condition Ctrl au cours du temps. Bien qu'une diminution des sulfates et de la résistance de polarisation aient été observées pour les expériences avec Clana1, les souches pures ne semblent pas présenter un comportement corrosif sur les durées d'incubation choisies.

Les hypothèses suivantes peuvent être avancées :

- L'activité des souches bactériennes est réduite par rapport aux conditions anaérobies strictes qui n'ont pas pu être mises en place pour l'expérimentation ;
- Ces souches n'auraient un comportement potentiellement corrosif qu'en présence d'un consortium bactérien ;
- Le temps d'expérimentation en laboratoire serait trop court pour la mise en place de mécanismes liés à la biocorrosion.

Conclusion

Les différentes expérimentations ont été réalisées dans l'objectif de mettre en évidence, d'une part, l'influence des sargasses sur la corrosion des aciers et, d'autre part, celles des communautés bactériennes présentes au Port du Marigot. Les liens entre le rôle que pourrait jouer la communauté bactérienne présente dans les radeaux de sargasses et les phénomènes importants de corrosion observés sur site, ne sont pour le moment pas vérifiés. D'autres expériences sont nécessaires pour compléter ces premiers résultats.

Chapitre VI : Discussion - Influence des sargasses sur la corrosion marine des aciers

La zone Caraïbe est fortement impactée par des échouements de radeaux sargasses qui s'intensifient au cours du temps (M. Wang et al., 2019). Les résultats présentés dans les chapitres précédents de ce travail de thèse démontrent que la présence et décomposition des radeaux de sargasses influencent la vitesse de dégradation des aciers en milieu marin ainsi que la composition du biofilm formé sur les surfaces étudiées. Ainsi, cette partie s'articulera autour d'éléments de réponse sur l'influence des radeaux de sargasses sur les paramètres physico-chimiques, sur les communautés bactériennes et sur la corrosion des aciers.

VI.1 Influence de la présence des sargasses sur les paramètres physico-chimiques

La corrosion des aciers en milieu marin dépend de nombreux paramètres physico-chimiques dont la température, le pH, les concentrations en oxygène dissous et en espèces chimiques comme la quantité en nutriments nécessaires au développement des micro-organismes (Bhandari et al. 2015 ; James et Hattingh 2015). La présence des radeaux de sargasses et de leur communauté bactérienne associée peuvent modifier les valeurs de ces paramètres de plusieurs manières. Plusieurs études ont montré l'impact de la décomposition des sargasses au niveau des zones côtières peu profondes sur la qualité et les paramètres du milieu. Dans ces zones, une gradation des effets des sargasses a été représentée en fonction du profil de la zone, des espèces présentes et de la distance par rapport au rivage (van Tussenbroek et al. 2017) (Figure VI-1).

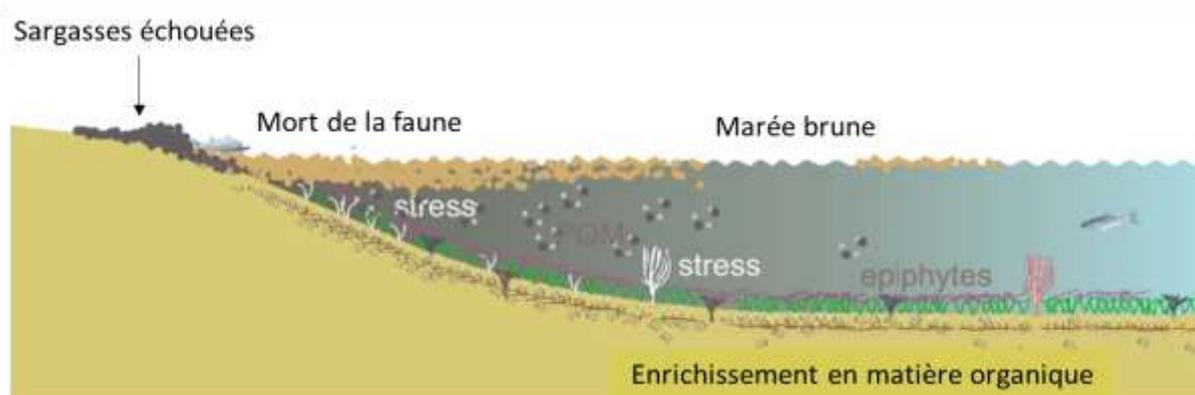


Figure VI-1 Schéma représentant l'impact des échouements de sargasses en zone côtière. Traduit de van Tussenbroek et al., 2017.

A proximité de la côte, les effets observés correspondent, d'une part, à des diminutions du pH et de la concentration en oxygène dissous et, d'autre part, à des augmentations de la turbidité (Cabanillas-Terán et al. 2019 ; Rodríguez-Martínez et al. 2019a) et de la température de l'eau. Parmi les produits issus de la décomposition des sargasses, on retrouve de l'acide lactique, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac, du dioxyde de carbone, du méthane et des métaux lourds (Antonio-Martínez et al. 2020 ; Wang et al. 2011). Dans le cas de nos travaux, la température, la salinité et la conductivité de l'eau ne sont pas significativement affectées par la présence de sargasses. Néanmoins, des variations de paramètres ont été observées concernant notamment le pH et la concentration en oxygène dissous. L'hydrogène sulfuré dans l'eau à des teneurs allant jusqu'à 3 à 6 ppm (Wiener et al. 2006) et le dioxyde de carbone contribuent à une acidification du milieu d'autant plus importante que leur concentration est forte (Romaine 2014). Le H₂S a été mesuré sur site dans l'air à l'aide d'un capteur Dräger portable. Les concentrations étaient comprises entre 1,6 et 9 ppm dans l'air à proximité des échantillons à l'air libre lors de la marée basse au Port du Marigot sur une durée de 6 jours. La baisse de pH a un effet sur le potentiel redox du milieu qui modifie les équilibres des réactions d'oxydo-réduction. En comparant l'eau de notre milieu d'étude avec des eaux résiduaires, des potentiels redox négatifs correspondent à des eaux dites nauséabondes et à la présence d'anaérobiose (Degrémont SA., 2005) (Figure VI-2).

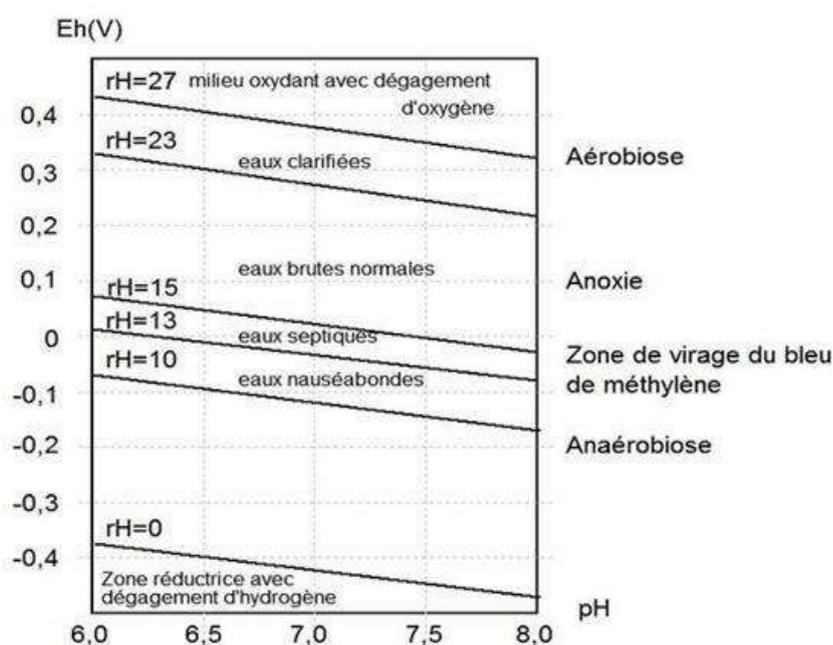


Figure VI-2 Diagramme de Pourbaix pour les eaux résiduaires. Selon Degrémont SA., 2005.

C'est ce qui est observé sur le site du Port du Marigot, où des potentiels négatifs et de faibles concentrations en oxygène dissous sont mesurés. Ils sont une conséquence de la réduction de l'oxygène dissous (Richard et al., 2018). Cette diminution est aussi liée à la demande biologique pour la dégradation de la matière organique (sargasses) requérant une grande quantité d'oxygène. Bien que des mesures de turbidité n'aient pas été effectuées, des particules d'algues et une coloration brune de l'eau dans la zone étudiée sont visibles. Cette coloration provient de la formation et de l'accumulation de lixiviats issus de la décomposition des sargasses. Ces lixiviats, composés de matières organiques et inorganiques, de métaux lourds et d'autres polluants (Devault et al. 2021), contribuent au développement d'un phénomène similaire à une eutrophisation ainsi qu'à une pollution des zones littorales (López- Contreras et al. 2022 ; Oviatt et al. 2019). Les nutriments disponibles sont favorables à la formation et l'établissement de biofilms lors de l'immersion de surfaces solides disponibles tels que les coupons d'aciers (Lee et al., 2008). Le suivi de la concentration en nitrates n'a pas montré d'enrichissement significatif en présence de sargasses dégradées contrairement à ce qui pouvait être attendu ; la présence de sargasses en décomposition pouvant être synonyme d'une augmentation de la concentration en composés azotés tels que les nitrates. Les phénomènes d'eutrophisation se manifestent généralement par des concentrations élevées en nitrates (9,1 et 26,5 mg/L) (C. Wang et al., 2011) et phosphates (Colas, 2014). La Martinique est une île au climat tropical humide qui est divisée en deux saisons rythmées par des quantités variables de précipitations : la saison des pluies (de juin à décembre) et la saison sèche (de janvier à mars-avril). Ce type de climat associé à de fortes précipitations et de phénomènes de houle parfois importante peut favoriser des augmentations (accumulations) de certains composés organiques et inorganiques. Il aurait été pertinent de réaliser également un dosage des phosphates qui constituent aussi un bon indicateur d'eutrophisation. Pour les concentrations en ions chlorure, d'après les analyses sur les 3 sites d'exposition, les concentrations les plus élevées sont obtenues en période sèche et les plus faibles en période pluvieuse et ce pour les 3 sites d'exposition de cette étude. A proximité des sites du Port du Marigot et de Frégate Est 2, on constate l'existence d'arrivées d'effluents d'eaux douces qui peuvent conduire à la dilution des eaux côtières mais aussi à leur enrichissement en nutriments ou de pollution.

Les concentrations en sulfates mesurées sur les 3 sites, situés sur la Côte Atlantique, sont supérieures à celles répertoriées dans la littérature qui est d'environ 3 g/L (Damas, 1965 ; Phull, 2010). Les sulfates sont des éléments importants dans le métabolisme des BSR. Les microalgues et les macroalgues sont des sources primaires de DMSP

(dimethylsulfoniopropionate). C'est un métabolite libéré après broutage par le zooplancton, par le vieillissement et donc par la décomposition des algues et par le phytoplancton. Ce composé est le précurseur du dimethylsulfide (DMS) qui est une source primaire pouvant être oxydée notamment en sulfates (Dang & Lovell, 2016; Reisch et al., 2011). De plus, les sargasses ne contiennent que très peu de DMSP⁸. Ainsi, il apparaît difficile de relier, en Martinique, présence de sargasses et augmentation des concentrations en sulfates. Ainsi, l'hypothèse serait que l'augmentation des concentrations en sulfates pourrait être liée aux rejets d'eaux usées et/ou aux lessivages des sols⁹. De nombreux composés organiques et inorganiques (les sulfates) transportés par les effluents d'eau douce se déversent en mer (Lamers et al., 2001; Phong et al., 2013). En outre, il a été identifié une pollution atmosphérique par des composés soufrés gazeux provenant des industries (combustion d'énergies fossiles), d'éruptions volcaniques et de l'agriculture. Ces produits peuvent être ensuite retrouvés sous forme dissoute dans l'eau de mer de surface suite aux échanges gazeux avec l'atmosphère ou via les eaux de pluies. Le cycle du soufre conduit à la production de sulfates qui contribuent à l'augmentation de ces concentrations (Nguyen, 1977). Il est aussi envisageable que les sulfates proviennent de l'oxydation du H₂S durant ce cycle biogéochimique. L'augmentation de la concentration en sulfates est possiblement liée à l'érosion de roches volcaniques notamment de pyrite. La Martinique étant une île volcanique, la pyrite y est présente (Rad et al., 2011), elle peut conduire à la formation de sulfures qui sont oxydés lors du cycle du soufre. La formation de sulfures et d'acide sulfurique a été observée au niveau la ceinture pyriteuse ibérique lors d'érosion des roches (Tornos et al., 2000).

Cependant, des différences entre les paramètres chimiques d'un site à l'autre relevées peuvent être liées à la distance entre les radeaux de sargasses échouées et les coupons d'aciers immergés mais aussi de l'état de décomposition des algues. Les plus fortes concentrations en sulfates ont été relevées à Cosmy et les plus faibles au Port du Marigot. Il est également possible qu'une consommation des sulfates par les BSR puisse avoir une influence sur ces concentrations. Mais aussi, cela pourrait être lié à la méthode utilisée.

⁸ Saisine « 2015-SA-0225 – Algues sargasses ». Rapport de l'Anses

⁹ Document stratégique de bassin maritime des Antilles *Situation de l'existant*. Janvier 2020. (Barraquet-Porte et al. 2020)

VI.2 Influence de la présence des sargasses sur les communautés bactériennes

L'absence de macrofouling sur les échantillons du Port du Marigot serait liée au pH acide, à une faible concentration en oxygène dissous et à un faible potentiel redox. Cela a pour conséquences d'engendrer des conditions défavorables à l'établissement d'un biofilm (Procópio, 2019) dense et diversifié comme cela a pu être observé sur le site de Cosmy. Des concentrations d'O₂ inférieures à 4 mg/L affectent le métabolisme des organismes marins. Ainsi, les zones ayant des concentrations en oxygène dissous inférieure à 2 mg/L sont considérées comme anoxiques induisant une mortalité des poissons et crustacés (Vaquer-Sunyer & Duarte, 2008). De plus, la présence de matière organique issue de la décomposition des sargasses provoque une baisse de OD mais une hausse de H₂S. Ce gaz est toxique pour de nombreux organismes aérobies même à de faibles concentrations (Rodríguez-Martínez et al., 2019). Ces conditions permettront à une faune peu exigeante de se développer en surface des coupons. En outre, les BSR sont des bactéries anaérobies ; la réduction des sulfates a lieu en absence d'oxygène. Elles peuvent se développer dans une gamme de pH allant de 5 à 10 (Ismail et al., 2014; Phan et al., 2019). Ce site présente donc des conditions idéales pour la croissance de ces bactéries. Par leur métabolisme, elles accentuent les phénomènes de corrosion pouvant causer des dégâts économiques, environnementaux (fuite d'hydrocarbures) (Liang et al., 2018; Romaine, 2014) et humains (explosion, effondrement et asphyxie) (Little & Lee, 2014; Smith et al., 2019; Wiener et al., 2006). L'analyse des communautés bactériennes des sargasses présentes sur les sites du Marigot et de Cosmy a été réalisée. La forte proportion de *Bacillota* est probablement à mettre en relation avec la décomposition de la matière organique (Zhao et al., 2017). L'hypothèse posée est que la présence des sargasses influence la composition des communautés bactériennes. Cela se confirme notamment avec les différences entre les microbiomes de sargasses au Port du Marigot et à Cosmy. Il y a une variation de la composition des communautés bactériennes en fonction de l'état physiologique de l'algue et des stades de dégradation. Cela avait déjà été observé par Mei et al. (2019). Les *Thermodesulfobacteria* (genres *Desulfovibrio*, *Desulfobacter* et *Desulfomonas*) sont au moins 4 fois plus nombreuses au Marigot, confirmant ainsi la présence de conditions favorables de croissance. De plus, *D. rhabdiformis*, qui est une BSR, a été identifié dans le biofilm en surface du 304L de ce même site. Cependant, aucune n'a pu être isolée. L'existence de ces bactéries étant liée à un environnement pauvre en oxygène ; elles ont pu se développer lors de l'épaississement du biofilm et/ou lors de la croissance de la couche de corrosion en surface des aciers. Il aurait donc

fallu lors du prélèvement établir un protocole permettant au BSR de rester dans un environnement favorable à leur survie. Dans le cas de cette étude, les conditions anaérobies réalisées avec le réactif Anaerocult® n'ont pas permis une consommation totale de l'oxygène présent, empêchant la croissance de BSR et/ou conduisant à la réduction totale des sulfates présents dans le milieu spécifique (J. Chen et al., 2020; Coutinho et al., 1994; Muyzer & Stams, 2008).

L'utilisation d'un mélange de gaz (CO₂/N₂) aurait été plus adéquat pour une anaérobiose totale tout comme l'utilisation d'un indicateur coloré (résazurine) et la culture dans un autre milieu tel que le milieu Barr. *V. alginolyticus* avait déjà été isolée d'un biofilm présent sur un pieu en acier carbone en mer et avait montré une activité thiosulfato-réductrice (Bermont-Bouis et al., 2007). Deux autres bactéries (*M. thermoautotrophicus* et *P. marina*) pouvant avoir un métabolisme sulfato-réducteur ont pu être également isolées. De nouveaux tests de corrosivité doivent être menés pour confirmer la consommation des sulfates/thiosulfates sur une plus longue durée et dans des conditions anaérobies strictes.

VI.3 Influence de la présence des sargasses sur la corrosion des aciers

Les radeaux de sargasses constituent des écosystèmes flottants où de nombreuses communautés bactériennes y sont retrouvées où le genre *Vibrio* est le plus abondant (Michotey et al., 2020 ; Theirlynck et al., 2023). Ils permettent à la faune qui y vit de coloniser de nouvelles niches (Martin et al., 2021), comme les surfaces de nos aciers immergées à proximité. Lorsqu'une surface disponible est immergée, elle est rapidement colonisée par des bactéries pionnières (Daille et al., 2020; Dang & Lovell, 2016). La formation d'une matrice d'exopolymères permet la stratification du biofilm en plusieurs zones réparties selon un gradient d'oxygène (J. T. Antunes et al., 2020; Beech et al., 2014; Javaherdashti, 2008). Ainsi, les bactéries aérobies seront à l'interface eau de mer/biofilm et celles anaérobies seront à proximité de la surface du métal. Leurs différentes activités biologiques influencent les phénomènes de corrosion. Cette corrosion peut résulter de la synthèse d'acides par des groupes bactériens tels que les BSR (formation d'acide sulfurique via l'oxydation du H₂S produit), les APB (production d'acides biogéniques) (Antunes et al., 2019 ; Smith et al., 2019); qui entraînera la dissolution de l'acier. Cette disponibilité en ions métalliques va attirer d'autres microorganismes permettant le développement du biofilm, car le fer est un élément essentiel du métabolisme des organismes vivants (Usher, Kaksonen, & MacLeod, 2014). En outre, couplé aux facteurs biotiques, les facteurs abiotiques du milieu favorisent la dégradation de l'acier. En présence de sargasses en décomposition, la dissolution de l'acier est accélérée par

l'abaissement du pH, la diminution de OD (Bermont-Bouis et al., 2007; X. Li et al., 2017) et la présence d'un potentiel redox négatif. Lors de l'évaluation de l'effet de pH 6, 7 et 8 en laboratoire, il n'a pas été possible d'identifier une tendance. Ainsi, cette expérience peut être améliorée en utilisant des coupons en acier inoxydable. Le suivi de l'évolution du film de passivation - dont la rupture provoque une attaque du métal - pourra également être réalisé. Plus un milieu est acide plus le nombre d'ions H^+ est important ce qui diminue son potentiel rédox (Wiener et al. 2006). Un potentiel redox négatif caractérise un milieu réducteur où l'oxygène sera réduit en eau (diminution de O_2) et favorisant la réduction des sulfates donc la formation de H_2S et des ions ferreux (Yin & Wu, 2016).

L'effet de la présence de sargasses et des communautés microbiennes sur la vitesse de corrosion a été vérifiée lors d'expériences en laboratoire. Il semble y avoir une influence sur le comportement et la dégradation de l'acier. Néanmoins, cette influence est moins marquée en laboratoire que sur le site du Port du Marigot. Cela peut être notamment lié à la lente décomposition des algues dans les microcosmes (absence d'odeur et structure de l'algue présente) et au renouvellement de l'eau de mer tous les 15 jours. Ces évolutions concomitantes des paramètres physico-chimiques mises en évidence notamment lors d'expériences en laboratoire et sur le terrain pour le 316L, ont montré une diminution de la résistance de l'interface métal/environnement sur site pour le Port du Marigot. Cela se traduit par une altération du film à la surface des échantillons impliquant une corrosion plus élevée. Pour compléter cette campagne expérimentale, il pourrait être ajoutée une expérimentation supplémentaire avec la présence d'algues stériles (sans leur microbiome) en présence de coupons d'acier. Cela permettrait de s'affranchir des communautés microbiennes présentes sur l'algue.

Le site du Marigot réunit tous ces paramètres avec des vitesses de corrosion les plus grandes (2,8 mm/an pour l'acier DC01, 1,7 mm/an pour l'acier 304L et de 0,2 mm/an pour le 316L). Ces vitesses sont largement supérieures à celles enregistrées en milieu marin qui sont de l'ordre de 1 mm/an (Smith et al., 2019) ; elles sont légèrement inférieures à celles obtenues dans une solution de soude à 50% à 90°C qui est de 0,5 mm/an pour le 316L après 4 mois (Davalos Monteiro et al., 2020). Tandis qu'en culture pure de BSR, la vitesse de corrosion pour l'acier doux est de 7,8 mm/an et en absence de 0,5 mm/an (Bryant et al., 1991). Ces vitesses de corrosion correspondent bien aux observations macroscopiques des coupons de l'acier DC01 exposés au Marigot dont les surfaces sont recouvertes totalement ou partiellement d'une couche stratifiée de produits de corrosion de couleur noire. Pour l'acier inoxydable 304L

l'expertise macrographique des coupons révèle la présence de zones noires.

Le gradient d'oxygène qui s'installe entre les 2 interfaces interne et externe conduit à la formation de produits de corrosion divers (Figure VI-2).

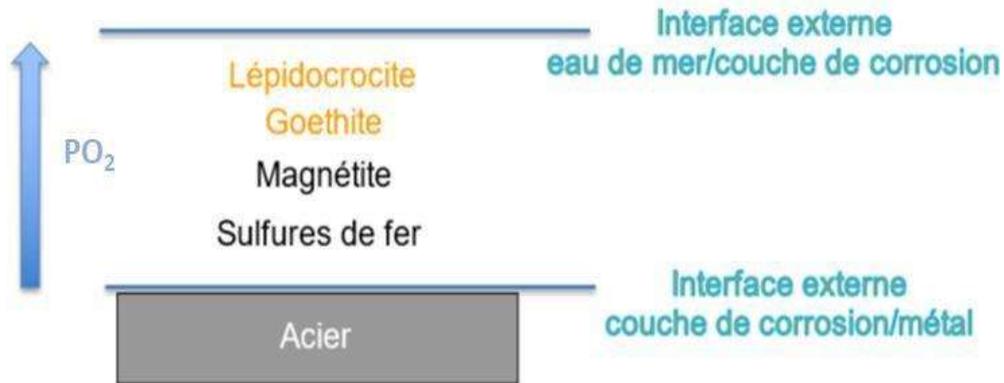


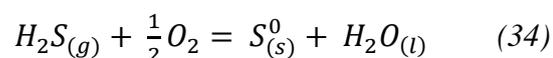
Figure VI-3 Exemple d'organisation des produits de corrosion en présence de microorganismes sulfato-réducteurs. Inspiré de : Ma et al., 2019.

La lépidocrocite et la goethite sont les produits formés de couleur orangée suite à l'oxydation de ions ferreux II en ions ferriques III. On retrouve également des produits de corrosion noirs tels que la magnétite. Elle se forme notamment lors de la réduction de la lépidocrocite. En présence d'une corrosion induite par des MSR (microorganismes sulfato-réducteurs), il est constaté des crevasses et présence de boursouffures dans lesquelles des produits de corrosion noirs riches en sulfures de fer sont retrouvés (Marchal, 1999).

Ces sulfures sont formés à partir de rouilles vertes sulfatés (Mercier-Bion et al. 2016 ; Pineau et al., 2008). C'est aussi là que la dissolution du fer est la plus importante. Or, nous n'avons pas identifié de sulfures de fer à la surface du coupon ; mais du soufre élémentaire à l'interface interne sur le site du Port du Marigot où les coupons sont en contact permanent avec les sargasses.

Ce soufre élémentaire peut provenir :

- Du métabolisme de bactéries sulfo-oxydantes lors de l'oxydation d'H₂S (Javaherdashti, 2008; Little & Lee, 2007) et de sulfures métalliques en surface du métal (cycle du soufre).
- De l'oxydation d'H₂S d'après l'équation 34 :



Ce soufre élémentaire a été observé dans le sédiment de bassins d'oxydation d'eaux saumâtres provenant de la Mer Morte (Wiener et al., 2006). L'H₂S présent dans cette zone est

issu de l'attaque de la pyrite et autres minéraux soufrés par des acides organiques comme l'acide humique. Mais, il est aussi possible que les sulfures sous forme de mackinawite non cristallisés ne soient pas détectés par DRX. Leur identification nécessiterait l'utilisation de la spectroscopie de Raman (Refait et al., 2013).

VI.4 Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus ont permis de répondre à différents objectifs et notamment de mettre en évidence :

- L'influence des sargasses, notamment en décomposition, sur les paramètres physico-chimiques ;
- L'influence des sargasses sur l'abondance des bactéries sulfato-réductrices, les variations dans les communautés bactériennes entre un site sans et un site avec des échouements récurrents ;
- Une forte corrosion des aciers avec des vitesses de corrosion très élevées, la formation de produits corrosion en couches stratifiées et la présence de soufre au sein des sargasses en décomposition ;

Plus en détail, la présence des sargasses sur les paramètres physico-chimiques s'est traduite par un abaissement du pH, une diminution de la concentration en oxygène dissous et un potentiel d'oxydo-réduction négatif. Concernant les compositions des communautés bactériennes, certaines classes dont les *Bacillota* et les *Thermodesulfobacteriota* montrent une proportion plus importante en présence de sargasses en décomposition comparativement à un site épisodiquement touché par les sargasses. En présence des algues, du soufre élémentaire se forme en surface des aciers pouvant ainsi accentuer les phénomènes de corrosion. Cette accentuation est causée en présence de H₂S (complexification du H₂S avec le fer formant ainsi des sulfures de fer), d'ions chlorure (ions absorbés et réaction avec l'O₂) (D. G. Li et al., 2014; Wiener et al., 2006). Le soufre élémentaire retrouvé pourrait être lié au métabolisme de composés soufrés au sein des communautés bactériennes et en présence de microorganismes sulfato-réducteurs dont les BSR tels que le H₂S formé. Ces dernières (BSR) sont retrouvées dans des consortia avec des BSO, BFR, BFO et APB. Ce H₂S peut (i) soit être oxydé par des bactéries sulfo-oxydantes ou (ii) soit être oxydé en présence O₂. Ces communautés sont aussi responsables de la production d'acides (sulfuriques, acétiques) accentuant la dissolution de l'acier.

Ces facteurs couplés à la présence d'ions chlorure accélèrent la corrosion des aciers, augmentent les vitesses de corrosion qui peuvent atteindre des valeurs très supérieures à celles observées sans sargasses. Ainsi, la décomposition des sargasses renforce le caractère agressif de l'eau de mer sur l'acier.

La Figure VI-4 résume les différentes interactions mises en évidence au cours de cette thèse :

- Des interactions négatives entre la présence de sargasses et les paramètres du milieu (abaissement du pH, de la concentration en oxygène dissous, du potentiel redox) et la corrosion des aciers (augmentation des vitesses de corrosion, formation de soufre);
- Une interaction positive entre la corrosion des aciers et les communautés bactériennes (disponibilité de fer dissous pour leur développement) ;
- Une interaction négative entre les communautés bactériennes en présence de radeaux de sargasses en décomposition et la corrosion des aciers (favorise le développement de bactéries impliqués dans la biocorrosion : production d'acide sulfurique, d'acides biogéniques) ;
- Une interaction neutre entre la présence des sargasses et les communautés bactériennes (présence de matière organique à dégrader mais diminution de la qualité de l'environnement qui a une influence sur la communauté composant les biofilms).

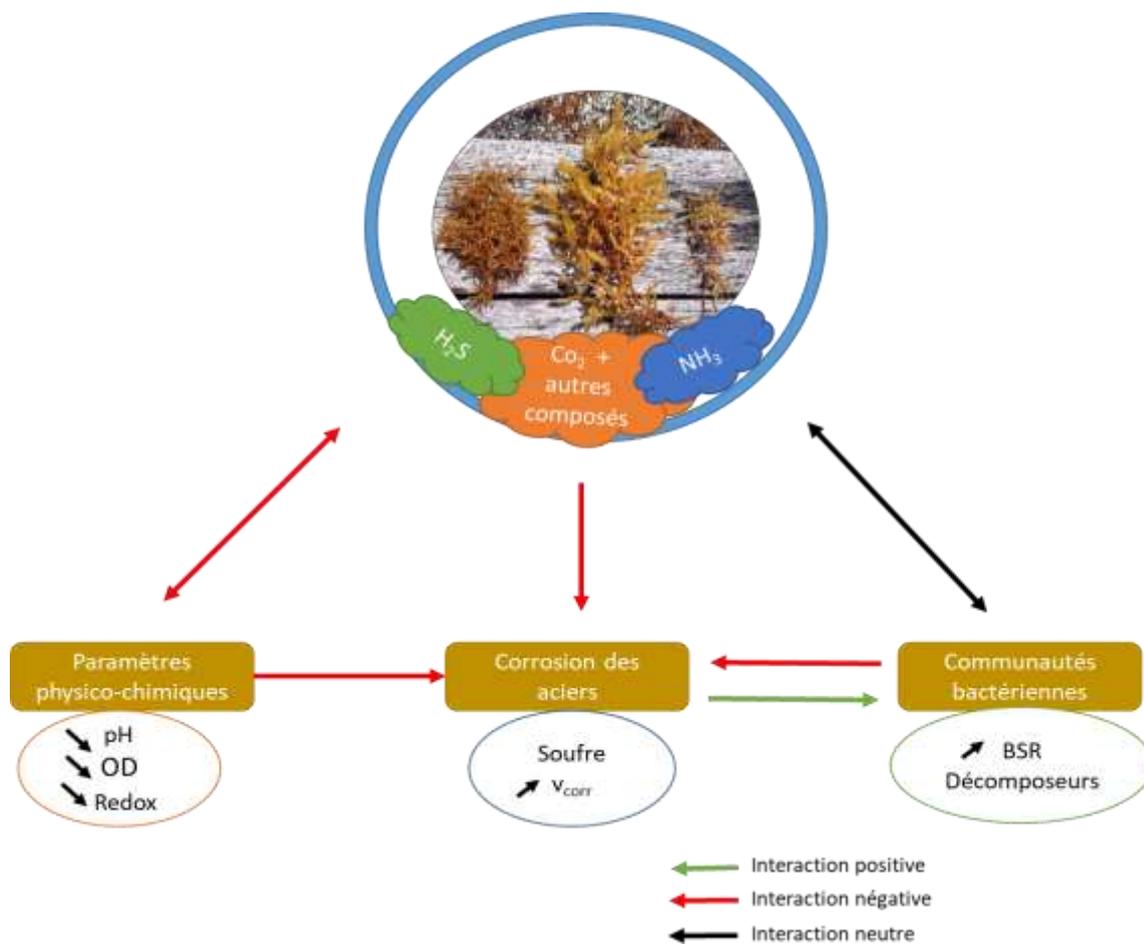


Figure VI-4 Schéma récapitulatif de l'influence de la présence des sargasses sur les paramètres physico- chimiques, sur la corrosion marine des aciers et sur les communautés bactériennes.

En perspective des travaux menés lors de cette thèse, certaines pistes pourraient être envisagées afin de consolider les résultats obtenus et d'aller encore plus loin sur la compréhension des phénomènes permettant in fine de trouver des remèdes à la corrosion des aciers immergés en présence de sargasses. Par exemple :

- (i) D'immerger d'autres types de métaux et alliages métalliques (aluminium, laiton). Ces métaux sont retrouvés dans la composition de coques de bateaux et parmi les composants de leur moteur. Il serait intéressant d'évaluer l'impact de la présence des sargasses sur ces matériaux également.
- (ii) De réaliser un suivi de la concentration en gaz dissous (hydrogène sulfuré) dans les eaux des sites d'exposition. Cela permettra de savoir s'il y a d'autres facteurs pouvant influencer les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer et donc la corrosion marine des aciers. En effet, ces informations pourraient apporter des informations complémentaires sur la cinétique de corrosion et permettre d'éliminer ou d'identifier d'autres causes possibles des variations dans les processus de corrosion mesurés ;

- (iii) De réaliser des cultures microbiennes en condition d'anaérobiose mieux contrôlée. En effet, une des raisons pour laquelle aucune Deltaproteobacteria n'a été isolée pourrait être qu'elles évoluent dans des zones très pauvres en oxygène (Garcia & Procópio, 2020). Ces zones sont créées notamment lors des formations du biofilm et des produits de corrosion en surface des aciers. Dès récupération sur le terrain, le biofilm doit être prélevé et les coupons mis dans le milieu de culture pendant au moins 15 jours. Les conditions anaérobies réalisées avec un réactif ne permettent pas une consommation totale de l'oxygène présent ce qui empêche la croissance de BSR et/ou la réduction totale des sulfates présents dans le milieu spécifique (C. Coutinho, Magalhães, et Araújo-Jorge 1994 ; Muyzer et Stams 2008a).
- (iv) De réaliser des essais in vitro en présence d'algues sargasses dépourvues au préalable de leur biofilm. Ainsi, le fait de débarrasser les sargasses de leurs communautés bactériennes permettrait d'identifier l'influence de ces communautés sur la corrosion des aciers.

Par ailleurs, il serait intéressant de rechercher des solutions afin de stopper ou réduire la dégradation des matériaux accélérée par la présence des sargasses sur les littoraux martiniquais. Plusieurs réponses sont envisagées dans le projet CORSAiR dans lequel était intégré ma thèse comme la recherche de solutions antifouling ou biocides respectueuses de l'environnement à déposer sur les surfaces des matériaux. Des solutions de valorisation de la biomasse que représentent les milliers de tonnes de sargasses s'échouant sur les côtes sont également considérées. Ainsi, la valorisation des algues comme matière première dans des applications telles que la création d'emballages biodégradables ou encore la production de molécules à haute valeur ajoutée sont autant de pistes explorées à l'heure actuelle.

Références

- Adams, M. E., Butlin, K. R., & Thomas, M. (1949). The Isolation and Cultivation of Sulphate-Reducing Bacteria. *Microbiology*, 3(1), 46-59. <https://doi.org/10.1099/00221287-3-1-46>
- Antonio-Martínez, F., Henaut, Y., Vega-Zepeda, A., Cerón-Flores, A. I., Raigoza-Figueras, R., Cetz-Navarro, N. P., & Espinoza-Avalos, J. (2020). Leachate effects of pelagic Sargassum spp. On larval swimming behavior of the coral *Acropora palmata*. *Scientific Reports*, 10(1), 3910. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60864-z>
- Antunes, J., Leão, P., & Vasconcelos, V. (2019). Marine biofilms : Diversity of communities and of chemical cues. *Environmental Microbiology Reports*, 11(3), 287-305. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12694>
- Antunes, J. T., Sousa, A. G. G., Azevedo, J., Rego, A., Leão, P. N., & Vasconcelos, V. (2020). Distinct Temporal Succession of Bacterial Communities in Early Marine Biofilms in a Portuguese Atlantic Port. *Frontiers in Microbiology*, 11, 1938. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01938>
- Arroussi, M., Jia, Q., Bai, C., Zhang, S., Zhao, J., Xia, Z., Zhang, Z., Yang, K., & Yang, R. (2022). Inhibition effect on microbiologically influenced corrosion of Ti-6Al-4V-5Cu alloy against marine bacterium *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Materials Science & Technology*, 109, 282-296. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.084>
- Auty, M. A. E., Gardiner, G. E., McBrearty, S. J., O'Sullivan, E. O., Mulvihill, D. M., Collins, J. K., Fitzgerald, G. F., Stanton, C., & Ross, R. P. (2001). Direct In Situ Viability Assessment of Bacteria in Probiotic Dairy Products Using Viability Staining in Conjunction with Confocal Scanning Laser Microscopy. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(1), 420-425. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.1.420-425.2001>
- Barthel, J., & Deiss, R. (2020). *Limites de la thermodynamique d'équilibre -Quels sont les avantages du diagramme de Pourbaix pour le praticien de la protection contre la corrosion ?*
- Bates, N. R., & Johnson, R. J. (2020). Acceleration of ocean warming, salinification, deoxygenation and acidification in the surface subtropical North Atlantic Ocean. *Communications Earth & Environment*, 1(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00030-5>
- Beech, I. B., & Sunner, J. (2004). Biocorrosion : Towards understanding interactions between biofilms and metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 15(3), Article 3. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2004.05.001>
- Beech, I. B., Szttyler, M., Gaylarde, C. C., Smith, W. L., & Sunner, J. (2014). 2—Biofilms and biocorrosion. In T. Liengen, D. Féron, R. Basséguy, & I. B. Beech (Éds.), *Understanding Biocorrosion* (p. 33-56). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781782421252.1.33>
- Benaïssa, B. (2004). La corrosion des structures métalliques en mer : Types et zones de dégradations. *VIIIèmes Journées, Compiègne*, 667-677. <https://doi.org/10.5150/jngcgc.2004.074-B>
- Bensaada, S. (2019). *7 classification des aciers et des fontes 34 pages*.
- Bermont-Bouis, D., Janvier, M., Grimont, P. a. D., Dupont, I., & Vallaey, T. (2007). Both sulfate-reducing bacteria and Enterobacteriaceae take part in marine biocorrosion of carbon steel. *Journal of Applied Microbiology*, 102(1), Article 1. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.03053.x>
- Bhandari, J., Khan, F., Abbassi, R., Garaniya, V., & Ojeda, R. (2015). Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures – A technical review. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 37, 39-62. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.06.008>
- Boudaud, N., Pineau, S., & Amiel, C. (2010). Characterization of microbial flora associated with marine corrosion : The contribution of FT-IR spectroscopy. *Materiaux et Techniques*, 98(1), 69-79. Scopus. <https://doi.org/10.1051/mattech/2010013>

- Brian-Jaisson, F. (2014). *Identification et caractérisation des exopolymères de biofilms de bactéries marines* [Thèse, Université de Toulon]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01058255>
- Brock, T. D., & Gustafson, J. (1976). Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 32(4), Article 4. <https://doi.org/10.1128/AEM.32.4.567-571.1976>
- Brooks, M. T., Coles, V., Hood, R., & Gower, J. (2018). Factors controlling the seasonal distribution of pelagic Sargassum. *Marine Ecology Progress Series*, 599, 1-18. <https://doi.org/10.3354/meps12646>
- Brooks, M. T., Coles, V. J., & Coles, W. C. (2019). Inertia Influences Pelagic Sargassum Advection and Distribution. *Geophysical Research Letters*, 46(5), 2610-2618. <https://doi.org/10.1029/2018GL081489>
- Bryant, R. D., Jansen, W., Boivin, J., Laishley, E. J., & Costerton, J. W. (1991). Effect of Hydrogenase and Mixed Sulfate-Reducing Bacterial Populations on the Corrosion of Steel. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(10), Article 10. <https://doi.org/10.1128/AEM.57.10.2804-2809.1991>
- Bunet, R. (2020). Biofouling et antifouling biologique. In *L'agriculture durable: Vol. Tome 3 Environnement* (p. pp.293-312). https://www.researchgate.net/publication/339788758_BIOFOULING_ET_ANTIFOULING_BIOLOGIQUE
- Butler, J., & Stoner, A. (1984). Pelagic Sargassum : Has its biomass changed in the last 50 years? *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 31, 1259-1264. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(84\)90061-X](https://doi.org/10.1016/0198-0149(84)90061-X)
- Cabanillas-Terán, N., Hernández-Arana, H. A., Ruiz-Zárata, M.-Á., Vega-Zepeda, A., & Sanchez-Gonzalez, A. (2019). Sargassum blooms in the Caribbean alter the trophic structure of the sea urchin *Diadema antillarum*. *PeerJ*, 7, e7589. <https://doi.org/10.7717/peerj.7589>
- Casazza, T., & Ross, S. (2008). Fishes associated with pelagic Sargassum and open water lacking Sargassum in the Gulf Stream off North Carolina. *Fishery Bulletin*, 106,.
- Cavodeau, F. (2015). *Étude de l'amélioration du comportement au feu de polymères thermoplastiques par utilisation d'alumines trihydratées modifiées et de charges de vitrification*. <https://theses.hal.science/tel-02025504>
- Černoušek, T., Shrestha, R., Kovářová, H., Špánek, R., Ševců, A., Sihelská, K., Kokinda, J., Stouřil, J., & Steinová, J. (2020). Microbially influenced corrosion of carbon steel in the presence of anaerobic sulphate-reducing bacteria. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55(2), Article 2. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1700642>
- Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C., & Wood, R. J. K. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), Article 6. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.129>
- Chapman, J., Hellio, C., Sullivan, T., Brown, R., Russell, S., Kitteringham, E., Le Nor, L., & Regan, F. (2014). Bioinspired synthetic macroalgae : Examples from nature for antifouling applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 86, 6-13. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.036>
- Chen, J., Li, H., Zhang, Z., He, C., Shi, Q., Jiao, N., & Zhang, Y. (2020). DOC dynamics and bacterial community succession during long-term degradation of *Ulva prolifera* and their implications for the legacy effect of green tides on refractory DOC pool in seawater. *Water Research*, 185, 116268. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116268>
- Chen, S., Frank Cheng, Y., & Voordouw, G. (2017). A comparative study of corrosion of 316L stainless steel in biotic and abiotic sulfide environments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 120, 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.014>

- Chevalier, M., Robert, F., Amusant, N., Traisnel, M., Roos, C., & Lebrini, M. (2014). Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, 131, 96-105. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.023>
- Chivot, J. (2004). *Thermodynamique des produits de corrosion Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température* *ehaviour in nuclear waste systems : Proceedings of the 2nd International workshop, Nice, september 2004, Eurocorr 2004*. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.
- Choi, Y.-S., Nescic, S., & Ling, S. (2011). Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1752-1760. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.049>
- Colas, S. (2014). Les proliférations d'algues sur les côtes métropolitaines. *Commissariat général au développement durable Service de l'observation et des statistiques*, n°180, 4.
- Costerton, J. W., Lewandowski, Z., Caldwell, D. E., Korber, D. R., & Lappin-Scott, H. M. (1995). Microbial Biofilms. *Annual Review of Microbiology*, 49(1), Article 1. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.003431>
- Cote Coy, C. (2013). *Biocorrosion de l'acier au carbone dans les systèmes d'injection d'eau de l'industrie du pétrole et du gaz : Nouveaux modèles expérimentaux issus du terrain* [Université de Toulouse]. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00002295/>
- Coutinho, C., Magalhães, F., & Araújo-Jorge, T. (1994). Ultrastructure of sulphidogenic biofilms rich in sulphate-reducing bacteria causing corrosion in the offshore oil extraction platforms off Brazil's Atlantic coast. *J. Gen. Appl. Microbiol*, 40, 227-241.
- Creus, J., Sabot, R., & Refait, P. (2004). Corrosion et protection des métaux en milieu marin. *Bioprocédés et bioproductions*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-cor620>
- Crolet, J. L. (1991). De « biologie et corrosion » à « biocorrosion ». *Matériaux & Techniques*, 78(12), Article 12. <https://doi.org/10.1051/mattech/199078120009>
- Daille, L. K., Aguirre, J., Fischer, D., Galarce, C., Armijo, F., Pizarro, G. E., Walczak, M., De la Iglesia, R., & Vargas, I. T. (2020). Effect of Tidal Cycles on Bacterial Biofilm Formation and Biocorrosion of Stainless Steel AISI 316L. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/jmse8020124>
- Damas, H. (1965). *L'eau de mer : Caractéristiques générales*. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/196843>
- Dang, H., Chen, R., Wang, L., Shao, S., Dai, L., Ye, Y., Guo, L., Huang, G., & Klotz, M. G. (2011). Molecular characterization of putative biocorroding microbiota with a novel niche detection of Epsilon- and Zetaproteobacteria in Pacific Ocean coastal seawaters. *Environmental Microbiology*, 13(11), 3059-3074. Scopus. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02583.x>
- Dang, H., & Lovell, C. R. (2016). Microbial Surface Colonization and Biofilm Development in Marine Environments. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 80(1), Article 1. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00037-15>
- Daumas, S. (1987). *Corrosion bactérienne en géothermie basse température : Mécanismes de corrosion par les bactéries sulfato-réductrices*. 201.
- Davalos Monteiro, R., Van De Wetering, J., Krawczyk, B., & Engelberg, D. L. (2020). Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments. *Metals and Materials International*, 26(5), 630-640. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00403-2>
- Davis, D., Simister, R., Campbell, S., Marston, M., Bose, S., McQueen-Mason, S. J., Gomez, L. D., Gallimore, W. A., & Tonon, T. (2021). Biomass composition of the golden tide pelagic seaweeds *Sargassum fluitans* and *S. natans* (morphotypes I and VIII) to inform valorisation

- pathways. *Science of The Total Environment*, 762, 143134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143134>
- Degrémont SA. (2005). *Mémento technique de l'eau*. Degrémont Suez.
- Devault, D. A., Pierre, R., Marfaing, H., Dolique, F., & Lopez, P.-J. (2021). Sargassum contamination and consequences for downstream uses : A review. *Journal of Applied Phycology*, 33(1), 567-602. <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02250-w>
- Dexter, S. C. (1996). Biofouling and biocorrosion. *Bulletin of Electrochemistry*, 12(1-2), 1-7. Scopus.
- Duan, J., Wu, S., Zhang, X., Huang, G., Du, M., & Hou, B. (2008). Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. *Electrochimica Acta*, 54(1), Article 1. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.085>
- Dubiel, M., Hsu, C. H., Chien, C. C., Mansfeld, F., & Newman, D. K. (2002). Microbial Iron Respiration Can Protect Steel from Corrosion. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(3), Article 3. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.3.1440-1445.2002>
- Dupont-Morral, I. (2005). « Étude de l'inter-influence entre la flore sulfurogène et la protection cathodique » [HDR, Université de Lille]. <http://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/ca50daa0-6529-4813-8733-4c88cdf4fa69>
- Dwivedi, D., Lepková, K., & Becker, T. (2017). Carbon steel corrosion : A review of key surface properties and characterization methods. *RSC Advances*, 7(8), 4580-4610. <https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>
- El Haji, M., Abdelgader, A., Louis, C., & Breton, G. (1998). Un cas de corrosion biologique en eau de bassin portuaire. *La Houille Blanche*, 84(8), 65-69. <https://doi.org/10.1051/lhb/1998096>
- Emerson, D. (2018). The role of iron-oxidizing bacteria in biocorrosion : A review. *Biofouling*, 34(9), 989-1000. <https://doi.org/10.1080/08927014.2018.1526281>
- Enning, D., & Garrelfs, J. (2014). Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria : New Views of an Old Problem. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(4), Article 4. <https://doi.org/10.1128/AEM.02848-13>
- Enning, D., Venzlaff, H., Garrelfs, J., Dinh, H. T., Meyer, V., Mayrhofer, K., Hassel, A. W., Stratmann, M., & Widdel, F. (2012). Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust : Microbial iron corrosion under electroconductive crust. *Environmental Microbiology*, 14(7), Article 7. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2012.02778.x>
- Eren, A. M., Morrison, H. G., Lescault, P. J., Reveillaud, J., Vineis, J. H., & Sogin, M. L. (2015). Minimum entropy decomposition : Unsupervised oligotyping for sensitive partitioning of high-throughput marker gene sequences. *The ISME Journal*, 9(4), Article 4. <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.195>
- Féron, D. (2004). *Contribution à l'étude des phénomènes de biocorrosion des matériaux métalliques* [HDR, Institut National Polytechnique de Toulouse]. FR0403749.
- Ferreira, T., & Rasband, W. (2012). *ImageJ user guide : IJ 1.46r revised edition*.
- Ficetola, G. F., Miaud, C., Pompanon, F., & Taberlet, P. (2008). Species detection using environmental DNA from water samples. *Biology Letters*, 4(4), 423-425. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2008.0118>
- Formenti, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Haywood, J., & Andreae, M. O. (2003). Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D18). <https://doi.org/10.1029/2002JD002648>
- Fouda, A. S., & Ellithy, A. S. (2009). Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 51(4), 868-875. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.011>

- G01 Committee. (1999). *Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/G0001-90R99E01>
- Gabrielli, C., Keddami, M., & Takenouti, H. (2007). Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion. *Matériaux & Techniques*, 95, 385-395. <https://doi.org/10.1051/mattech:2008035>
- Gabrielli, C., & Takenouti, H. (2010). Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion—Techniques stationnaires. *Corrosion Vieillessement*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-cor810>
- Garcia, M., & Procópio, L. (2020). Distinct Profiles in Microbial Diversity on Carbon Steel and Different Welds in Simulated Marine Microcosm. *Current Microbiology*, 77(6), 967-978. Scopus. <https://doi.org/10.1007/s00284-020-01898-4>
- Gower, J., Young, E., & King, S. (2013). Satellite images suggest a new *Sargassum* source region in 2011. *Remote Sensing Letters*, 4(8), Article 8. <https://doi.org/10.1080/2150704X.2013.796433>
- Guernet, M., Guernet, É., & Herrenknecht, C. (2000). *Chimie analytique : Équilibres en solution rappels de cours, questions de réflexion, exercices d'entraînement*. Dunod.
- Guezennec, J. (1990). La biocorrosion. Processus caractéristiques et moyens d'études. *Matériaux & Techniques*, 78(12), Article 12. <https://doi.org/10.1051/mattech/199078120003>
- Hedrich, S., Schlömann, M., & Johnson, D. B. (2011). The iron-oxidizing proteobacteria. *Microbiology*, 157(6), Article 6. <https://doi.org/10.1099/mic.0.045344-0>
- Herrera, L. K., & Videla, H. A. (2009). Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(7), 891-895. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.06.003>
- Hervé, V., Lambourdière, J., René-Trouillefou, M., Devault, D. A., & Lopez, P. J. (2021). *Sargassum* Differentially Shapes the Microbiota Composition and Diversity at Coastal Tide Sites and Inland Storage Sites on Caribbean Islands. *Frontiers in Microbiology*, 12, 701155. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.701155>
- Heydorn, A., Nielsen, A. T., Hentzer, M., Sternberg, C., Givskov, M., Ersbøll, B. K., & Molin, S. (2000). Quantification of biofilm structures by the novel computer program comstat. *Microbiology*, 146(10), 2395-2407. <https://doi.org/10.1099/00221287-146-10-2395>
- Hinds, C., Oxenford, H., Cumberbatch, J., Fardin, F., & Cashman, A. (2016). *Sargassum Management Brief*. 17.
- Ismail, M., Md. Noor, N., Yahaya, N., Abdullah, A., Md. Rasol, R., & A. Rashid, A. S. (2014). Effect of pH and Temperature on Corrosion of Steel Subject to Sulphate-reducing Bacteria. *Journal of Environmental Science and Technology*, 7(4), 209-217. <https://doi.org/10.3923/jest.2014.209.217>
- James, M. N., & Hattingh, D. G. (2015). Case studies in marine concentrated corrosion. *Engineering Failure Analysis*, 47, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.08.013>
- Javaherdashti, R. (2008). *Microbiologically Influenced Corrosion*. Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-074-2>
- Jia, R., Yang, D., Xu, D., & Gu, T. (2017). Anaerobic Corrosion of 304 Stainless Steel Caused by the *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm. *Frontiers in Microbiology*, 8, 2335. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02335>
- Jin, Z. H., Ge, H. H., Lin, W. W., Zong, Y. W., Liu, S. J., & Shi, J. M. (2014). Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution. *Applied Surface Science*, 322, 47-56. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.205>
- Joint, I., Mühling, M., & Querellou, J. (2010). Culturing marine bacteria - an essential prerequisite for biodiscovery: Culturing marine bacteria. *Microbial Biotechnology*, 3(5), 564-575. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2010.00188.x>

- Jorcin, J.-B. (2007). *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*.
- Kappler, A., Bryce, C., Mansor, M., Lueder, U., Byrne, J. M., & Swanner, E. D. (2021). An evolving view on biogeochemical cycling of iron. *Nature Reviews Microbiology*, 19(6), Article 6. <https://doi.org/10.1038/s41579-020-00502-7>
- Kloareg, B., Badis, Y., Cock, J. M., & Michel, G. (2021). Role and Evolution of the Extracellular Matrix in the Acquisition of Complex Multicellularity in Eukaryotes : A Macroalgal Perspective. *Genes*, 12(7), Article 7. <https://doi.org/10.3390/genes12071059>
- Kooli, W. M., Comensoli, L., Maillard, J., Albini, M., Gelb, A., Junier, P., & Joseph, E. (2018). Bacterial iron reduction and biogenic mineral formation for the stabilisation of corroded iron objects. *Scientific Reports*, 8(1), 764. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19020-3>
- Kuang, F., Wang, J., Yan, L., & Zhang, D. (2007). Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel. *Electrochimica Acta*, 52(20), 6084-6088. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.041>
- Lamers, L. P. M., Dolle, G. E. T., Van Den Berg, S. T. G., Van Delft, S. P. J., & Roelofs, J. G. M. (2001). Differential responses of freshwater wetland soils to sulphate pollution. *Biogeochemistry*, 55(1), 87-101. <https://doi.org/10.1023/A:1010629319168>
- Langumier, M. (2011). *Biodétérioration des structures portuaires en acier : Synergie entre la physico-chimie du fer en milieu marin et les micro-organismes sulfurogènes* [La Rochelle]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00717856>.
- Lapointe, B. E. (1995). A comparison of nutrient-limited productivity in Sargassum natans from neritic vs. Oceanic waters of the western North Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 40(3), 625-633. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.3.0625>
- Lapointe, B. E., Brewton, R. A., Herren, L. W., Wang, M., Hu, C., McGillicuddy, D. J., Lindell, S., Hernandez, F. J., & Morton, P. L. (2021). Nutrient content and stoichiometry of pelagic Sargassum reflects increasing nitrogen availability in the Atlantic Basin. *Nature Communications*, 12(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23135-7>
- Lapointe, B. E., West, L. E., Sutton, T. T., & Hu, C. (2014). Ryther revisited : Nutrient excretions by fishes enhance productivity of pelagic Sargassum in the western North Atlantic Ocean. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 458, 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2014.05.002>
- Latosov, E., Loorits, M., Maaten, B., Volkova, A., & Soosaar, S. (2017). Corrosive effects of H₂S and NH₃ on natural gas piping systems manufactured of carbon steel. *Energy Procedia*, 128, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.319>
- Lee, J.-W., Nam, J.-H., Kim, Y.-H., Lee, K.-H., & Lee, D.-H. (2008). Bacterial communities in the initial stage of marine biofilm formation on artificial surfaces. *The Journal of Microbiology*, 46(2), 174-182. <https://doi.org/10.1007/s12275-008-0032-3>
- Legrand, J. (1973). Études de matériaux susceptibles de résister à la corrosion par l'eau de mer. *La Houille Blanche*, 2-3, Article 2-3. <https://doi.org/10.1051/lhb/1973019>
- Li, D. G., Wang, J. D., Chen, D. R., & Liang, P. (2014). Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 272, 448-456. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.121>
- Li, X., Duan, J., Xiao, H., Li, Y., Liu, H., Guan, F., & Zhai, X. (2017). Analysis of Bacterial Community Composition of Corroded Steel Immersed in Sanya and Xiamen Seawaters in China via Method of Illumina MiSeq Sequencing. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1737. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01737>

- Liang, R., Aydin, E., Le Borgne, S., Sunner, J., Duncan, K. E., & Suflita, J. M. (2018). Anaerobic biodegradation of biofuels and their impact on the corrosion of a Cu-Ni alloy in marine environments. *Chemosphere*, *195*, 427-436. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.082>
- Libert, M.-F., & Bildstein, O. (2015). *La biocorrosion : Nouvelles approches—L'Actualité Chimique*. N°400-401, 105-107.
- Lien, T., Madsen, M., Steen, I. H., & Gjerdevik, K. (1998). Desulfobulbus rhabdoformis sp. Nov., a sulfate reducer from a water-oil separation system. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, *48*(2), 469-474. <https://doi.org/10.1099/00207713-48-2-469>
- Little, B. J., & Lee, J. S. (2007). *Microbiologically influenced corrosion*. Wiley-Interscience.
- Little, B. J., & Lee, J. S. (2014). Microbiologically influenced corrosion : An update. *International Materials Reviews*, *59*(7), 384-393. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000035>
- Liu, H., Fu, C., Gu, T., Zhang, G., Lv, Y., Wang, H., & Liu, H. (2015). Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water. *Corrosion Science*, *100*, 484-495. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.023>
- López-Contreras, A. M., Núñez Valenzuela, P., Celis García, B., Driegen, J., Huerta Lwanga, E., Domin, P., Polett Gurrola, M., Rosas-Luis, R., Verde Gómez, Y., & de Vrije, T. (2022). *Sargassum in Mexico : From environmental problem to valuable resource*. Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/574423>
- Louime, C., Fortune, J., & Gervais, G. (2017). *Sargassum* Invasion of Coastal Environments : A Growing Concern. *American Journal of Environmental Sciences*, *13*(1), Article 1. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2017.58.64>
- Ma, Y., Zhang, Y., Zhang, R., Guan, F., Hou, B., & Duan, J. (2020). Microbiologically influenced corrosion of marine steels within the interaction between steel and biofilms : A brief view. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *104*(2), Article 2. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10184-8>
- Magoč, T., & Salzberg, S. L. (2011). FLASH : Fast length adjustment of short reads to improve genome assemblies. *Bioinformatics*, *27*(21), 2957-2963. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btr507>
- Marchal, R. (1999). Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology-revue De L Institut Francais Du Petrole - OIL GAS SCI TECHNOL*, *54*, 649-659. <https://doi.org/10.2516/ogst:1999054>
- Maréchal, J.-P., Hellio, C., & Hu, C. (2017). A simple, fast, and reliable method to predict *Sargassum* washing ashore in the Lesser Antilles. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, *5*, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2017.01.001>
- Martin, L. M., Taylor, M., Huston, G., Goodwin, D. S., Schell, J. M., & Siuda, A. N. S. (2021). Pelagic *Sargassum* morphotypes support different rafting motile epifauna communities. *Marine Biology*, *168*(7), 115. <https://doi.org/10.1007/s00227-021-03910-2>
- Mattio, L., & Payri, C. E. (2011). 190 Years of *Sargassum* Taxonomy, Facing the Advent of DNA Phylogenies. *The Botanical Review*, *77*(1), 31-70. <https://doi.org/10.1007/s12229-010-9060-x>
- Mattio, L., Payri, C. E., & Verlaque, M. (2009). Taxonomic Revision and Geographic Distribution of the Subgenus *Sargassum* (fucales, Phaeophyceae) in the Western and Central Pacific Islands Based on Morphological and Molecular Analyses1. *Journal of Phycology*, *45*(5), 1213-1227. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2009.00737.x>
- Mei, X., Wu, C., Zhao, J., Yan, T., & Jiang, P. (2019). Community Structure of Bacteria Associated With Drifting *Sargassum horneri*, the Causative Species of Golden Tide in the Yellow Sea. *Frontiers in Microbiology*, *10*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01192>
- Melchers, R. E. (2004). Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels. *Corrosion Science*, *46*(7), 1669-1691. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.004>

- Melchers, R. E. (2007). The effects of water pollution on the immersion corrosion of mild and low alloy steels. *Corrosion Science*, 49(8), 3149-3167. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.021>
- Melchers, R. E. (2014). Microbiological and abiotic processes in modelling longer-term marine corrosion of steel. *Bioelectrochemistry*, 97, 89-96. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2013.07.002>
- Melton, E. D., Swanner, E. D., Behrens, S., Schmidt, C., & Kappler, A. (2014). The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle. *Nature Reviews Microbiology*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3347>
- Mendez-Tejeda, R., & Rosado, J., Gladys A. (2019). Influence of climatic factors on Sargassum arrivals to the coasts of the Dominican Republic. *Journal of Oceanography and Marine Science*, 10(2), Article 2. <https://doi.org/10.5897/JOMS2019.0156>
- Mercier-Bion, F., Leon Yoanna, Neff Delphine, Urios Laurent, Wittebroodt Charles, Flachet Margot, & Dillmann Philippe. (2016). 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*, 104(5), 511. <https://doi.org/10.1051/mattech/2017019>
- Meyer, W., & Mitchell, T. G. (1995). Polymerase chain reaction fingerprinting in fungi using single primers specific to minisatellites and simple repetitive DNA sequences : Strain variation in *Cryptococcus neoformans*. *ELECTROPHORESIS*, 16(1), 1648-1656. <https://doi.org/10.1002/elps.11501601273>
- Michotey, V., Blanfuné, A., Chevalier, C., Garel, M., Diaz, F., Berline, L., Le Grand, L., Armougom, F., Guasco, S., Ruitton, S., Changeux, T., Belloni, B., Blanchot, J., Ménard, F., & Thibaut, T. (2020). In situ observations and modelling revealed environmental factors favouring occurrence of *Vibrio* in microbiome of the pelagic Sargassum responsible for strandings. *Science of The Total Environment*, 748, 141216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141216>
- Milledge, J., & Harvey, P. (2016). Golden Tides : Problem or Golden Opportunity? The Valorisation of Sargassum from Beach Inundations. *Journal of Marine Science and Engineering*, 4(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/jmse4030060>
- Miomandre, F., Sadki, S., Audebert, P., & Méallet-Renault, R. (2019). *Électrochimie - 4e éd. : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés*. Dunod.
- Mion, S., Rémy, B., Plener, L., Chabrière, É., & Daudé, D. (2019). *Quorum sensing et quorum quenching* : Comment bloquer la communication des bactéries pour inhiber leur virulence ? *médecine/sciences*, 35(1), 31-38. <https://doi.org/10.1051/medsci/2018310>
- Miteva, V. i., Abadjieva, A. n., & Stefanova, Tz. T. (1992). M13 DNA fingerprinting, a new tool for classification and identification of *Lactobacillus* spp. *Journal of Applied Bacteriology*, 73(4), 349-354. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1992.tb04988.x>
- Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection : A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17-37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>
- Moran, M. A., & Durham, B. P. (2019). Sulfur metabolites in the pelagic ocean. *Nature Reviews Microbiology*, 17(11), Article 11. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0250-1>
- Moura, V., Ribeiro, I., Moriggi, P., Capão, A., Salles, C., Bitati, S., & Procópio, L. (2018). The influence of surface microbial diversity and succession on microbiologically influenced corrosion of steel in a simulated marine environment. *Archives of Microbiology*, 200(10), 1447-1456. <https://doi.org/10.1007/s00203-018-1559-2>
- Muyzer, G., & Stams, A. J. M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6(6), Article 6. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Nguyen, B. C. (1977). Rapport I-13. Le cycle du soufre. *Journées de l'hydraulique*, 14(1), 1-7.

- Ntienoue, J. K., Reguer, A., Robert, F., Naït-Rabah, O., & Roos, C. (2013). Electrochemical Behaviour of a Super Austenitic Stainless Steel in Amazonian Aqueous Environment. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), 4761-4775. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14638-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14638-4)
- Olguin-Maciél, E., Leal-Bautista, R. M., Alzate-Gaviria, L., Domínguez-Maldonado, J., & Tapiá-Tussell, R. (2022). Environmental impact of Sargassum spp. landings: An evaluation of leachate released from natural decomposition at Mexican Caribbean coast. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22123-8>
- Oviatt, C. A., Huizenga, K., Rogers, C. S., & Miller, W. J. (2019). What nutrient sources support anomalous growth and the recent sargassum mass stranding on Caribbean beaches? A review. *Marine Pollution Bulletin*, 145, 517-525. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.049>
- Oyesiku, O. O., & Egunyomi, A. (2014). Identification and chemical studies of pelagic masses of Sargassum natans (Linnaeus) Gaillon and S. fluitans (Borgessen) Borgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 13(10), 1188-1193. <https://doi.org/10.5897/AJB2013.12335>
- Paugam, L., Mao, A., Deborde, J., Goubert, E., Menard, N., Refait, P., & Pineau, S. (2013). Comportement électrochimique des structures métalliques en condition de variations environnementales en zone estuarienne. *Matériaux & Techniques*, 101(5-6), 505. <https://doi.org/10.1051/mattech/2013088>
- Penland, M., Deutsch, S.-M., Falentin, H., Pawtowski, A., Poirier, E., Visenti, G., Le Meur, C., Maillard, M.-B., Thierry, A., Mounier, J., & Coton, M. (2020). Deciphering Microbial Community Dynamics and Biochemical Changes During Nyons Black Olive Natural Fermentations. *Frontiers in Microbiology*, 11. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2020.586614>
- Pereira, I. A. C., Haveman, S. A., & Voordouw, G. (2007). Biochemical, genetic and genomic characterization of anaerobic electron transport pathways in sulphate-reducing *Delta proteobacteria*. In L. L. Barton & W. A. Hamilton (Éds.), *Sulphate-Reducing Bacteria* (p. 215-240). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541490.008>
- Perme, S., Lau, K., Echeverria Boan, M., & Duncan, M. (2021). Electrochemical characteristics of antifouling coated steel structure submerged in Florida natural waters to mitigate micro- and macrofouling. *Construction and Building Materials*, 274. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122087>
- Phan, H. C., Blackall, L. L., & Wade, S. A. (2021). Effect of Multispecies Microbial Consortia on Microbially Influenced Corrosion of Carbon Steel. *Corrosion and Materials Degradation*, 2(2), 133-149. <https://doi.org/10.3390/cmd2020008>
- Phan, H. C., Wade, S. A., & Blackall, L. L. (2019). Is marine sediment the source of microbes associated with accelerated low water corrosion? *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(1), 449-459. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9455-x>
- Phlips, E., & Zeman, C. (1990). Photosynthesis, Growth and Nitrogen Fixation by Epiphytic Forms of Filamentous Cyanobacteria from Pelagic Sargassum. *Bulletin of Marine Science*, 47, 613-621.
- Phong, N. D., Tuong, T. P., Phu, N. D., Nang, N. D., & Hoanh, C. T. (2013). Quantifying Source and Dynamics of Acidic Pollution in a Coastal Acid Sulphate Soil Area. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(11), 1765. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1765-0>
- Phull, B. (2010). Marine Corrosion. In *Shreir's Corrosion* (p. 1107-1148). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00046-9>
- Pineau, S., Sabot, R., Quillet, L., Jeannin, M., Caplat, Ch., Dupont-Morrall, I., & Refait, Ph. (2008). Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel

- associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corrosion Science*, 50(4), 1099-1111. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.029>
- Procópio, L. (2019). The role of biofilms in the corrosion of steel in marine environments. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 35(5), Article 5. <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2647-4>
- Pusparizkita, Y. M., Fardilah, V. A., Aslan, C., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2023). Understanding of low-carbon steel marine corrosion through simulation in artificial seawater. *AIMS Materials Science*, 10(3), 499-516. <https://doi.org/10.3934/matensci.2023028>
- Putman, N. F., & Hu, C. (2022). Sinking *Sargassum*. *Geophysical Research Letters*, 49(17). <https://doi.org/10.1029/2022GL100189>
- Rad, S., Rivé, K., & Allègre, C. J. (2011). Weathering regime associated with subsurface circulation on volcanic islands. *Aquatic Geochemistry*, 17(3), 221-241. <https://doi.org/10.1007/s10498-011-9122-7>
- Rajeev, M., Sushmitha, T. J., Toleti, S. R., & Pandian, S. K. (2019). Culture dependent and independent analysis and appraisal of early stage biofilm-forming bacterial community composition in the Southern coastal seawater of India. *Science of The Total Environment*, 666, 308-320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.171>
- Reche, I., Ortega-Retuerta, E., Romera, O., Villena, E. P., Baquero, R. M., & Casamayor, E. O. (2009). Effect of Saharan dust inputs on bacterial activity and community composition in Mediterranean lakes and reservoirs. *Limnology and Oceanography*, 54(3), 869-879. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.3.0869>
- Refait, P., Pineau, S., Sabot, R., Antony, H., & Jeannin, M. (2013). Mécanismes de la corrosion des aciers au carbone en zone de marnage. *Matériaux & Techniques*, 101(5-6), 501. <https://doi.org/10.1051/mattech/2013084>
- Reisch, C. R., Moran, M. A., & Whitman, W. B. (2011). Bacterial Catabolism of Dimethylsulfoniopropionate (DMSP). *Frontiers in Microbiology*, 2, 172. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00172>
- Resiere, D., Mehdaoui, H., Florentin, J., Gueye, P., Lebrun, T., Blateau, A., Viguier, J., Valentino, R., Brouste, Y., Kallel, H., Megarbane, B., Cabie, A., Banydeen, R., & Neviere, R. (2021). *Sargassum* seaweed health menace in the Caribbean : Clinical characteristics of a population exposed to hydrogen sulfide during the 2018 massive stranding. *Clinical Toxicology*, 59(3), 215-223. <https://doi.org/10.1080/15563650.2020.1789162>
- Richard, W., Erable, B., & Bergel, A. (2018). Whole cell (microbial) electrocatalysis of the oxygen reduction reaction (ORR). In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry : Surface Science and Electrochemistry* (p. 920-929). Scopus. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13338-4>
- Robledo, D., Vázquez-Delfín, E., Freile-Peegrín, Y., Vázquez-Elizondo, R. M., Qui-Minet, Z. N., & Salazar-Garibay, A. (2021). Challenges and Opportunities in Relation to *Sargassum* Events Along the Caribbean Sea. *Frontiers in Marine Science*, 8, 699664. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.699664>
- Rodríguez-Martínez, R. E., Medina-Valmaseda, A. E., Blanchon, P., Monroy-Velázquez, L. V., Almazán-Becerril, A., Delgado-Pech, B., Vázquez-Yeomans, L., Francisco, V., & García-Rivas, M. C. (2019). Faunal mortality associated with massive beaching and decomposition of pelagic *Sargassum*. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 201-205. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.015>
- Romaine, A. (2014). *Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : Hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques* [Université de La Rochelle]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01175486>

- Rubio, C. (2002). *Compréhension des mécanismes d'adhésion des biofilms en milieu marin en vue de la conception de nouveaux moyens de prévention* [Université Paris 6]. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/222/>
- Ruiz-Luna, H., Porcayo-Calderón, J., Mora-García, A. G., López-Báez, I., Martínez-Gomez, L., & Muñoz-Saldaña, J. (2019). Corrosion Performance of AISI 304 Stainless Steel in CO₂-Saturated Brine Solution. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(6), 1226-1235. <https://doi.org/10.1134/S2070205119060261>
- Saitou, N., & Nei, M. (1987). The neighbor-joining method: A new method for reconstructing phylogenetic trees. *Molecular Biology and Evolution*, 4(4), 406-425. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.molbev.a040454>
- Salter, M. A., Rodríguez-Martínez, R. E., Álvarez-Filip, L., Jordán-Dahlgren, E., & Perry, C. T. (2020). Pelagic Sargassum as an emerging vector of high rate carbonate sediment import to tropical Atlantic coastlines. *Global and Planetary Change*, 195, 103332. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103332>
- Schell, J., Goodwin, D., & Siuda, A. (2015). Recent Sargassum Inundation Events in the Caribbean : Shipboard Observations Reveal Dominance of a Previously Rare Form. *Oceanography*, 28, 8-10. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.70>
- Serna, F., Lagneau, J., & Carpentier, J.-M. (2014). *La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques*. 116.
- Sigg, L., Behra, P., & Stumm, W. (2014). *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod.
- Smetacek, V., & Zingone, A. (2013). Green and golden seaweed tides on the rise. *Nature*, 504(7478), Article 7478. <https://doi.org/10.1038/nature12860>
- Smith, M., Bardiau, M., Brennan, R., Burgess, H., Caplin, J., Ray, S., & Urios, T. (2019). Accelerated low water corrosion : The microbial sulfur cycle in microcosm. *Npj Materials Degradation*, 3(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0099-9>
- Stancu, M. M. (2022). Role of Indigenous Bacteria in Corrosion of Two Types of Carbon Steel. *Microorganisms*, 10(12), 2451. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10122451>
- Starosvetsky, J., Starosvetsky, D., Pokroy, B., Hilel, T., & Armon, R. (2008). Electrochemical behaviour of stainless steels in media containing iron-oxidizing bacteria (IOB) by corrosion process modeling. *Corrosion Science*, 50(2), 540-547. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.07.008>
- Steudel, R. (2020). *The Chemical Sulfur Cycle* (p. 11). https://doi.org/10.2166/9781789060966_0011
- Sun, L., Xiong, Z., Qiu, J., Zhu, Y., & Macdonald, D. D. (2020). Corrosion behavior of carbon steel in dilute ammonia solution. *Electrochimica Acta*, 364, 137295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137295>
- Tang, D.-Z., Du, Y.-X., Lu, M.-X., Liang, Y., Jiang, Z.-T., & Dong, L. (2015). Effect of pH value on corrosion of carbon steel under an applied alternating current : Effect of pH value on AC corrosion of steel. *Materials and Corrosion*, 66(12), 1467-1479. <https://doi.org/10.1002/maco.201508365>
- Taylor, R., Sotka, E., & Hay, M. (2002). Tissue-specific induction of herbivore resistance : Seaweed response to amphipod grazing. *Oecologia*, 132, 68-76. <https://doi.org/10.1007/s00442-002-0944-2>
- Telegdi, J., Shaban, A., & Vastag, G. (2018). *Biocorrosion- steels* (p. 28-42).
- Theirlynck, T., Mendonça, I., Engelen, A., Bolhuis, H., Collado-Vides, L., Tussenbroek, B., García-Sánchez, M., Zettler, E., Muyzer, G., & Amaral-Zettler, L. (2023). Diversity of the holopelagic Sargassum microbiome from the Great Atlantic Sargassum Belt to coastal stranding locations. *Harmful Algae*, 122, 102369. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2022.102369>
- Tobío Pérez, I., Alfonso Cardero, A., Díaz Domínguez, Y., Pohl, S., Piloto-Rodríguez, R., & Lapuerta, M. (2022). Thermochemical Conversion of Sargassum for Energy Production : A

- Comprehensive Review. *BioEnergy Research*, 15. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10382-1>
- Tornos, F., Barriga, F., Marcoux, E., Pascual, E., Pons, J., Relvas, J., & Velasco Roldán, F. (2000). *The Iberian Pyrite Belt : Database on Global VMS Districts*.
- Trigodet, F. (2015). *Ecologie microbienne des biofilms responsables de l'anoblissement des aciers inoxydables en milieu marin*. Université de Bretagne Occidentale.
- Trinanes, J., Putman, N. F., Goni, G., Hu, C., & Wang, M. (2023). Monitoring pelagic *Sargassum* inundation potential for coastal communities. *Journal of Operational Oceanography*, 16(1), 48-59. <https://doi.org/10.1080/1755876X.2021.1902682>
- Unsal, T., Ilhan-Sungur, E., Arkan, S., & Cansever, N. (2016). Effects of Ag and Cu ions on the microbial corrosion of 316L stainless steel in the presence of *Desulfovibrio* sp. *Bioelectrochemistry*, 110, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.03.008>
- Usher, K. M., Kaksonen, A. H., Cole, I., & Marney, D. (2014). Critical review : Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 93, 84-106. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.05.007>
- Usher, K. M., Kaksonen, A. H., & MacLeod, I. D. (2014). Marine rust tubercles harbour iron corroding archaea and sulphate reducing bacteria. *Corrosion Science*, 83, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.014>
- van Tussenbroek, B. I., Hernández Arana, H. A., Rodríguez-Martínez, R. E., Espinoza-Avalos, J., Canizales-Flores, H. M., González-Godoy, C. E., Barba-Santos, M. G., Vega-Zepeda, A., & Collado-Vides, L. (2017). Severe impacts of brown tides caused by *Sargassum* spp. On near-shore Caribbean seagrass communities. *Marine Pollution Bulletin*, 122(1-2), Article 1-2. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.057>
- Vaquer-Sunyer, R., & Duarte, C. M. (2008). Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(40), 15452-15457. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803833105>
- Vastra, M. (2015). *Étude de la biocorrosion d'un ouvrage d'art en eau saumâtre : Cas du pont du Larivot*. Université des Antilles.
- Vázquez-Delfín, E., Ávila-Velázquez, V., & Robledo, D. (2020). *SargaZoom* (Version 1.1.2) [Logiciel]. Cinvestav Mérida. <https://apps.apple.com/us/app/sargazoom/id1526758646>
- Vishwakarma, V., & Anandkumar, B. (2018). Molecular biological tools in concrete biodeterioration – a mini review. *Environmental Technology Reviews*, 7(1), Article 1. <https://doi.org/10.1080/21622515.2018.1542945>
- Wan, A. H. L., Wilkes, R. J., Heesch, S., Bermejo, R., Johnson, M. P., & Morrison, L. (2017). Assessment and Characterisation of Ireland's Green Tides (*Ulva* Species). *PLOS ONE*, 12(1), e0169049. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0169049>
- Wang, C., Yu, R., & Zhou, M. (2011). Acute toxicity of live and decomposing green alga *Ulva* (Enteromorpha) prolifera to abalone *Haliotis discus hannai*. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 29(3), 541-546. <https://doi.org/10.1007/s00343-011-0126-3>
- Wang, M., Hu, C., Barnes, B. B., Mitchum, G., Lapointe, B., & Montoya, J. P. (2019). The great Atlantic *Sargassum* belt. *Science*, 365(6448), 83-87. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7912>
- Wasmund, K., Mußmann, M., & Loy, A. (2017). The life sulfuric : Microbial ecology of sulfur cycling in marine sediments. *Environ Microbiol Rep*, 9(4), 323-344. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12538>
- Weisburg, W. G., Barns, S. M., Pelletier, D. A., & Lane, D. J. (1991). 16S ribosomal DNA amplification for phylogenetic study. *Journal of Bacteriology*, 173(2), 697-703. <https://doi.org/10.1128/jb.173.2.697-703.1991>

- Wen, J. (2017). *Investigation of Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) by Sulfate Reducing Bacteria (SRB) Biofilms and Its Mitigation Using Enhanced Biocides*. Ohio.
- Wiener, M. S., Salas, B. V., Quintero-Núñez, M., & Zlatev, R. (2006). Effect of H₂S on corrosion in polluted waters : A review. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 41(3), 221-227. <https://doi.org/10.1179/174327806X132204>
- Yin, H., & Wu, Y. (2016). Factors Affecting the Production of Volatile Organic Sulfur Compounds (VOSCs) from Algal-Induced Black Water Blooms in Eutrophic Freshwater Lakes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(9), 356. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3061-2>
- Zamora, A. C., & Malaver, N. (2012). *Methodological aspects for the culture and quantification of heterotrophic*.
- Zhang, X., Yang, S., Zhang, W., Guo, H., & He, X. (2014). Influence of outer rust layers on corrosion of carbon steel and weathering steel during wet–dry cycles. *Corrosion Science*, 82, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.016>
- Zhao, D., Cao, X., Huang, R., Zeng, J., & Wu, Q. L. (2017). Variation of bacterial communities in water and sediments during the decomposition of Microcystis biomass. *PLOS ONE*, 12(4), e0176397. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176397>

Table des figures

Figure I-1 Schéma d'un arbre phylogénétique simplifié indiquant la position des algues brunes, rouges et vertes. Traduit de Kloareg et al., 2021. _____	6
Figure I-2 Schéma d'un exemple d'organisation générale avec <i>Sargassum filipendula</i> . Modifié et traduit de Taylor et al., 2002. _____	7
Figure I-3 Photographies des espèces de sargasses majoritairement présentes dans les radeaux s'échouant sur les côtes de la Martinique : <i>Sargassum fluitans</i> III et <i>Sargassum natans</i> VIII, <i>Sargassum natans</i> I (de gauche à droite). _____	8
Figure I-4 Abondance relative des taxons retrouvés sur les radeaux de sargasses présents dans la Caraïbe. Adaptée de Theirlynck et al., 2023. _____	11
Figure I-5 Carte des courants et des mouvements des sargasses entre l'Afrique de l'Ouest et le Golfe du Mexique. En rouge : zones d'échouements de sargasses. Selon Tobío Pérez et al., 2022. _____	12
Figure I-6 (a) Ceinture de sargasses présentes en Atlantique (Great Atlantic Sargassum Belt) vue par satellite à l'aide du capteur MODIS entre l'Afrique de l'Ouest et le Golfe du Mexique. (b) Estimation de la biomasse fraîche au cours du temps entre l'Afrique de l'Ouest et le Golfe du Mexique. Modifié et traduit de Wang et al., 2019. _____	13
Figure I-7 Rejets fluviaux provenant de l'Amazone de 2009 à 2018 déversés en mer enregistrés à la station d'Obidos (Brésil). Modifié et traduit d'Oviatt et al., 2019. _____	14
Figure I-8 Répartition des zones en milieu marin en fonction de la perte de masse. Modifié et traduit de Phull, 2010 _____	18
Figure I-9 Schéma simplifié de la corrosion localisée du fer en milieu basique en présence d'oxygène. _____	21
Figure I-10 Diagramme de Pourbaix du fer en milieu aqueux à 25°C. A: oxydation de l'eau; B : réduction de l'eau Selon Gabrielli et Takenouti, 2010 _____	25
Figure I-11 Diagramme de Pourbaix du soufre (1mM) en milieu aqueux à 25°C. Selon Steudel, 2020. _____	25
Figure I-12 Schéma simplifié des principaux facteurs impliqués dans les phénomènes de corrosion marine. N : azote; P : phosphate ; MSR : microorganismes sulfato-réducteurs. Inspiré de Bhandari et al., 2014 et de James et Hattingh, 2015 _____	28
Figure I-13 Variation de la concentration en oxygène dissous (OD) en fonction de la température en eau de mer naturelle d'une salinité à 35 psu. Traduit de Phull, 2010. _____	29
Figure I-14 Les différentes étapes de formation d'un biofilm en surface d'un acier. Inspiré d'Antunes et al., 2019. _____	32
Figure I-15 Répartition des bactéries en fonction d'un gradient en oxygène dissous. _____	33
Figure I-16 Schéma du cycle du fer. Inspiré de Kappler et al., 2021. _____	36
Figure I-17 Schéma du cycle du soufre. Inspiré de Wasmund et al., 2017 et Moran et Durham, 2019. _____	38

Figure I-18 Schéma montrant le métabolisme sulfato-réducteur en présence de sulfates. Adapté et modifié de Muyzer et Stams, 2008.	39
Figure II-1 Frise chronologique des différentes campagnes expérimentales réalisées. MB ½ : bouillon marin à 50%; MB: bouillon marin à 100%; EDM : eau de mer.	45
Figure II-2 Carte de la Martinique avec les positions des sites sélectionnés. Carte modifiée d'Eric Gaba.	48
Figure II-3 Photographie du Port du Marigot en présence de sargasses échouées (gauche) et patch de sargasses en décomposition (droite). A : ponton d'amarrage, B : digue, C : zone de fixation des échantillons, D : sargasses échouées, E : patch de sargasses en décomposition et F : dispositif d'exposition des coupons d'aciers fixé au ponton.	49
Figure II-4 Photographies de Frégate Est 2 en absence (gauche) et en présence de sargasses (droite). A : ponton, B : zone de fixation des échantillons, C : barrage flottant, D : sargasses, E : zone où est positionné le capteur d'hydrogène sulfuré (H ₂ S) et F : plage.	50
Figure II-5 Photographies de la Baie de Cosmy en absence de sargasses (gauche) et après échouement (présence de lixiviats de sargasses) (droite) (La Trinité, Martinique). A : port de pêche, B : barrage flottant, C : sargasses, D : zone de fixation des échantillons	51
Figure II-6 Estimation de la couverture par les sargasses pour 1m ² d'eau de surface (carré bleu) avant et après traitement d'image avec le logiciel ImageJ au Port du Marigot (PM) et à Frégate Est 2 (FE2).	52
Figure II-7 Photographie d'un cadre immergé au Port du Marigot. A : cadre en acier inoxydable 316L, B : fil nylon de 0,2 mm de diamètre, C : coupon d'acier, D : sleeve double en acier inoxydable.	54
Figure II-8 Microcosmes réalisés en laboratoire avec les eaux des sites du Port du Marigot et de Cosmy en condition stérile (eau de mer autoclavée), en condition non stérile (eau de mer filtrée) et en condition sargasses (eau de mer filtrée + sargasses). A : tuyau pour aération, B : filtre seringue à 0,2µm, C : coupon d'acier et D : sargasses.	55
Figure II-9 Schéma du principe de la microscopie électronique à balayage (Cavodeau, 2015).	61
Figure II-10 Schéma montrant les principales particules émises par la matière suite à l'interaction avec un faisceau incident d'électrons primaires. Site : Moyens-microscopie-principes-meb Laboratoire MSSMAT, s.d.).	61
Figure II-11 Photographie des plots de résine contenant les demi-coupons d'acier DC01 obtenus après polissage. A : plot de résine et B : coupon.	62
Figure II-12 Schéma du phénomène de diffraction (Serna, Lagneau et Carpentier, 2014).	63
Figure II-13 : Schéma d'un microscope confocal à balayage laser. Site de Zeiss®	64
Figure II-14 A-Schéma d'un système à 3 électrodes. B- Photographie d'un duplicat de cellules électrochimiques. A : contre-électrode en platine, B: électrode de référence au calomel saturée, C : électrode de travail (coupon d'acier attaché à un fil de platine, D : bocal de 500 mL contenant l'eau du site étudié.	66

Figure II-15 Schéma montrant un déphasage dû à une perturbation sinusoïdale entre le signal de la tension (U) et courant (i) _____	68
Figure II-16 Circuit équivalent d'une interface électrode-électrolyte en présence d'un transfert de charges. Modifié de Gabrielli et al., 2007 _____	70
Figure II-17 Diagramme de Nyquist équivalent à un transfert de charges modélisé par le circuit simple. _____	70
Figure II-18 Exemple de courbe d'intensité i-potentiel E obtenue à l'issue de la polarisation linéaire.	72
Figure II-19 Courbes de polarisation anodique et cathodique représentées selon la méthode de Tafel.	72
Figure II-20 Schéma montrant les étapes pour l'isolement de souches bactériennes provenant des aciers, de sargasses et d'eau de mer après 3 mois et une nuit d'immersion. _____	77
Figure II-21 Schéma présentant les étapes de la PCR _____	79
Figure III-1 Température moyenne relevée en fonction du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) selon les saisons et la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées uniquement à Co. _____	86
Figure III-2 Valeurs de salinité et de conductivité moyennes relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) selon les saisons et la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées visibles uniquement à Co. _____	87
Figure III-3 pH moyens mesurés au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types.. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées uniquement à Co. _____	89
Figure III-4 Aspect des sargasses au Port du Marigot à différentes périodes dont les pH mesurés étaient respectivement de 7,4 (Octobre 2021), 5,8 (Novembre 2021), 6,5 (Mars 2022), 6,3 (Juillet 2022) et 6,6 (Août 2022). _____	89
Figure III-5 Concentrations moyennes en oxygène dissous relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées uniquement à Co. _____	90
Figure III-6 Potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps relevé au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées; présence de sargasses échouées visibles uniquement à Co. _____	91
Figure III-7 Concentrations moyennes en chlorures relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux	

de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées uniquement à Co. _____	92
Figure III-8 Concentrations moyennes en sulfates relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées uniquement à Co à ces deux dates. _____	93
Figure III-9 Concentrations moyennes en nitrates relevées au cours du temps au port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) en fonction des saisons et de la présence de radeaux de sargasses. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types. présence de sargasses échouées ; présence de sargasses échouées uniquement à Co à ces deux dates. _____	95
Figure III-10 Abondance relative des communautés bactériennes (par ordre) retrouvées dans l'eau de mer du Port du Marigot au mois d'octobre 2021. _____	99
Figure III-11 Abondance relative des communautés bactériennes (au niveau du phylum) retrouvée dans l'eau de mer du Port du Marigot (A) et dans les eaux de mer de Guadeloupe et Martinique par Hervé et al., 2021 (B). _____	100
Figure III-12 Macrographies des cadres et coupons immergés pendant 90 jours au Port de Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co). Flèches jaunes : balanes fixées à la surface du 304L. _____	101
Figure III-13 Estimation du biovolume associé aux surfaces des coupons d'aciers inoxydables 304L marqués au SYTO9 par microscopie confocale après immersion de 7 jours (A) et 60 jours (B) au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co). Vert = bactéries ; rouge = organisme chlorophyllien. _____	102
Figure III-14 Estimation du biovolume des coupons de 304L après 7 jours d'immersion sur site dans la baie de Cosmy (Co) et au Port du Marigot (PM). *** très significatif (p-value <0,01); ** significatif (p-value <0,03; * peu significatif (p-value < 0,05). _____	104
Figure III-15 Estimation du biovolume des coupons de 316L après 15 jours et 30 jours d'immersion sur site "terrain" et en laboratoire (eau de mer filtrée à 20 µm) dans la baie de Cosmy (Co) et au Port du Marigot (PM). *** très significatif (p-value <0,01); ** significatif (p-value <0,03; * peu significatif (p-value < 0,05). _____	104
Figure III-16 Estimation du biovolume associé aux surfaces des coupons d'aciers inoxydables 316L marqués au SYTO9 par microscopie confocale après immersion de 15 jours dans deux conditions : laboratoire (eau de mer filtrée à 20 µm), Sargasses (eau de filtrée à 20 µm + sargasses) et terrain (sur site). Vert = bactéries ; rouge = organisme chlorophyllien. *** très significatif (p-value <0,01) ; ** significatif (p-value <0,03; * peu significatif (p-value < 0,05). _____	105
Figure III-17 Répartition des communautés microbiennes en surface de coupons d'acier inoxydable 316L observées au MEB avant immersion (A) et après 30 jours d'immersion au port du Marigot (B-C :	

bactéries montrées par les flèches blanches) et à Cosmy (D-E : bactéries associées à des filaments d'EPS montrés par les flèches oranges).	107
Figure III-18 Abondance relative des communautés bactériennes (par classe) retrouvées sur le 304L après 90 jours d'immersion au Port du Marigot (PM) et dans la baie de Cosmy (Co).	108
Figure III-19 Abondance relative des communautés bactériennes (par ordre) retrouvées sur le 304L après 90 jours d'immersion au Port du Marigot (PM) et dans la baie de Cosmy (Co).	109
Figure III-20 Abondance relative des communautés bactériennes (par espèces) retrouvées sur les coupons de 304L après 90 jours d'immersion au Port du Marigot (PM) et de la baie de Cosmy (Co).	110
Figure III-21 Abondance relative des communautés bactériennes (par classes) retrouvées sur les sargasses du Port du Marigot (Mix PM) et de la baie de Cosmy (Mix CO).	111
Figure III-22 Proportions des ordres Desulfobacterales, Desulfovibrionales et Desulfomonadales composant le phylum des Thermodesulfobacteriota retrouvées sur les sargasses dans la baie de Cosmy (Mix Co) et au Port du Marigot (Mix PM).	112
Figure III-23 Schéma explicatif des codes attribués en fonction du site, de la zone de prélèvement (acier carbone : C, acier inoxydable : I, filtrat eau de mer : F et sargasse : S), des conditions de culture (aérobie ou anaérobie : ana) et du numéro de la souche isolée.	113
Figure III-24 Arbre phylogénétique réalisée avec la méthode "Neighbour joining" regroupant les souches isolées au Port du Marigot des biofilms sur les coupons d'acier carbone DC01, d'acier inoxydable 304L, de sargasses et de filtrat d'eau de mer.	115
Figure III-25 Arbre phylogénétique réalisée avec la méthode "Neighbour joining" regroupant les souches isolées à Frégate Est 2 des biofilms sur les coupons d'acier carbone DC01, d'acier inoxydable 304L, de sargasses et de filtrat d'eau de mer.	116
Figure III-26 Arbre phylogénétique réalisée avec la méthode "Neighbour joining" regroupant les souches isolées dans la baie de Cosmy des biofilms sur les coupons d'acier carbone DC01, d'acier inoxydable 304L, de sargasses et de filtrat d'eau de mer.	117
Figure III-27 Abondance relative des genres isolés à partir des biofilms de surface des aciers DC01 et 304L, de biofilms de sargasses et de biofilms obtenus après filtration d'eau de mer sur membrane stérile de 0,2 µm au Port du Marigot, à Frégate Est 2 et à Cosmy.	118
Figure IV-1 Macrographies des coupons immergés d'acier carbone DC01 au cours du temps au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co).	120
Figure IV-2 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 non immergé (A) et immergés au Port du Marigot (B) pendant 7 jours.	123
Figure IV-3 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 immergés à Frégate Est 2 (A) et dans la baie de Cosmy (B) pendant 7 jours.	124
Figure IV-4 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 immergés à Port du Marigot (A) et à Frégate Est 2 (B) pendant 60 jours.	125

Figure IV-5 Cartographies chimiques par MEB-EDX de coupons de DC01 immergés dans la baie de Cosmy (B) pendant 60 jours.	126
Figure IV-6 Profil de surface de coupons d'acier DC01 par MEB immergé au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co) de 0 à 120 jours.	127
Figure IV-7 Spectres obtenus par DRX à partir de coupons immergés pendant 10 jours et 1 mois d'acier carbone DC01 au Port du Marigot (Marigot) et dans la baie de Cosmy (Cosmy).	128
Figure IV-8 Macrographies des coupons immergés d'aciers inoxydables 304L (A) et 316L (B) au cours du temps au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et à Cosmy (Co).	130
Figure IV-9 Spectres obtenus par DRX à partir de coupons immergés pendant 15 jours et 1 mois d'acier inoxydable 316L au Port du Marigot et à Cosmy.	131
Figure IV-10 Diagrammes de Nyquist (gauche) et Bode (droite) obtenus pour l'acier carbone DC01 immergé au Port du Marigot (PM). A : circuit avec une constante de temps ; B : circuit avec un élément de diffusion.	133
Figure IV-11 Diagrammes de Nyquist (gauche) et Bode (droite) obtenus pour l'acier carbone DC01 immergé à Frégate Est 2 (FE2). A : circuit avec une constante de temps.	136
Figure IV-12 Diagramme de Nyquist et de Bode obtenus pour l'acier carbone DC01 après immersion sur le site de la baie de Cosmy. A : circuit avec une constante de temps ; B : circuit avec un élément diffusionnel.	137
Figure IV-13 Courbes de polarisation des coupons d'aciers immergés au Port du Marigot après application de la méthode de Tafel.	139
Figure IV-14 Courbes de polarisation des coupons d'aciers immergés à Frégate Est 2 après application de la méthode de Tafel.	140
Figure IV-15 Courbes de polarisation des coupons immergés dans la baie de Cosmy obtenues par la méthode de Tafel.	142
Figure IV-16 Vitesses de corrosion obtenues par la méthode de Tafel pour l'acier carbone DC01 immergé au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co).	143
Figure IV-17 Vitesses de corrosion obtenues par gravimétrie pour l'acier carbone DC01 immergé au Port du Marigot (PM), à Frégate Est 2 (FE2) et dans la baie de Cosmy (Co).	143
Figure IV-18 Diagramme de Nyquist et de Bode pour l'acier 304L immergé au Port du Marigot. A : circuit pour deux constantes de temps type ECP ; B : circuit avec un élément diffusionnel et une constante de temps type ECP.	145
Figure IV-19 Diagramme de Nyquist et de Bode pour l'acier 304L immergé à Frégate Est 2 A : circuit avec une constante de temps.	147
Figure IV-20 Diagrammes de Nyquist et de Bode de coupons 304L immergés dans la baie de Cosmy de 0 à 120 jours.	148
Figure IV-21 Diagramme de Nyquist et de Bode de coupons de 316L immergés au Port du Marigot (A) et dans la baie de Cosmy (B) de 0 à 120 jours.	151

Figure IV-22 Circuits équivalents ECP utilisés pour modéliser les systèmes étudiés: A avec deux constantes de temps type ECP, B avec un élément de diffusion et une constante de temps type ECP et C : avec un élément de diffusion. _____	152
Figure IV-23 Courbes de polarisation obtenues après immersion d'acier 304L au Port du Marigot pour application de la méthode Tafel _____	154
Figure IV-24 Courbes de polarisation obtenues après immersion d'acier 304L à Frégate Est 2 pour application de la méthode Tafel. * Une seule valeur. _____	155
Figure IV-25 Courbes de polarisation obtenues après immersion d'acier 304L à Cosmy pour application de la méthode Tafel. * Une seule valeur. _____	156
Figure IV-26 Courbes de polarisation des coupons d'acier 316 immergés au Port du Marigot pour application de la méthode Tafel. _____	158
Figure IV-27 Courbes de polarisation des coupons d'acier 316 immergés dans la baie de Cosmy pour application de la méthode Tafel. _____	159
Figure IV-28 Matrice de corrélation montrant l'influence des paramètres physico-chimiques (température : Temp, pH, potentiel redox : Redox, conductivité : Cond, salinité : Sal, concentration en oxygène dissous (DO)), la vitesse de corrosion v_{corr} , sargasses, la teneur en chrome et nickel. ____	162
Figure IV-29 Distribution des données sous forme de boîte à moustache de la vitesse de corrosion v_{corr} en fonction du type d'acier pour les sites du Port du Marigot, de Frégate Est 2 et de Cosmy _____	163
Figure IV-30 Distribution des données sous forme de boîte à moustache de la vitesse de corrosion v_{corr} en fonction des sites du Port du Marigot (PM), de Frégate Est 2 (FE2) et de Cosmy (Co) pour les 3 aciers (DC01, 304L et 316L) pris ensemble. _____	164
Figure IV-31 Analyse en composante principale (ACP) représentant les variables les mieux représentées dans le plan pH, DO, potentiel redox (Redox), Sargasses, vitesse de corrosion (v_{corr}) et le pourcentage de chrome (Cr) et de nickel (Ni). _____	164
Figure V-1 Macrographies des coupons d'acier DC01 en eau de mer synthétique stérile aux pH 6, 7 et 8 après 15 jours d'immersion. _____	167
Figure V-2 Diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour l'acier DC01 à 0 (A) et 15 jours (B) immergés dans de l'eau de mer stérile à pH 6, à pH 7 et pH 8. _____	169
Figure V-3 Courbes de polarisation des coupons d'acier DC01 pour application de la méthode Tafel pour les conditions pH 6, pH 7 et pH 8 en eau de mer synthétique. _____	171
Figure V-4 Température (A) et pH (B) mesurées pour les différentes conditions : stérile (S), labo filtrée (NS), labo + sargasses (Sarg) et sur site (terrain) pour le Port du Marigot. _____	174
Figure V-5 Température (A) et pH (B) mesurées pour les différentes conditions : stérile (S), labo filtrée (NS), labo + sargasses (Sarg) et sur site (terrain) à Cosmy. _____	175
Figure V-6 Concentration en oxygène dissous mesurées pour le DC01 et le 316L en laboratoire et sur le terrain pour le site du Port du Marigot. _____	176

Figure V-7 Concentration en oxygène dissous mesurées pour le DC01 et le 316L en laboratoire et sur le terrain pour le site de Cosmy. _____	177
Figure V-8 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), sargasses (Sarg), terrain (Terr), stérile (S) au Port du Marigot. _____	178
Figure V-9 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), terrain (Terr), stérile (S) à Cosmy. _____	181
Figure V-10 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), sargasses (Sarg), terrain (Terr), stérile (S) au Port du Marigot. _____	184
Figure V-11 Diagrammes de Nyquist (gauche) et de Bode (droite) pour l'acier 316L pour les conditions non stérile (NS), sargasses (Sarg), terrain (Terr), stérile (S) à Cosmy. _____	187
Figure V-12 Exemples des souches MCana2 (<i>Celeribacter ethanolicus</i>) (pas de coloration) et MFana 5 (<i>Pseudoceanicola marinus</i>) (coloration grise : cercles rouges) sur milieu Postgate E après 20 jours d'incubation à 30°C. _____	191
Figure V-13 Souches CIana1 (<i>V.alginolyticus</i>) et Mix (MCana2, MFana5, MFana2 et CIana1) ayant affiché un dépôt noir (flèches jaunes) en présence d'un coupon d'acier DC01 et pour un duplicat _	193
Figure V-14 Concentration en sulfates après 15 jours d'incubation en présence d'un coupon d'acier DC01 et en présence des souches MFana 5 (<i>P.marinus</i>), CIana 1 (<i>V.alginolyticus</i>), MFana 2 (<i>C.halophilus</i>), MCana 2 (<i>C.ethanolicus</i>) et Mix (4 souches). _____	193
Figure V-15 Diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus après exposition d'un coupon d'acier DC01 en condition MB ½ (ctrl : stérile), en condition MB ½ + CIana1 (<i>V. alginolyticus</i>) et en condition MB ½ + MS5 (<i>M. agarilyticus</i>) à 0 jour (A), 3 jours (B) et 7 jours (C). _____	195
Figure V-16 Evolution de la résistance de polarisation calculée à partir de la SIE après exposition d'un coupon d'acier DC01 en condition MB ½ (ctrl : stérile), en condition MB ½ + <i>V. alginolyticus</i> (CIana1) et en condition MB ½ + <i>M.agarilyticus</i> (MS5) de 0 à 7 jours. _____	197
Figure VI-1 Schéma représentant l'impact des échouements de sargasses en zone côtière. Traduit de van Tussenbroek et al., 2017. _____	198
Figure VI-2 Diagramme de Pourbaix pour les eaux résiduaires. Selon Degrémont SA., 2005. _____	199
Figure VI-3 Exemple d'organisation des produits de corrosion en présence de microorganismes sulfato-réducteurs. Inspiré de : Ma et al., 2019. _____	205
Figure VI-4 Schéma récapitulatif de l'influence de la présence des sargasses sur les paramètres physico-chimiques, sur la corrosion marine des aciers et sur les communautés bactériennes. _____	208

Table des tableaux

Tableau I-1 Principales caractéristiques des espèces <i>S. fluitans</i> et <i>S. natans</i> suivant leurs morphotypes. Selon E. Vázquez-Delfín, V. Ávila-Velázquez et D. Robledo, 2020.	9
Tableau I-2 Eléments de composition différenciant les aciers martensitiques, ferritiques et austénitiques.	19
Tableau I-3 Produits de corrosion pouvant se former à la surface d'aciers (Langumier et al., 2011 ; Chivot, 2004).	24
Tableau I-4 Éléments majeurs constituant l'eau de mer avec une salinité de 35 psu (Phull, 2010).	27
Tableau II-1 Compositions de l'acier carbone DC01 et des aciers inoxydables 304L (fournisseur : SMGM) et 316L (fournisseur : Top Martinique).	53
Tableau II-2 Composition d'une eau de mer synthétique proposée par la Station de Roscoff.	59
Tableau II-3 Différents paramètres testés pour validation des méthodes électrochimiques utilisées pour l'acquisition de données.	74
Tableau II-4 Les amorces pour PCR M13 et les amorces 16S fD1/rP2	80
Tableau II-5 Composition du milieu réactionnel pour la réalisation de la PCR avec les amorces M13 et fD1/rP2 pour un volume total de 25 µL.	80
Tableau II-6 Échantillons utilisés pour l'analyse des communautés bactériennes. PM: Port du Marigot; Co : Cosmy; EDM: eau de mer	82
Tableau III-1 Valeurs moyennes des paramètres mesurés en fonction des sites d'exposition (Port du Marigot, Frégate Est 2 et Cosmy).	96
Tableau III-2 Caractéristiques des souches bactériennes isolées au Port du Marigot, à Frégate Est 2 et dans la baie de Cosmy.	113
Tableau IV-1 Valeurs des éléments du circuit CPE pour le DC01 au Port du Marigot.	135
Tableau IV-2 Valeurs des éléments du circuit CPE pour le DC01 à Frégate Est 2.	136
Tableau IV-3 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le DC01 dans la baie de Cosmy.	138
Tableau IV-4 Valeurs moyennes des paramètres obtenues avec la méthode de Tafel pour le DC01 au Port du Marigot.	139
Tableau IV-5 Valeurs moyennes des paramètres obtenues par la méthode de Tafel pour le DC01 à Frégate Est 2	141
Tableau IV-6 Valeurs moyennes de paramètres calculés par la méthode de Tafel pour le DC01 à Cosmy. *une seule valeur.	142
Tableau IV-7 Valeurs des paramètres des circuits équivalents ECP pour le 304L au Port du Marigot.	146
Tableau IV-8 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le 304L à Frégate Est 2.	147
Tableau IV-9 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le 304L à Cosmy.	148
Tableau IV-10 Valeurs des éléments du circuits CPE pour le 316L au Port du Marigot.	152

Tableau IV-11 Valeurs des éléments du circuits CPE pour le 316L à Cosmy. _____	153
Tableau IV-12 Valeurs moyennes des paramètres obtenues pour application de la méthode de Tafel pour le 304L au Port du Marigot. *Une seule valeur. _____	155
Tableau IV-13 Valeurs moyennes des paramètres obtenus pour application de la méthode de Tafel pour le 304L à Frégate Est 2. * Une seule valeur. _____	156
Tableau IV-14 Valeurs moyennes obtenues pour application de la méthode de Tafel pour le 304L à Cosmy. * Une seule valeur. _____	157
Tableau IV-15 Valeurs moyennes des paramètres obtenues par la méthode de Tafel pour le 316L au Port du Marigot. _____	158
Tableau IV-16 Valeurs moyennes des paramètres obtenues par la méthode de Tafel pour le 316L à Cosmy. * Une seule valeur. _____	160
Tableau V-1 Valeurs des éléments du circuit ECP pour le DC01 à pH 6, 7 et 8. _____	170
Tableau V-2 Valeurs moyennes obtenues avec la méthode de Tafel pour le DC01. *une seule valeur. _____	171
Tableau V-3 Valeurs des paramètres du circuit ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS), sargasse (Sarg) et terrain (Terr) pour le site du Port du Marigot. _____	180
Tableau V-4 Valeurs des paramètres du circuits ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS) et terrain (Terr) pour le site de Cosmy. _____	183
Tableau V-5 Valeurs des paramètres du circuit en présence d'un élément de diffusion pour les conditions stérile (S), non stérile (NS), sargasse (Sarg) et terrain (Terr) au Port du Marigot. _____	185
Tableau V-6 Valeurs des paramètres du circuit ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS), sargasse (Sarg) et terrain (Terr) au Port du Marigot. _____	186
Tableau V-7 Valeurs des paramètres du circuit ECP pour les conditions stérile (S), non-stérile (NS) et terrain (Terr) à Cosmy. _____	188
Tableau V-8 Souches bactériennes testées en milieu Postgate E. _____	191
Tableau V-9 Valeurs moyennes de pH, potentiel redox et conductivité mesurées pour les différentes souches de 0 à 15 jours. *Une seule valeur. _____	192
Tableau V-10 Valeurs moyennes des éléments du circuits ECP avec une constante de temps pour l'acier DC01 en présence des souches bactériennes CIana1, MS5. _____	196

