



## Etude de la contamination bactériologique de la Baie d'Agadir Impact sur la résistance à la corrosion du cuivre (Study of bacterial contamination of the Bay of Agadir Impact on the resistance of copper's corrosion)

A. Chaouay<sup>1</sup>, L. Bazzi<sup>1</sup>, M. Hilali<sup>1</sup>, A. Ait Alla<sup>2</sup>, K. El Mouaden<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences, Laboratoire Matériaux et Environnement, B.P. 8106, Agadir, Maroc

<sup>2</sup>Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences, Laboratoire Eaux et Environnement, B.P. 8106, Agadir, Maroc

Received 10 September 2014, Revised 8 October 2014, Accepted 21 October 2014

\*Auteur correspondant. E-mail: [chaouayaicha@yahoo.fr](mailto:chaouayaicha@yahoo.fr), Tel: (+0212 6 66 94 32 42)

### Résumé

L'eau de mer a des spécificités chimiques et biologiques qui la rend un milieu particulièrement agressif vis à vis de la corrosion de nombreux matériaux et notamment les alliages de cuivre et les aciers peu ou moyennement alliés. Notons que ces matériaux sont largement utilisés dans la fabrication des infrastructures portuaires en milieu Marin. Ces structures sont exposées à deux types de corrosion à savoir: la corrosion généralisée et la corrosion localisée induites par la présence des micro-organismes. Le présent travail contribue à l'étude de cette problématique liée à la contamination bactérienne du milieu marin du grand Agadir et l'évaluation de l'impact de cette pollution sur la résistance à la corrosion du cuivre. Pour la réalisation de ce travail, nous avons effectué des prélèvements périodiques mensuels de l'eau de mer de la zone d'Anza de la Baie d'Agadir entre les mois d'Octobre 2012 et Février 2013. Ainsi, après chaque prélèvement, une étude électrochimique du comportement à la corrosion du cuivre a été réalisée. Les paramètres électrochimiques de corrosion tels que le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche ont été évalués. Les techniques électrochimiques employées dans ce travail sont: le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et les mesures d'impédance électrochimiques.

*Mots clés: Baie d'Agadir, contamination microbiennes, eau de mer (Maroc), corrosion, cuivre.*

### Abstract

Seawater has chemical and biological characteristics making it particularly aggressive in relation to the corrosion of many materials including copper and steels low or moderate allies. Note that these materials are widely used in the manufacture of port infrastructure in the marine environment. These structures are exposed to two types of corrosion including: general corrosion and localized corrosion caused by the presence of micro-organisms. This work contributes to the study of the problematic related to bacterial contamination of the marine environment of large Agadir and evaluating the impact of this pollution on the corrosion resistance of copper. For the realization of this work, we conducted monthly periodic draws between October 2012 and February 2013 of seawater from the Anza area of the Agadir Bay. Thus, after each sampling, a study of the electrochemical corrosion behavior of copper was carried out. Electrochemical corrosion parameters such as the corrosion potential, the corrosion current density, the charge transfer resistance and the double layer capacity were evaluated. The electrochemical techniques used in this work are: the potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

### Introduction

Au Maroc, le milieu marin joue un rôle socio-économique de grande importance. L'ouverture de ses côtes sur deux façades (atlantique et méditerranéenne) s'étendant sur environ 3500 km de côtes, lui offre une position stratégique. En effet, les côtes marocaines présentent l'avantage d'être parmi les plus riches du monde avec une large diversité d'écosystème. D'autre part, une bonne partie de ce secteur constitue un lieu privilégié pour l'installation de nombreuses agglomérations et unités industrielles. Ainsi, environ 60% de la population et plus de 70 % des industries sont concentrées au niveau des centres urbains localisés sur le littoral. De ce fait, ces côtes

sont exposées à une contamination chronique, due aux rejets directs, essentiellement d'origine industrielle et domestique évacués sans aucun traitement préalable.

La Baie d'Agadir (sud-ouest du Maroc) est parmi les Baies célèbres dans le monde «Afrique», mais aussi le siège de plusieurs sources de pollution. Elle a connu ces dernières années une activité halieutique et balnéaire très importante; ce qui a engendré une forte pollution microbienne au niveau de l'eau de mer et du sédiment de la Baie. En plus des déchets dus à l'activité (touristique et industrielle) des deux principaux ports (l'ancien et le nouveau port), la Baie reçoit un apport non négligeable des eaux usées en provenance de la ville d'Agadir et de ses agglomération bien que le débit est passé de 14,6 Mm<sup>3</sup> (million de m<sup>3</sup>) en 1991 à 24 Mm<sup>3</sup> en 1996 [1]. 2 500 m<sup>3</sup>/j sont rejetées directement par les rejets d'Anza (industriels et urbains) sans aucun traitement. Des études antérieures ont montré que certains sites de la baie sont fortement contaminés par les micro-organismes apportés par les eaux usées [2].

De nos jours, la corrosion est un phénomène d'une importance économique considérable étant donné l'utilisation des métaux et alliages dans l'industrie (pétrolière, navale, les zones portuaires etc...). Le milieu marin est un milieu agressif vis-à-vis de la corrosion de nombreux matériaux et notamment les alliages de cuivre et les aciers peu ou moyennement alliés [3-6]. Plusieurs travaux se sont intéressés à étudier la corrosion du cuivre en divers milieux [7-9], mais aucune étude n'a été réalisée, à notre connaissance, sur la corrosion microbienne du cuivre et ses alliages dans les eaux de mer de la Baie d'Agadir. Ce qui nous a incité à entreprendre un travail de recherche pour déterminer l'état microbiologique de la zone d'Anza de la Baie du Grand Agadir et l'évaluation de son impact sur la résistance à la corrosion du cuivre.

## Matériel et méthodes

Pour suivre la contamination microbienne et l'étude électrochimique des eaux de mer de la Baie d'Agadir, nous avons choisi la zone ANZA, située le long de la côte qui se distingue par le type de plage, la qualité du rejet et l'origine des polluants. La figure 1 montre le positionnement de la zone industrielle Anza de la baie d'Agadir.

A 1 km en aval du port et où s'ouvrent les émissaires des eaux usées se situe la plage d'Anza, avec une latitude comprise entre 30°30' et 30°33' nord, et une longitude entre 9°29' et 9°39' ouest. Sa forme est convexe vers la mer. Sa longueur est de 1000 m environ pour une largeur de 100 m lors de la basse marée.

Les prélèvements ont été effectués entre 9 heures et 11 heures du matin, avec une périodicité mensuelle entre Novembre 2012 et Février 2013. Chaque échantillon a été prélevé à l'aide d'une bouteille NISKIN 5L (capacité 5L) avant d'être placé dans un flacon stérile (500 ml) pour les analyses microbiologiques, et des flacons stériles en polyéthylène (1,5 L) pour l'étude électrochimique. Les flacons contenant les échantillons d'eaux de mer à analyser ont été transportés au laboratoire dans des conditions isothermes entre 4°C et 6°C et à l'obscurité. Les analyses microbiologiques sont effectuées dans les trois premières heures qui suivent les prélèvements. Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés in situ. En parallèle, une étude électrochimique du comportement à la corrosion du cuivre a été réalisée.

Le dénombrement de la flore aérobie mésophile totale, que ce soit les germes saprophytes de l'environnement ou des germes susceptibles d'être pathogènes a été compté à l'aide de la technique de numération par incorporation dans la gélose [10] en utilisant le milieu PCA (Plate Count Agar).

Le dénombrement des coliformes totaux, fécaux et bactéries sulfite-réducteurs a été pratiqué par filtration sur membrane [11]. Trois volumes de 100 ml ont été filtrés chacun à travers une membrane millipore (diamètre des pores : 0,45µm) et celles-ci ont été déposées sur trois plaques de gélose au tergitol et au chlorure de triphényl-tétrazolium avant d'être incubées à 37°C pour les CT et BSR, 44,5° C pour les CF, pendant 24 heures (Rodier, 1984, 9<sup>ème</sup> édition). A partir des trois chiffres fournis par les comptages pour un échantillon d'eau de mer on calcule la densité moyenne des CT, CF et BSR pour 100 ml.

La corrosion bactérienne est l'une des corrosions les plus dangereuses surtout en milieu marin. Pour la réalisation de cette étude nous avons utilisé le montage expérimental contenant:

- Un potentiostat / galvanostat, piloté par un ordinateur par l'intermédiaire d'un logiciel voltamaster 4.
- Les essais de corrosion ont été réalisés dans une cellule électrochimique thermostatée à travers un montage à 3 électrodes: Une électrode de référence au calomel saturé; une contre électrode en platine et une électrode de travail en cuivre.

Pour étudier le comportement du cuivre dans l'eau de mer de la zone industrielle Anza, nous avons fait appel à deux méthodes électrochimiques:

- Méthode potentiodynamique pour le tracé des courbes de polarisation,
- Méthode d'impédances électrochimiques pour le tracé des diagrammes de Niquyst.

Chaque essai a été répété au moins trois fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats

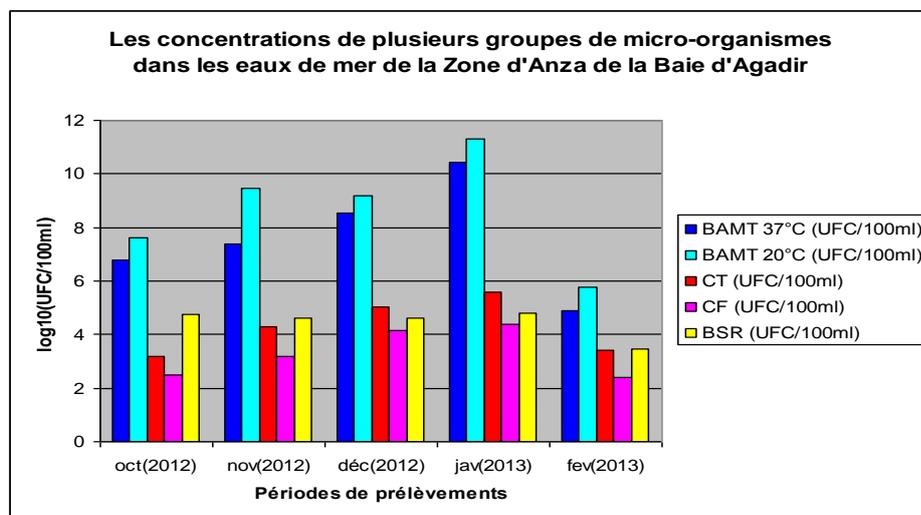


**Figure 1:** Positionnement géographique des sites d'études .Point de prélèvement des eaux de mer de la Zone d'Anza (C) de la Baie d'Agadir (Maroc)

## Résultats et discussion

### Analyses bactériologiques

Les résultats des analyses microbiologiques de la zone d'Anza sont fournis sur la figure 2 et dans le tableau 1.



**Figure 2 :** Valeurs moyennes des concentrations des bactéries dans l'eau de mer de la zone d'Anza de la Baie du grand Agadir.

**Tableau1** : Valeurs moyennes de la concentration des germes étudiés dans l'eau de mer de la zone d'Anza selon les périodes de prélèvement.

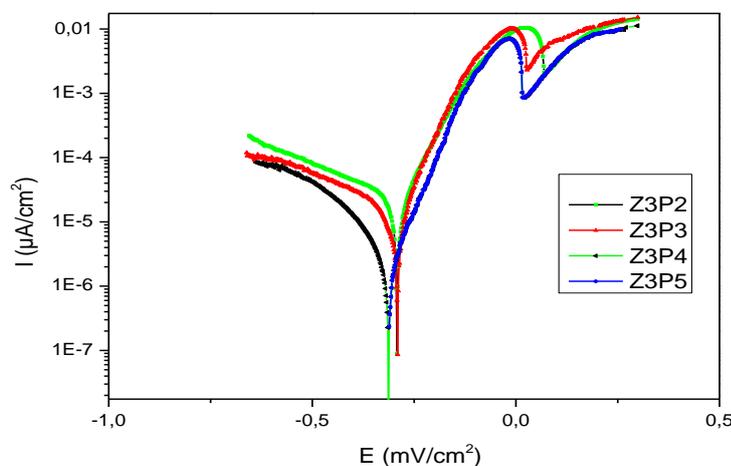
Groupe de germes					
Période de prélèvement	BAMT à 37°C (UFC/100ml)	BAMT à 20°C (UFC/100ml)	CT à 37°C UFC/100ml	C F à 44°C UFC/100ml	BSR UFC/100ml
05/10/2012 (P <sub>2</sub> )	6,0*10 <sup>6</sup>	4,2*10 <sup>7</sup>	1,6*10 <sup>3</sup>	3 *10 <sup>2</sup>	5,5*10 <sup>4</sup>
05/11/2012 (P <sub>3</sub> )	2,5*10 <sup>7</sup>	3,0*10 <sup>9</sup>	2*10 <sup>4</sup>	1,5*10 <sup>3</sup>	6,5*10 <sup>4</sup>
05/12/2012 (P <sub>4</sub> )	3,5*10 <sup>8</sup>	1,5*10 <sup>9</sup>	1,2*10 <sup>5</sup>	1,4*10 <sup>4</sup>	4*10 <sup>4</sup>
05/01/2013 (P <sub>5</sub> )	2,6*10 <sup>10</sup>	2,0*10 <sup>11</sup>	4*10 <sup>5</sup>	2,5*10 <sup>4</sup>	6,5*10 <sup>4</sup>

Nous constatons que quelque soit la période de prélèvement de mer dans l'intervalle de temps étudié, l'eau de mer est polluée par les cinq germes de bactéries ciblées par cette étude. Notons que les teneurs en BAMT (à 37 ou 20°C) sont nettement supérieures à la concentration des trois autres germes. La teneur de ces derniers reste néanmoins indépendante de la période de prélèvement.

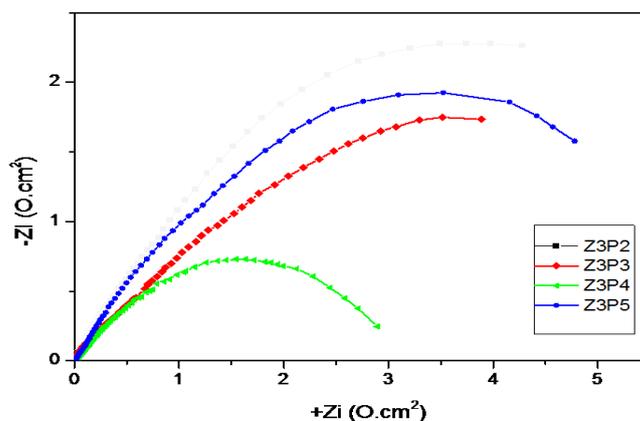
La distribution de la pollution microbienne au niveau de la zone d'Anza doit être mise en relation avec la localisation des émissaires des rejets des eaux usées urbaines et industrielles à ce niveau. Elle doit être également mise en relation aux variations au cours de la journée du débit des eaux usées déversées dans la baie et des courants marins. Les concentrations moyennes en coliformes fécaux et en bactéries sulfito-réductrices sont largement supérieures à la valeur guide de la norme marocaine (soit 2000 CF/100ml) ; ce qui indique que les eaux de la plage d'Anza sont de mauvaise qualité (classe D) [12]. Les concentrations les plus élevées de CT et CF pendant le mois de Janvier pourrait être interprétée par l'apport continu de CF avec les rejets des émissaires; ce qui assurerait leur présence et leur survie dans ces eaux marines. Cette supposition s'appuie sur le travail de Mimouni et al. [2]. D'après ces auteurs, les sédiments marins jouent un rôle important de réservoir pour les bactéries entériques et celles-ci peuvent être remises en suspension sous l'effet de différents facteurs environnementaux et des activités récréatives. L'existence d'un taux élevé de BSR dans les eaux de mer de cette zone pendant la période étudiée peut être expliqué par la présence d'une pollution récente qui est probablement due à une activité industrielle intense pendant ces mois de prélèvement.

#### Etude électrochimique

La vitesse de corrosion du cuivre dans l'eau de mer de la zone d'Anza est estimée pour différentes périodes de prélèvement. La figure 3 illustre les courbes de polarisation potentiodynamiques correspondantes. Avant le tracé de chaque courbe I-E, un diagramme de Niquist est enregistré au potentiel de corrosion. La figure 4 représente ce diagramme de Niquist du cuivre dans l'eau de mer pour différentes périodes de prélèvement.



**Figure 3**: courbes de polarisation du cuivre polis au grade de 1200 et immergés en eau de mer de la plage d'Anza de la Baie du gand Agadir



**Figure 4:** diagramme de Nyquist d'impédance du cuivre dans l'eau de mer de la zone d'Anza en fonction de la période de prélèvement

Nous constatons que l'allure des courbes de polarisation potentiodynamiques est semblable quelque soit la période de prélèvement. Elle est caractérisée en particulier par un domaine de Tafel et un pic d'activité attribué à la formation du complexe  $\text{CuCl}_2^-$  [13]. La figure 4 montre que l'allure du digramme de Niquist enregistré au potentiel de corrosion dépend de la période de prélèvement de l'eau de mer. Ce résultat pourrait être attribué un changement du mécanisme de corrosion du cuivre dans l'eau de mer polluée [14]. L'ensemble des paramètres électrochimiques relatifs à cette étude est regroupé dans le tableau 2. Il s'agit du potentiel de corrosion  $E_{\text{cor}}$ , de la densité de courant de corrosion  $I_{\text{cor}}$ , de la pente de Tafel anodique  $\beta_a$  et de la résistance de transfert de charge  $R_t$ .

Période de prélèvement	Paramètres électrochimiques				
	$E_{\text{cor}}$ (mV/ECS)	$I_{\text{cor}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/decade)	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_t^{-1}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). $10^3$
05/10/ 2012 ( $P_2$ )	-288	24	67	4167	0,240
05/11/2012 ( $P_3$ )	-290	16	72	6250	0,160
05/12/2012 ( $P_4$ )	-290	22	69	4545	0,220
05/01/2013 ( $P_5$ )	-300	8	63	12500	0,080

L'examen de ces résultats montre que les valeurs de  $E_{\text{cor}}$  et de  $\beta_a$  restent moins affectées par la période de prélèvement. En revanche les valeurs de  $I_{\text{cor}}$  et de  $R_t^{-1}$  traduisant la vitesse de corrosion du cuivre sont potentiellement affectées par la période de prélèvement de l'eau de mer. Les valeurs enregistrées dépassent largement les valeurs estimées dans l'eau de mer non polluée [15]. Cependant la corrélation entre la vitesse de corrosion et la concentration des différents germes étudiés notamment les BSR n'est pas satisfaisante. Ce résultat témoigne le caractère complexe de la corrosion du cuivre dans l'eau de mer polluée par les micro-organismes étudiés.

### Conclusion

- ❖ La Zone Anza de la Baie d'Agadir est fortement polluée en microorganismes.
- ❖ Il y a présence de bactéries sulfito-réductrices qui sont responsables de la biocorrosion.
- ❖ La vitesse instantanée de la corrosion du cuivre dépend de la période de prélèvement.
- ❖ la corrélation entre la vitesse de corrosion et la concentration des différents germes étudiés notamment le BSR n'est pas satisfaisante.

## Références

1. SAFEGE . Etude complémentaire d'évaluation et d'impact sur l'environnement du projet d'assainissement liquide du grand Agadir. Rapport d'étude, agence Française du Développement et Régie Autonome Multiservice d'Agadir, (1998)149.
2. Mimouni R., Ait Alla, A., Anajar, E. M., Finance, C. ,et Moukrime, *Journal Européen d'Hydrologie* , 33(2002)115-123
3. Xiao-qing DU, Qing-song YANG, Yu CHEN, Yang YANG, Zhao ZHANG *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(2014)570-581
4. Charlene Pillay, Johnson Lin; *Corrosion Science*, 80(2014)416-426
5. Marko Stipaničev, Florin Turcu, Loïc Esnault, Elmar Werner Schweitzer, Renate Kilian, Régine Basseguy *Electrochimica Acta*, 113(2013)390-406
6. Tao Liu, Yansheng Yin, Shougang Chen, Xueting Chang, Sha Cheng; *Electrochimica Acta*, 52(2007)3709-3713
7. L. Bazzi, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Ibn Zohr, Agadir, Morocco (1995)
8. K. Habib, A. Husain ; *Desalination*, 97(1994)29-34
9. Saleh A. Al-Fozan, Anees U. Malik, *Desalination*, 228(2008)61-67
10. RODIER.J., 9<sup>e</sup> édition. L'analyse de l'eau naturelle, résiduaires et eaux de mer, Dunod 9<sup>e</sup> Ed., (1984) 798-803.
11. Association Française de Normalisation (AFNOR), *Qualité de l'eau*. 6<sup>ème</sup> édit. Tome 4. Analyses biochimiques et biologiques – Analyses microbiologiques. (2001)695
12. Mimouni R.. Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Morocco, ( 2004).
13. E.M. Sherif, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 152(2005)428.
14. C.W. Yan, H.C. Lin, C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 45(2000)2815.
15. F.M. Al Kharafi, I.M. Ghayad, and R.M. Abdallah *Corrosion* 69(2013)58-66.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>