



T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

Rhodopseudomonas sp. 51ATA SUŞUNUN BAKIR METALİ ÜZERİNDEKİ
KOROZYON AKTİVİTESİ

FİLİZ UMAR

Ağustos 2010

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

Rhodopseudomonas sp. 51ATA SUŞUNUN BAKIR METALİ ÜZERİNDEKİ
KOROZYON AKTİVİTESİ

FİLİZ UMAR

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK

Ağustos 2010

Filiz UMAR tarafından **Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK** danışmanlığında hazırlanan “**Rhodopseudomonas sp. 51ATA Suşunun Bakır Metali Üzerindeki Korozyon Aktivitesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ERBİL (Çukurova Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK (Niğde Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU (Niğde Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Gazi GÖRÜR (Niğde Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL (Niğde Üniversitesi)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20..... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir. /...../200....

Doç. Dr. Nurettin ACIR
MÜDÜR

ÖZET

Rhodopseudomonas sp. 51ATA SUŞUNUN BAKIR METALİ ÜZERİNDEKİ KOROZYON AKTİVİTESİ

UMAR, Filiz
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK
İkinci Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU

Ağustos 2010, 86 sayfa

Bu çalışmada Niğde Akkaya Gölü'nden izole edilen anaerobik fotosentetik *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşunun ışıklı-havasız ve karanlık-havaya açık koşullarda bakır metali üzerindeki korozyon aktivitesi araştırılmıştır. Bakterinin korozyon davranışı, bakteri içermeyen kontrol ortamıyla kıyaslanarak zamana bağlı olarak elektrokimyasal teknikler (polarizasyon direnci, tafel eğrileri ve A.C. impedans ölçümleri) ile ölçülmüştür. Spektrofotometrik ve koloni sayım metoduyla bakteri sayısı belirlenmiş, elektrot yüzeyindeki korozyonun derecesi fotoğraflanarak gösterilmiştir. Sonuç olarak; ışıklı-havasız koşullarda besiyer ortamında bulunan iyonların bakırla tepkimeye girerek yüzeyi kapattığı, bakteri içeren ortamda ise bakteri sayısı ile korozyon hızının paralel olarak arttığı görülmüştür. Karanlık-havaya açık koşullarda yapılan çalışmalarda ise, besiyer ve bakteri içeren ortamlarda benzer sonuçlar elde edilmiş, çalışılan her iki ortamda da zamanla korozyon akımları azalmıştır. Bu durum, kullanılan besiyer çözeltisinde bulunan iyonların metal ile etkileşerek yüzeyde birikintiler oluşturması ve bakterili ortamda bakterilerin biyofilm oluşturarak yüzeyi kapatması ile açıklanabilir.

Anahtar sözcükler: Mikrobiyolojik korozyon, Bakır, *Rhodopseudomonas*, Biyofilm, İmpedans, Tafel

SUMMARY

CORROSIVE EFFECT OF *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA STRAIN ON COPPER METAL

UMAR, Filiz

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biology

Supervisor : Assoc. Prof. Ayten ÖZTÜRK

Co-Adviser : Assist. Prof. Hülya KAHYAOĞLU

August 2010, 86 pages

In this study, the anaerobic photosynthetic *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA strain isolated from Niğde Akkaya Lake was investigated for its corrosive effects on copper metal at light-anaerobic and dark-aerobic conditions. The corrosion behavior of bacterium was compared with the control medium (without bacterium) as a function of time by using electrochemical techniques (polarization resistance, tafel slopes and A.C. impedance measures). The number of bacterium was determined by spectrophotometric and colony unit forming methods, the degree of corrosion on the electrode surface was also photographed. As a result, the ions in the light-anaerobic medium have covered the surface by reacting with copper and the number of bacterium has increased in parallel to the corrosion rate in the medium containing bacterium. Similar results were obtained under dark-aerobic conditions for both media (with and without bacterium), corrosion currents within both media has decreased. This result can be explained by the interaction of the ions in medium with the metal to form deposits on the surface and by forming biofilm on the surface.

Keywords: Microbiological influenced corrosion, Copper, *Rhodopseudomonas*, Biofilm, Impedance, Tafel

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince beni yönlendiren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında bilgilerinden yararlandığım danışman hocalarım, Doç. Dr. Ayten ÖZTÜRK ve Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU'na teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince desteğini gördüğüm ve bilgilerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL'a, Arş. Gör. Yavuz SÜRME'ye, Arş. Gör. Demet ÖZKIR'a ve Arş. Gör. Mevlüt ŐAHİN'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Tuba ÜNSAL, Nurcan DEMİRCAN, Hayal AKYILDIRIM ve Özgür ARSLANDOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni daima destekleyen, sıkıntılarımı gideren aileme sabırları, destekleri ve anlayışları için sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FEB2010/08

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
FOTOĞRAF ve MALZEME DİZİNİ.....	xii
KISALTMA VE SİMGELER.....	xiii
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II. KOROZYON.....	3
2.1 Korozyonun Tanımı.....	3
2.2 Korozyonun Önemi.....	3
2.3 Korozyona Sebep Olan Faktörler.....	4
2.4 Korozyonun Mekanizması.....	5
2.5 Korozyon Hızının Ölçülmesi.....	7
2.5.1 Kimyasal yöntemler.....	7
2.5.2 Elektrokimyasal yöntemler.....	7
2.5.2.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	8
2.5.2.2 Polarizasyon direnci yöntemi.....	9
2.5.2.3 A.C. impedans yöntemi.....	9
2.6 Bakır (Cu) Metalinin Özellikleri	10
2.6.1 Bakır-su sistemleri için potansiyel-pH denge diyagramı	10
2.7 Korozyon Çeşitleri.....	12
2.7.1 Üniform korozyon.....	12
2.7.2 Çukur korozyonu.....	12
2.7.3 Galvanik korozyon.....	13
2.7.4 Çatlak korozyonu.....	13
2.7.5 Kabuk altı korozyon.....	13
2.7.6 Filiform korozyon.....	13
2.7.7 Seçimli korozyon.....	13
2.7.8 Taneler arası korozyon.....	14

2.7.9 Erozyonlu korozyon.....	14
2.7.10 Kavitasyon.....	14
2.7.11 Aşınmalı korozyon.....	14
2.7.12 Stres korozyonu.....	15
2.7.13 Yorulmalı korozyon.....	15
2.7.14 Hidrojen kırılabilirliği.....	15
2.7.15 Kaçak akım korozyonu.....	15
BÖLÜM III. MİKROBİYOLOJİK KOROZYON.....	16
3.1 Biyofilm Nedir?.....	16
3.2 Biyofilm Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	17
3.3 Biyofilmin Yapısı.....	17
3.4 Bakterilerin Yüzeğe Tutunması ve Biyofilm Oluşumu.....	18
3.4.1 Dönüşümlü tutunma	18
3.4.2 Dönüşümsüz tutunma	18
3.4.3 Koloni oluşumu	19
3.5 Biyofilmle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	20
3.6 Mikrobiyolojik Korozyonun Oluşumu.....	21
3.6.1 Mikrobiyolojik korozyonla ilgili bakterilerin genel özellikleri.....	22
3.7 Korozyona Neden Olan Bakteriler.....	23
3.7.1 Sülfat indirgeyici bakteriler (SRB).....	23
3.7.2 Kükürt/sülfür yükseltgeyici bakteriler.....	25
3.7.3 Demir ve mangan yükseltgeyici bakteriler.....	25
3.7.4 Asit üretici bakteriler	26
3.7.5 Salgı yapıcı bakteriler.....	26
3.8 Çeliğin Mikrobiyolojik Korozyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	27
3.8.1 Paslanmaz çelik.....	27
3.8.2 Yumuşak çelik.....	29
3.8.3 Karbon çelik.....	31
3.8.4 Galvaniz çelik.....	31
3.9 Bakırın Mikrobiyolojik Korozyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	32
3.10 Rhodopseudomonas Cinsi Bakterinin Genel Özellikleri.....	37
BÖLÜM IV. MATERYAL ve METOT.....	39
4.1 Materyal.....	39

4.1.1 Üç elektrot tekniğinde kullanılan elektrotlar.....	39
4.1.2 Kullanılan kimyasallar.....	39
4.1.3 Kullanılan cihazlar.....	40
4.2 Metod.....	41
4.2.1 Elektrotların hazırlanması.....	41
4.2.2 Elektrokimyasal ölçümler.....	42
4.2.3 Çalışmada kullanılan bakterinin saflaştırılması.....	42
4.3 Deney Ortamları.....	43
4.3.1 Işıklı-havasız (anaerob) ortam.....	43
4.3.2 Karanlık-havaya açık (aerob) ortam.....	44
BÖLÜM V. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	45
5.1 Mikroorganizma Sonuçlarının Belirlenmesi.....	45
5.1.1 Işıklı-havasız ortamda bulunan bakterinin absorbans değeri.....	45
5.1.2 Karanlık-havaya açık ortamda bulunan bakterinin absorbans değeri.....	46
5.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları.....	47
5.2.1 Alternatif akım impedans yöntemi ile korozyon dirençlerinin belirlenmesi.....	47
5.2.1.1 Işıklı - havasız (anaerob) şartlarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri deneylerinden elde edilen deneysel bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi.....	47
5.2.1.2 Karanlık - havaya açık (aerob) şartlarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri deneylerinden elde edilen deneysel bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi.....	52
5.2.2 Akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen deneysel bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi.....	55
5.2.2.1 Karanlık-havaya açık (aerob) şartlarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri deneylerinden elde edilen deneysel bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi.....	56
5.3 Çalışılan Ortamların pH Değişimlerinin Değerlendirilmesi.....	62
5.4 Elektrot Yüzey Fotoğraflarının Değerlendirilmesi.....	62
BÖLÜM VI. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	66
6.1 Sonuçlar.....	66
6.2 Öneriler.....	66
KAYNAKLAR.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Mikrobiyolojik korozyona neden olan bakteriler.....	27
Çizelge 5.1	Işıklı - havasız MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamında bakır elektrot ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	51
Çizelge 5.2	Karanlık-havaya açık MAT besiyer ortamında bakır elektrot ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	57
Çizelge 5.3	Karanlık-havaya açık MAT besiyer + bakteri ortamında bakır elektrot ile elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	59
Çizelge 5.4	MAT besiyer ile MAT besiyer + bakteri ortamlarının karşılaştırılması.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Korozyon hücresi.....	6
Şekil 2.2	25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	11
Şekil 3.1	Bakterilerin biyofilm oluşturma aşamaları.....	19
Şekil 3.2	Mikrobiyolojik korozyonun oluşum mekanizması.....	22
Şekil 3.3	Kanalizasyon sisteminde hidrojen sülfür oluşumu.....	26
Şekil 5.1	Rhodopseudomonas sp. 51ATA suşunun standart eğrisi.....	45
Şekil 5.2	Işıklı-havasız ortamda bakteri miktarının zamana bağlı değişimi.....	46
Şekil 5.3	Karanlık-havaya açık ortamda bakteri miktarının zamana bağlı değişimi.....	46
Şekil 5.4.a	Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyer çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	47
Şekil 5.4.b	Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyer çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	48
Şekil 5.5	Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyer çözeltilinde bakır elektrodun Bode eğrileri.....	48
Şekil 5.6.a	Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	49
Şekil 5.6.b	Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	49
Şekil 5.7	Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltilinde bakır elektrodun Bode eğrileri.....	50
Şekil 5.8.a	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	52
Şekil 5.8.b	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	53
Şekil 5.9	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltilinde bakır elektrodun Bode eğrileri.....	53
Şekil 5.10.a	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	54
Şekil 5.10.b	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltilinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri.....	54

Şekil 5.11	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Bode eğrileri.....	55
Şekil 5.12.a	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun akım- potansiyel eğrileri.....	56
Şekil 5.12.b	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun akım-potansiyel eğrileri.....	57
Şekil 5.13.a	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun akım-potansiyel eğrileri.....	58
Şekil 5.13.b	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun akım-potansiyel eğrileri.....	59
Şekil 5.14	Çalışılan ortamlarda ölçülen açık devre potansiyeli-zaman grafiği.....	61
Şekil 5.15	Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer ve MAT besiyer + bakteri ortamlarındaki pH değişimi.....	62

FOTOĞRAF DİZİNİ

Fotoğraf 4.1	Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği.....	42
Fotoğraf 4.2.a	Katı MAT besiyerinde tek düşürülmüş bakterinin görünümü.....	43
Fotoğraf 4.2.b	Bakterinin sıvı MAT besiyerinde görünümü.....	43
Fotoğraf 4.3	Işıklı-havasız (anaerob) ortam korozyon hücresi.....	44
Fotoğraf 4.4	Karanlık-havaya açık ortam deney düzeneği.....	44
Fotoğraf 5.1	Işıklı-havasız ortamda bulunan bakır elektrotun 30. gün sonunda yatay kesitinin yüzey görünümü.....	63
Fotoğraf 5.2	Karanlık-havaya açık ortamlarda bulunan bakır elektrotun 30. gün sonunda yatay kesitinin yüzey görünümü.....	64
Fotoğraf 5.3	Çalışılan ortamlarda bulunan bakır elektrotun yüzey fotoğrafları.....	65

KISALTMA VE SİMGELER

MIC	Mikrobiyolojik korozyon
EPS	Ekzopolisakkarit madde
SRB	Sülfat indirgeyen bakteri
SOB	Sülfat yükseltgeyen bakteri
IOB	Demir yükseltgeyen bakteri
AFM	Atomik güç mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji ayıran X ışınları analizi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrometresi
AC	Alternatif akım
R_p	Polarizasyon direnci
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
i_{cor}	Korozyon akımı
R_s	Çözelti direnci
b_a	Anodik Tafel eğimi
b_c	Katodik Tafel eğimi
EN	Elektrokimyasal ses cihazı
MPN	Muhtemel sayı tekniği
XPS	X ışınlı fotoelektron spektrometresi
R_{ct}	Yük transfer direnci
ESEM	Çevresel taramalı elektron mikroskobu
XRD	X ışını difraktometre
CV	Dönüşümlü voltametri
E_{ocp}	Açık devre potansiyeli

BÖLÜM I

GİRİŞ

Metaller buldukları ortamla reaksiyona girerek fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel değişikliklere uğrarlar. Bu bozulma reaksiyonuna korozyon denir [1,2]. Korozyon, her yıl milyarlarca dolar kayba yol açan ciddi sorunlardan biri olarak bilinmektedir [3]. Yavaş seyreden bir olaydır, bu nedenle zararlı sonuçlarının ortaya çıkması uzun zaman alır. Bazı verilere göre, korozyonun bir ulusa maliyeti gayri safi milli hasılanın % 3.5 - 5.0'ine ulaşmaktadır. Türkiye için bu değer % 4.5 civarındadır [4]. Korozyona etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Ortamın, sıcaklığın, malzemenin etkisi, taneler arası özellik farkları, sistem tasarımı, ortamdaki oksijen konsantrasyonu, zeminin elektriksel özgül direncinin etkisi, nem miktarı, asitlik - baziklik durumu, havanın oksijeninin veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı etken olarak karşımıza çıkar [1,5,6]. Mikroorganizmaların neden olduğu korozyon (MIC) bir başka ifadeyle biyokorozyon olgusu yüzyılın başından beri çalışılan bir konudur. Bu korozyon türü çeşitli yapıların bozulmasıyla sonuçlanan aktivitelere neden olmakta, dolayısıyla ülkeler ekonomisi açısından da maddi kayıplara neden olmaktadır [7]. Dünya genelinde MIC'in direkt olarak sebep olduğu zararın yıllık 30 – 50 milyar dolar mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu maliyetler sadece malzemenin yenilenmesi, korunması ve bakımı için söz konusudur [8]. Türkiye için bu durumun 2 – 9 milyar dolar arasında değiştiği düşünülmektedir [3]. MIC yada biyokorozyon, bir metalin çözünmesine yol açan elektrokimyasal bir oluşumdur. Metallerin çoğu biyokorozyondan etkilenmeye uygundur. Korozyona neden olan bakteriler farklı metabolik özelliklere sahiptirler. Bunların, demir iyonlarını ve sülfürleri oksitleyici, oksijeni, sülfatları ve demiri indirgeyici yetenekleri vardır [7,9]. Biyokorozyonun ilk aşaması zorunlu olarak metal yüzeyinde gelişen film formasyonundan başlamaktadır. Hemen hemen tüm metaller steril olmayan ortamlarda bir film tabakasıyla kaplanır ve zamanla biyokorozyon mekanizması geliştirirler [9]. Biyofilm, kendi ürettikleri polimerik yapıda jelsi bir tabaka içinde yaşayan mikroorganizmaların oluşturduğu topluluk olarak tanımlanabilir [10]. Metal yüzeyine mikroorganizmalarca oluşturulmuş ve çeşitli bölgelere dağılmış biyofilm koloni formasyonları, yüzeyde farklı havalanma bölge şekilleri oluşturur. Dolayısıyla bu bölgelerle koloniler arası farklı oksijenlenir. Metalin iki bölgesindeki bu

farklı oksijenlenme, potansiyel farklılığına ve sonuçta korozyon akımına neden olur [11]. Metallerin korozyonuna neden olan bakterilerin en önemlileri, başta sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) olmak üzere kükürt okside eden bakteriler (SOB), demir okside eden bakteriler ve demir indirgeyen bakterilerdir [12,13].

Mikroorganizmaların korozyon üzerinde pozitif veya negatif yönde etkileri olduğu bilindiğinden farklı mikroorganizmaların korozyon aktivitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmış, ancak fotosentetik anaerobik özellikteki bakterilerin korozyon aktivitesine yönelik herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışma korozyon etkeni olan bakterilerin yaşadığı sucul çevrelerde bol miktarda bulunan bakterilerden olan *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşunun havaya açık ve havasız ortamda bakır elektrodu üzerindeki korozyon aktivitesi araştırılacaktır.

BÖLÜM II

KOROZYON

2.1 Korozyonun Tanımı

Metaller doğada oksit, sülfür, karbonat gibi değişik bileşikler halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Bir metal termodinamik bir sistem gibi düşünülürse üretimi sırasında verilen enerjiyle kararsız bir haldedir. Çevresi ile etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, üretimleri sırasında harcanan enerji ile orantılıdır. Çok enerji sarf edilerek güçlkle elde edilen metaller doğal yapılarına kolay dönerler [1,2,5].

Bu nedenle metaller bileşik haline dönebilmek için içinde buldukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik, sonra da kimyasal değişime uğrarlar. Metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna ve bu reaksiyonun neden olduğu zarara korozyon adı verilir. Genel anlamda ise; korozyon, metalin içinde bulunduğu ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesidir [1,2,5].

2.2 Korozyonun Önemi

Korozyon, sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır [14]. Korozyonun ülke ekonomisine zararı sadece Amerikan Endüstrisinde her yıl 150 milyar dolara mal olmaktadır [15]. Türkiye için bu durumun 2 – 9 milyar dolar arasında değiştiği düşünülmektedir [3].

Korozyonun sebep olduğu kayıplar:

1. Tesisin servis dışı kalması
2. Ürün kaybı
3. Ürün kirlenmesi
4. Boya ve kaplamalar
5. Korozyon için alınan aşırı önlemlerdir [1].

2.3 Korozyona Sebep Olan Faktörler

Korozyona etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan bazıları:

1. Anot ve katot arasındaki potansiyel fark, korozyon olayının temel nedenidir. Söz konusu potansiyel fark, negatif potansiyele sahip, iyonlaşma eğilimi fazla (ya da metalin daha negatif potansiyele sahip bölgesinden), pozitif potansiyele sahip, iyonlaşma eğilimi az olana (ya da metalin daha pozitif potansiyele sahip bölgesine) doğru elektron akışına neden olur ve korozyon başlar [1]. Örneğin; Zn / Cu galvanik hücrede bakırın normal potansiyeli +0.34 V, çinkonunki -0.76 V'tur. Bu durumda çinko çözünür [1,2,16].

2. Yüksek basınç, maddelerin korozyona uğraması için daha elverişli bir ortam sağlar. Bir parça üzerine dayanımından çok daha fazla miktarda yük biniyorsa veya çok yönlü kuvvetlerin etkisi altındaysa korozyona uğraması kaçınılmazdır. Sürtünme ile malzemelerin koruyucu yüzeyleri tahrip olarak korozyona maruz kalabilirler [17,18].

3. Korozyona neden olma açısından coğrafik konuma göre iklim şartları da önemli rol oynar. Sıcaklık - nem etkisi özellikle tropikal deniz ikliminin görüldüğü bölgeler koroziif etkiyi hat safhada arttırmaktadır. Ayrıca endüstriyel bölgelerin atmosferinde yoğun olarak bulunan kükürdioksit (SO₂) ve hidroklorik asit (HCl) gibi koroziif özellikteki bileşikler malzemeye nüfuz ederek onları büyük hasara uğratmaktadır [17,18].

4. Bazı mikroorganizmaların işlevleri korozyon hücrelerinin oluşumunu destekler. Örneğin anaerobik korozif bakterinin dışa attığı hidrojen sülfür oldukça korozif bir gazdır [10].

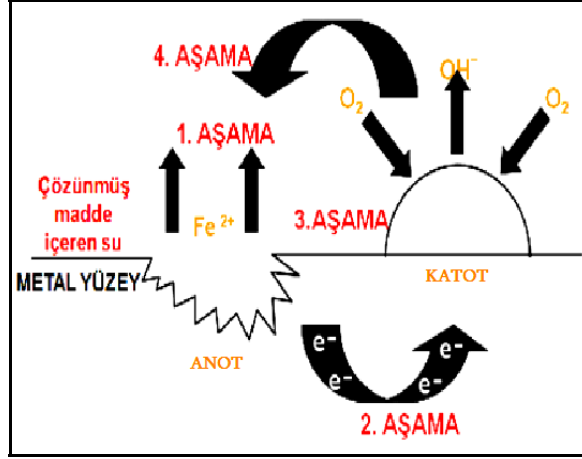
5. Düşük elektriksel özgül dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir. Çözünmüş maddeler korozyon reaksiyonunu, sudaki iletkenliği arttırarak etkiler. Asidik ve az alkali su, metali ve metal üzerindeki koruyucu oksit film tabakayı çözebilir. Daha çok alkali su, koruyucu oksit film tabakanın oluşumuna yardımcı olur [6].

6. Yüksek debideki su korozyonu, oksijeni metale taşıyarak ve korozyon ürünlerini daha hızlı yayarak, korozyonu arttırır. Aynı zamanda yüksek debi metal yüzeylerde, koruyucu film tabakalarında ve oksitlerde aşınmaya yol açar. Su hızı düşük olduğunda, askıda katı maddelerin depozitlenmesi bölgesel korozyon hücreleri oluşturabilir ve bu sebeple korozyon ihtimali de artar [19].

2.4 Korozyonun Mekanizması

Korozyon, bir korozyon hücrelerinin oluşması ile başlar ve devam eder. Bir korozyon hücrelerinde 4 eleman bulunur: anot, katot, elektrolit ve metal yoludur. Elektron transferi anottan katoda doğru olur ve zaman içerisinde anotta metal çözünür [1,2].

Katot reaksiyonu anottan gelen bu elektronları kullanarak yürüyebilir. Eğer katotta bu elektronlar kullanılamaz ise, bu durumda anottaki oksidasyon reaksiyonu da yürüyemez. Diğer taraftan eğer katot reaksiyonu için gerekli elektronlar bir dış kaynaktan verilecek olursa, anot reaksiyonu ile elektron üretilmez. Bu durumda anotta yürüyen korozyon olayı da durmuş olur [20]. Şekilde bir korozyon hücrelerinin resmi yer almaktadır.



Şekil 2.1 Korozyon hücresi [21]

Aşama 1’de su ile temasta olan demir, bozunmaya başlar ve elektron bırakarak su içerisine geçer.

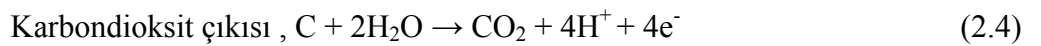
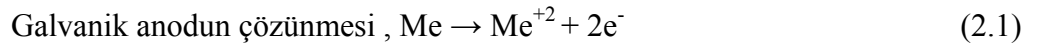
Aşama 2’de elektronlar metal içerisinde katot bölgesine transfer olur.

Aşama 3’de katot bölgesinde biriken elektronlar su içerisindeki oksijenle reaksiyona girerek OH⁻ (hidroksit) iyonlarını oluşturur.

Aşama 4’de ise su içerisinde çözülmüş olarak bulunan mineraller suyun elektrolit özelliğini arttırdığından, korozyon döngüsünü tamamlayarak açığa çıkan demir iyonlarının OH⁻ iyonları ile birleşmesini sağlar. Böylece korozyon mekanizması tamamlanmış olur. Bu reaksiyonlardan birisi gerçekleşmediği takdirde korozyon olmaz [21].

Korozyonda yürüyen reaksiyonlar [1,2]:

Anot reaksiyonları:



Katot reaksiyonları :

Oksijen indirgenmesi (asitli ortamlarda),



Oksijen indirgenmesi (Nötr ve bazlı ortamlarda),



Metal iyonu indirgenmesi,



ve metal çökmesi reaksiyonundan oluşur.



2.5 Korozyon Hızının Ölçülmesi

Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Metal ve alaşımlarının korozyon oranları, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlenebilir [1,5].

2.5.1 Kimyasal yöntemler

1. Korozyona uğrayan metal ya da alaşımın kütle kaybının ölçülmesi,
2. Koroziv ortamdaki korozyon ürünlerinin miktarının ölçülmesi,
3. Korozyon reaksiyonu esnasında üretilen gazın miktarının ölçülmesi.

2.5.2 Elektrokimyasal yöntemler

1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi,
2. Polarizasyon direnci yöntemi,
3. A.C. impedans yöntemi [1,22,23].

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım - potansiyel ölçülmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı 'İntensiyostatik Yöntem'dir. Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise 'Kronopotansiyometrik Yöntem'dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit potansiyel değerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesi de 'Potansiyodinamik Yöntem'dir. Akım - potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre seçilir [1].

2.5.2.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım, korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40 - 50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını indirmek içindir. Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir [1].

2.5.2.2 Polarizasyon direnci yöntemi

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım - potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Stern ve Geary'e göre akım - potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolaylı çizgiseldir. Çizgisel olan ± 7 mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

$$\Delta E/\Delta I=(1/I_{cor}) [(b_a \cdot b_c)/2,3(b_a+b_c)] \quad (2.9)$$

$$B=(b_a \cdot b_c)/2,3(b_a+b_c) \quad (2.10)$$

$$R_p=(1/I_{cor}) \cdot B \quad (2.11)$$

$$I_{cor}=B \cdot R_p^{-1} \quad (2.12)$$

Bu bağıntıda R_p polarizasyon direnci (2.11), B; anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir (2.12). $\Delta E / \Delta I$ ise akım - potansiyel eğrisinin eğimidir (2.9). Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasında belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli, sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğim hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Hesaplanan polarizasyon direnci, çizilen eğrinin eğimidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur [1].

2.5.2.3 A.C. impedans yöntemi

A.C. impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir

üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakaya uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır [23].

2.6 Bakır (Cu) Metalinin Özellikleri

Bakır ve türevleri iyi termal iletkenlik ve mekanik özelliklerinden dolayı elektronik endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. 1B geçiş metali olan bakırın önemi başlıca üç nedene dayanmaktadır:

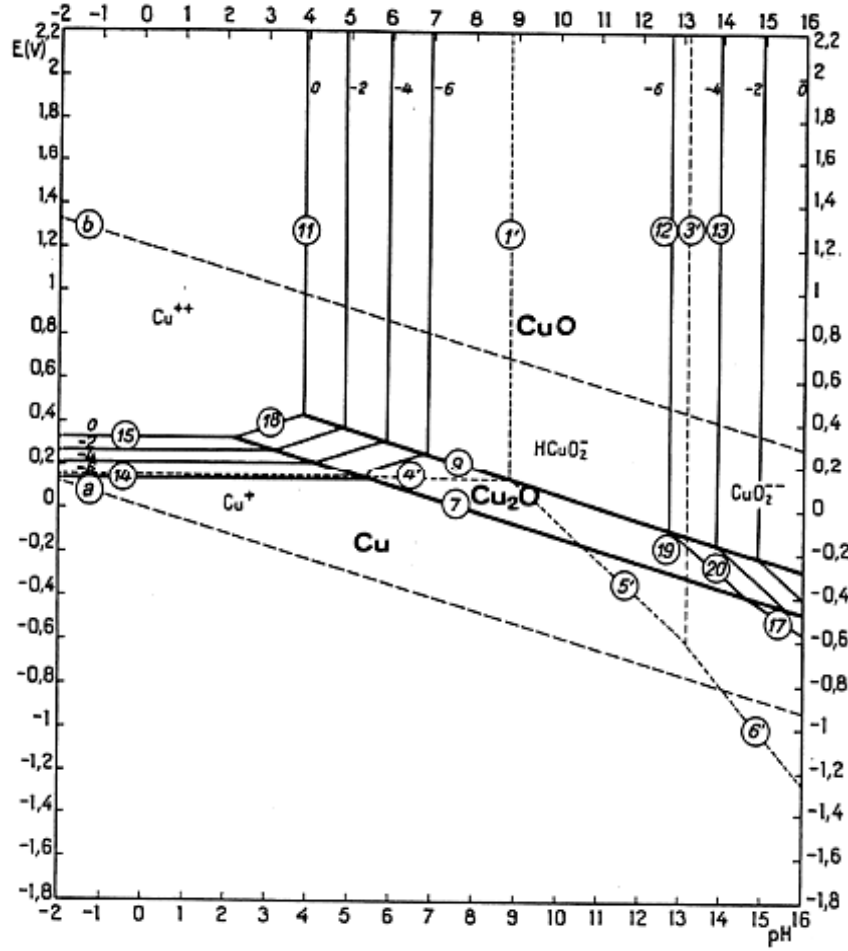
- Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunduğu için geniş ölçüde üretimi yapılabilir.
- Elektriği diğer bütün metaller içinde, gümüşten sonra en iyi ileten metaldir.
- Endüstriyel önemi yüksek olan, pirinç ve bronz gibi alaşımlar yapabilir [24].

Bakır yüzeyinde oluşan oksidasyon doğal koruyucu olarak korozyona karşı malzemeyi korur [25].

Ayrıca bakır (II) iyonları çok sayıdaki organizma için yüksek oranda toksiktir. Ancak bakır korozyonuna neden olan mikroorganizmaların varlığı, onların bakırın toksik etkisine dirençli olduklarını gösterir [26].

2.6.1 Bakır - su sistemleri için potansiyel - pH denge diyagramı

Elektroda elektrokatalitik özellik sağlayan oksit katmanlarının oluşumu pH ile ilişkilendirilebilir. Bu tür ilişkiler M. Pourbaix tarafından incelenerek diyagramlar halinde verilmiştir [27].



Şekil 2.2 25 °C'de bakır – su sistemi için potansiyel – pH denge diyagramı (Pourbaix, 1974) [27]

Şekil 2.2'de 25 °C de bakır - su sistemi için Pourbaix tarafından oluşturulan potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Bu şekilde bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinmek mümkündür [27]. Şekilden de anlaşılacağı gibi bakır asidik ortamlarda çözeltilmeye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH= 4'te Cu elektrot 0,1 V'ta Cu^+ ve pH= 2 de 0,3 V'ta Cu^{++} şeklinde çözeltilmeye geçmektedir. pH= 9'da 0,15 V'ta ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Cu_2O , CuO oluşabilmektedir. Bazik bölgede oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'ler çözeltilmede daha kararsız olup, CuO 'e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir [28].

Bakır ve alaşımları biyokorozyona olan direnciyle bilinmektedir. Buna rağmen bazı mikroorganizmaların bakıra yüksek tolerans gösterdikleri bulunmuştur. Parvizi ve ark., 20000 ppm bakır iyonu içeren deniz suyu ortamında, bu konsantrasyona dayanıklı olan

Thiobacillus thiooxidans'ın bakır-nikel alaşımlarına davranışını incelemişlerdir. Palanichamy ve ark., endospor oluşturan *Bacillus* ile endospor oluşturmayan *Propionibacterium* bakterilerini bakır yüzeyinde çalışmışlardır [10]. Critchley ve ark. [78], *Sphingomonas* ve *Acidovorax* gibi bakıra dirençli bakterileri izole etmişlerdir. Bakırın mikrobiyal korozyonu 'mavi su' korozyonuna neden olarak gösterilmektedir. Mavi su korozyonu, özellikle içme sularında bakırın çözünerek su içine karışmasına denmektedir. Bu korozyon tipi birkaç saatlik veya günlük durgun sularda gözlenir ve tipik olarak 2-20 ppm bakır konsantrasyonu içerir.

Bakır - nikel alaşımları iyi korozyon direnci gösterdiklerinden dolayı deniz ortamında kullanılmaktadır. Bu durum bakır - nikel alaşımının bakır - oksit (Cu_2O) özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bakır - oksit, alaşımın anodik çözünmesini ve oksijen redüksiyon hızını yavaşlatır [10].

2.7 Korozyon Çeşitleri

Tek bir korozyon türünün ilerlediği korozyon olayı nadirdir. Bir metal veya alaşım bulunduğu ortamın şartlarına göre birden fazla korozyon türüne maruz kalabilir [16].

2.7.1 Üniform korozyon

Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyinde her tarafta eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Mekanik açıdan en az zararlı olan korozyon çeşididir [1,5,29].

2.7.2 Çukur korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyonda anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur [1,5,29].

2.7.3 Galvanik korozyon

İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon türüdür. Bu tip korozyona çok rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanının anot olmasıyla bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot korozyona uğrar. Galvanik korozyon için her iki metale de temas eden elektrolitin bulunması gerekir. Metal yüzeyi kuruysa galvanik korozyon söz konusu olmaz [1,5,29].

2.7.4 Çatlak korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bu bölgeler anot, çatlak çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir [1,5,29].

2.7.5 Kabuk altı korozyon

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyon çeşididir. Bu korozyon, kabuk altının nemli olmasından ve yeteri kadar oksijen almamasından kaynaklanır. Kabuğun altı anot, çevresi ise katot olur [1,5,29].

2.7.6 Filiform korozyon

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyon, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyona kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Filiform korozyonu kaplamanın zayıf ve suyu geçirebilen bir noktasından başlar [1,5,29].

2.7.7 Seçimli korozyon

Bir alaşımın içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyondur. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımını içindeki

çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinsifikasyon adı verilir [1,5,29]

2.7.8 Taneler arası korozyon

Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan bir metalin herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortama girdiğinde bu bölgelerde taneler arası korozyon kendini gösterir [1,5,29].

2.7.9 Erozyonlu korozyon

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının artmasına neden olur. Akışkanın akış hızı arttıkça erozyon etkisi de artar. Bu tip korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde olan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal bölgelerden şiddetle korozyona uğrar [1,5,29].

2.7.10 Kaviteasyon

Kaviteasyon, erozyonlu korozyonun özel bir şeklidir. Akışkan içinde gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basıçlı gaz metal yüzeyinde patlayarak o noktada yıpranmaya neden olur. Kaviteasyon olayı korozyonla veya erozyonla birlikte yürüyebilir. Kaviteasyonun başlaması için akış yüzeyinde pürüz veya hendek bulunması gerekir [1,5,29].

2.7.11 Aşınmalı korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki metal yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyona aşınmalı korozyon denir. İki metal yüzeyi birbiri ile mekanik sürtünme yaptığında çok küçük metal parçalar yüzeyden kopar. Kopan metal parçaları kolayca oksitlenerek korozyona uğrar [1,5,29].

2.7.12 Stres korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan bir çukur veya çatlak, gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken oluşturamaz, korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlmasına neden olur. Burada söz konusu olan çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin stres korozyonuna etkisi yoktur [1,5,29].

2.7.13 Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme ve boşaltma şeklinde etkiyen, dinamik bir stres altında bulunan metal zamanla yorulur. Yorulan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisiyle çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi, metalin kısa sürede çatlmasına neden olur [1,5,29].

2.7.14 Hidrojen kırılabilirliği

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bu atomların bir kısmı birleşerek H₂ gazını oluşturur ve atmosfere karışır. Bir kısmı da metal bünyesine girerek oradaki boşluklara yerleşir. Daha sonra bu hidrojen atomları da hidrojen molekülüne dönüşerek büyük bir hacim artışına neden olur. Molekül halindeki hidrojenin difüzyon özelliği yoktur. Metal içinde bulunan hidrojen molekülleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlmasına neden olur [1,5,29].

2.7.15 Kaçak akım korozyonu

Doğru akımla çalışan raylı taşıt araçları, yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akım çevredeki metal yapıları etkileyerek korozyona neden olur. Örneğin; yeraltı tren hattına paralel giden bir boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir. Akımın boru hattına girdiği bölgeler katot olur. Bu noktalardan korozyon söz konusu olmaz. Korozyon olayı akımın borudan çıktığı bölgelerde görülür [1,5,29].

BÖLÜM III

MİKROBİYOLOJİK KOROZYON

Metal malzemelerin biyolojik bozulması, biyokimyasal korozyon, biyokorozyon, mikrobiyal korozyon, bakteriyel korozyon, mikroorganizmalar tarafından oluşturulan korozyon ya da MIC, çeşitli mikroorganizmaların, bakterilerin ve mantarların korozyon olayındaki rolünü ifade etmektedir [7,30].

Metal yüzeyler üzerinde, fiziksel olarak bir koloninin varlığı ve bunların metabolik aktiviteleri nedeniyle biyokorozyon şekillenebilir. Kolonilerin bütün yüzeyde uniform olarak dağılmamış olması, koloni olan ve olmayan yüzeyler arasındaki oksijen miktarlarının farklı olmasına neden olur. Metal yüzeyler üzerinde bu tür etkiler elektrik potansiyelleri arasında farklılığa sebep olur ve bu farklılıktan dolayı korozyon şekillenir [10].

Biyokorozyon olgusu ilke olarak biyofilme bağlıdır. Hemen hemen tüm metaller steril olmayan ortamlarda biyolojik bir film tabakasıyla kaplanır ve zamanla biyokorozyon mekanizması geliştirirler [7,30].

3.1 Biyofilm Nedir?

Biyofilm, bir yüzeye yapışarak kendi ürettikleri polimerik yapıda jelse bir tabaka içinde yaşayan mikroorganizmaların oluşturduğu topluluk olarak tanımlanabilir [31]. Bu jelse tabaka, bakteri hücreleri tarafından üretilen hücre dışı polimerik yapı, ekzopolisakarit ya da ekzopolimer (EPS) adı verilen polisakarit bazlı bir ağ yapısıdır [32]. Biyofilmler bakterileri nem, ısı ve pH değişiklikleri gibi çevresel değişimlerin ve ultraviyole ışığa maruz kalmanın doğuracağı zararlardan korur. Besinlerin depolanmasının ve atıkların uzaklaştırılmasının kolaylaştırılması da biyofilm oluşumunun getirdiği diğer avantajlardır. Bakterilerin kümeler halinde ve ekzopolisakarit matrisi içerisinde bulunmaları sonucu fagosite edilmeleri güçleşir [33]. Yapılan bir çalışmaya göre biyofilm hücrelerinin antibakteriyel maddelere karşı dayanımının, planktonik hücrelerden en az 500 kat daha fazla olduğu ifade edilmektedir [34]. Bu nedenle

biyofilm tabakası içinde barınan bakteriler, su fazında serbest yüzenlerden sayıca üstündür. Toplam bakteriyel yükün % 95'i biyofilm tabakasının içinde bulunur [35].

Patojen veya bozulma etmeni birçok mikroorganizmanın, paslanmaz çelik, alüminyum, cam, ahşap, teflon ve plastik materyaller üzerinde biyofilm oluşturdukları belirlenmiştir [36-41].

3.2 Biyofilm Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Yüzeyle bağlı faktörler: Şekil, elektriksel yük, yumuşaklık, girinti ve çıkıntılar vb.

Ortama bağlı faktörler: Besin maddeleri, su akış hızı, sıcaklık, pH, antibiyotikler, katyonlar vb.

Mikroorganizmaya bağlı faktörler: Hücre duvarı yapısı, fimbria, flagella varlığı, ekstraselüler polimerik madde vb.

Sistemin yapısına, mikroorganizmanın türüne ve çevresel diğer faktörlere bağlı olarak olgun bir biyofilmin oluşması, birkaç saat ile birkaç hafta kadar zaman alır. Örneğin *Pseudomonas aeruginosa*'nın elektrik yüklü bir yüzeye yapışması, sadece 30 saniye alır [42].

3.3 Biyofilmin Yapısı

Biyofilm kütlelerinin % 97 gibi büyük bir kısmını su oluşturur. Matriks içindeki diğer bileşenler ise; % 1-2 EPS, % 1-2 globuler glikoproteinler ve diğer proteinler, % 1-2 nükleik asit, lipit, fosfolipitlerdir [43]. Polisakkarit, protein, DNA ve sudan oluşan ekstraselüler matriks biyofilm hücrelerinin tutunmasını sağlar. Yüzeyle sıkıca tutunan bakteri burada çoğalarak önce mikrokolonileri, mikrokoloniler de büyüyerek ve genişleyerek biyofilm tabakasını oluşturur. EPS üretimi, organizmanın yüzeye dönüşümsüz olarak tutunması için gereklidir ve bu, biyofilm oluşumunun bir göstergesidir. Olgun bir biyofilm kütlelerinin % 75-90'ını EPS oluşturmaktadır [36].

Biyofilmin yapısı, saf kültürler için türe, çoklu kültürler için substrata özgüdür. Heterojenik biyofilmlerde yapı çoğunlukla düzensizdir [44].

3.4 Bakterilerin Yüzeğe Tutunması ve Biyofilm Oluşumu

En basit biyofilm tabakası bile karmaşık bir dinamiğe sahiptir. Yapılan birçok çalışmada, biyofilmlerin biyolojik dönüşümlerini (başlangıç, olgunlaşma, muhafaza ve çözünme) tamamladıkları gösterilmiştir [45].

Mikroorganizmalar gelişim evrelerine göre planktonik ve yerleşik (sessil) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Planktonik hücreler bireysel, yerleşik hücreler ise bir yüzeğe tutunarak topluluk halinde yaşarlar. Bakterilerin yüzeğe tutunmaları dönüşümlü ve dönüşümsüz olmak üzere iki basamakta incelenebilir [37,10].

3.4.1 Dönüşümlü tutunma

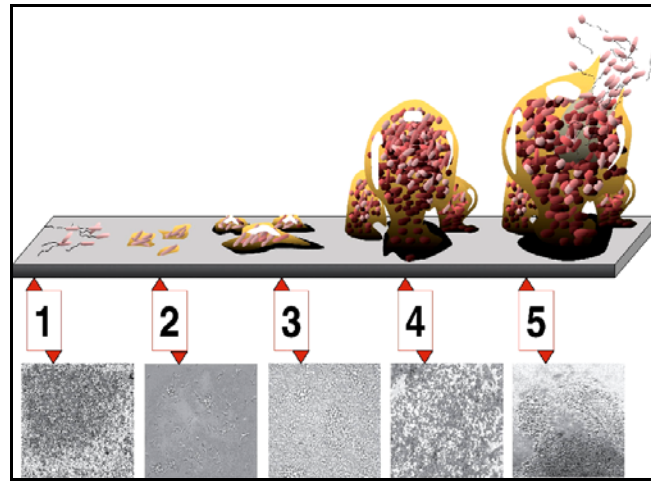
Dönüşümlü basamakta, bakteri hücresi yüzeğe ile tam olarak temas etmemekte, ancak bakteri hücresi ile yüzeğe arasında uzun mesafeli etkileşimler meydana gelmektedir. Bunlar elektrostatik güçler, hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals güçleri olup zayıf etkileşimlerdir. Elektrostatik etkileşimler daha çok itici güçlerdir, çünkü bakteriler ve katı yüzeyler negatif yüklüdür [34,46]. Burada mikroorganizma yüzeyin yakınındadır, ama henüz yüzeyle temas etmemiştir. Hücreler bu fazda, durulama gibi basit yıkama işlemleri ile kolayca uzaklaştırılabilirler [37].

3.4.2 Dönüşümsüz tutunma

Dönüşümsüz tutunmada ise yüzeyle kısa mesafeli etkileşimler oluşmaktadır. Mikroorganizmalar dönüşümlü olarak bağlanırken, yüzeyde yaşamak için yeterli besin maddesinin olup olmadığını araştırır. Bakteri hücreleri flagella ve pili gibi organelleri ile ve EPS oluşturarak yüzeylere dönüşümsüz olarak bağlanabilirler. Mikroorganizmalar öncelikle organik materyale dönüşümlü olarak, sonra da flagella ve fimbriaları ile dönüşümsüz olarak tutunurlar. Yüzeğe tutunan bakteri hücreleri, membrana bağlı proteinlerden EPS üretir. Dönüşümsüz basamakta, hücrelerin yüzeylerden uzaklaştırılması fırçalama ve kazıma gibi güçlü işlemlerin yapılmasını gerektirmektedir [46].

3.4.3 Koloni oluşumu

Biyofilm oluşumunun son aşaması yüzey kolonizasyonudur. Tutunan bakteri gelişir ve daha sonra bölünür. EPS ile, diğer planktonik hücrelerin yakalanması sağlanır. Bu aşamada bir bakteri hücresi yüzeyde koloni oluşturduktan sonra (ilk koloni), aynı yüzeye diğer bakteriler de koloni oluşturur (ikincil koloni). Daha sonraki evrede ise, mikrokoloniler büyürler ve kompleks mantar şeklindeki yapılara veya kulelere dönüşürler. Çeşitli yüksekliklerde kuleler oluşturan mikrokolonilerin aralarında, besinlerin ulaştırılması ve metabolik atık ürünlerin uzaklaştırılması için görev yapan su kanalları bulunmaktadır. Biyofilm gelişiminin kopma veya ayrılma evresinde, tek bir bakteri veya bakteri kümeleri biyofilm tabakasından koparak ortama yayılır [46].



Şekil 3.1 Bakterilerin biyofilm oluşturma aşamaları: 1. İlk tutunma, 2. Dönüşümsüz tutunma, 3-4. Olgunlaşma, 5. Yayılma [47]

Yüzeyde kolonileşme malzeme ve ortama göre değişik zamanlarda görünebilir. Örneğin deniz suyunda paslanmaz çeliklerde birkaç saat [48], akıcı tatlı su içindeki çelikte 7 gün [49], tatlı su ortamında ise birkaç ayda [50] meydana gelebilmektedir.

Malzemenin doğal yapısına ve özelliklerine göre kolonileşmelerde farklılıklar görülmektedir. Termofil bir bakteri ile Cu - Ni alaşımı yüzeyinde kolonileşme çok yavaş olur, çünkü bunlar toksik özellik gösterirler. Daha sonra Cu veya Ni'in toksikliğine bakterilerin adaptasyonu gerçekleşebilir. Bu kolonileşme toksik olmayan çelikler üzerinde çok hızlı gerçekleşmektedir [7,30].

Feugeas farklı alaşım çelikleri üzerinde meydana gelen biyofilm aktivitelerini, bu oluşumlara neden olan bakterileri ve biyokorozyon mekanizmalarını araştırmıştır. Bu bakterileri (SRB'ler, asit üreten bakteriler, *Desulfovibrio* türleri, kimliği belirsiz hava ortamında gelişen bakteriler, *Clostridia*, *Butyribacteria*, *Psuedomonas*, mantarlar vs) şeklinde ifade etmiştir [11]. Bir diğer çalışmada ise sülfür (SRB) bakterilerinin tiplerini, gelişme koşullarını ve korozyon aktivitelerini incelemiş, bunların yuvarlak yada oval şekilde olabildiklerini, 20 ile 80 °C sıcaklık koşullarında gelişebildiklerini, oksijensiz ortamda gelişen bakteri gurubundan olduklarını, metabolizmalarının enzimatik sistemde moleküler hidrojeni oksitleyerek korozyonda rollerinin olduğunu belirtmiştir [9].

3.5 Biyofilmle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Fang ve ark. (2002), SRB içeren biyofilmlerin toksik metallere ve kimyasalların (Cr, Cd, Zn, Al, Pb, glutraldehit, fenol) etkisiyle kümeleştiği ve EPS üretiminin arttığını gözlemişlerdir. Kümeleşme ile kimyasalla temas eden biyofilmin yüzey alanı azaltılarak bakterinin kimyasala karşı daha dirençli olması sağlanmıştır. Artan EPS tabakası da kimyasallara karşı doğal bir difüzyon bariyeri oluşturmuş ve kümeleşme oluşumuna katkıda bulunmuştur. Kümeleşme olan alanların katot olarak davrandığı, diğer yüzeylerin deniz suyundaki klor ve sülfatın etkisine açık olduğu için anot olarak davrandığı ileri sürülmüştür. Ayrıca EPS tabakasının asidik yapıda olması ve demiri bağlama özelliği nedeniyle korozyonun hızlandığı görülmüştür [70].

Stadler ve ark. (2008), metal maddelerin korozyondan korunması için mikrobiyal ekstrasellüler polimerik maddelerin (EPS) uygulanabilirliğinin gelişimini araştırmışlardır. Korozyonu engellemek için bakteriler tarafından üretilen ekstrasellüler polimerik maddelerin uygunluğunu araştırmak amacıyla MIC benzer bir sistem kurulmuştur. Daha sonra sülfat indirgeyen bakterilerin değişik türleri ve *Pseudomonas* kültürü elde edilmiştir. Bu bakterilerden EPS'leri toplanmıştır. Bu maddelerin farklı metal maddeler üzerinde aşındırıcılıkları test edilmiştir. Bu maddelerin aşındırıcılıkları, elektrokimyasal sonuçlardan ve EPS'nin farklı davranışları üzerine dayanmıştır. Anaerobik koşullar altında karbon çelik ve saf demir üzerinde *Desulfovibrio vulgaris* ve *D. indonesiensis*'in biyofilminin aşındırıcı etki gösterdiği bulunmuştur. *D. alaskensis*'in

EPS'si ile korozyon aşınması görülmemiştir. *D. alakensis*'in EPS'si korozyonu önlemek için inhibitör madde olarak kullanılabilir [73].

Cheung ve ark. (2000), 17 günlük periyot boyunca alüminyum plaklar üzerindeki *Pseudomonas aeruginosa*'nın biyofilm formasyonlarını incelemiştir. Biyofilmlerin FTIR spektrokopisi, yapışmamış bakteri hücreleri spektrosu ile karşılaştırıldığında beşinci günde önemli farklılıklar görülmüştür. Hücrelerin modifikasyonları ya da yapısal değişikliklerin başlaması, biyofilm gelişmesi boyunca meydana gelmektedir. 5. günden 17. güne kadar sonraki biyofilm gelişmeleri boyunca spektroda önemli değişimler gözlenmiştir. Alüminyum yüzey ile karboksil gruplar arasındaki karbon gruplarının etkileşimleri gösterilmiştir. Havaya yakın bölgelerde orta ve dip kısımlarıyla karşılaştırıldığında, bakteriyel kolonizasyonun alüminyum plakların ara yüzeylerinde arttığı gözlenmiştir. Biyofilm tabakasının ortasında, dip kısmında ve havaya yakın bölgelerindeki FTIR spektra değişimleri COO⁻ etkileşiminin havaya yakın kısımda, su yüzeyi altında NH₃⁺ ve COO⁻ gruplarının olmasından kaynaklanmaktadır [77].

3.6 Mikrobiyolojik Korozyonun Oluşumu

Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp bazı mikroorganizmaların korozyon hızını arttırması ile olur.

Biyokorozyon üç faktörün gelişmesiyle ortaya çıkar. Bu faktörler:

1. Sulu bir ortam
2. Ortamın etkisinde kalmış bir malzeme
3. Çeşitli türdeki mikroorganizmalar [30,51].

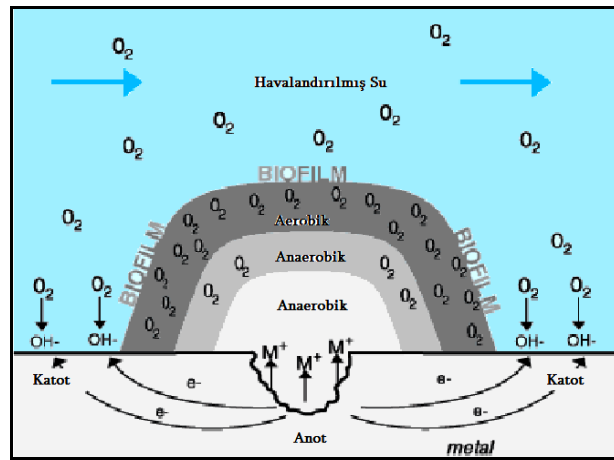
Mikroorganizmaların gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Sülfür bileşikleri bakteriler tarafından elementel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. *Thiobacillus thiooxidans* gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementel kükürdü sülfata oksitler. Reaksiyon sonucu sülfürik asit oluşur.



Anaerobik bakterilerden olan Desulfovibrio bakterisi hidrojeni kullanarak sülfatı indirger.



Oluşan sülfür iyonları H_2S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sülfür bileşiklerine rastlanır. Normalde korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır [58].



Şekil 3.2 Mikrobiyolojik korozyonun oluşum mekanizması [52]

Biofilmler büyümeye devam ettikçe, tabakalar oluşmaya başlar. Oksijeni kullanan bakterilerin oksijeni kullanmasıyla 6 hücre katmanı altı tabakalar anaerobik hale gelir. Alt tabakada oksijen seviyesinin azalması sonucu anaerobik organizmalar ve mikroaerofilik organizmaların yaşamasına olanak veren koşullar oluşur [17]. Böylece anot ve katot, metalin bu iki bölgesindeki farklı oksijenlenme potansiyeline yol açar ve sonuçta korozyon akımına neden olur [7].

3.6.1 Mikrobiyolojik korozyonla ilgili bakterilerin genel özellikleri

1. Genellikle bir mikrometreden (μm) daha küçüktürler.
2. Her yerde bulunabilirler ve su ile temasta olan her yüzeye yapışabilirler.
3. Geniş bir aralıktaki sıcaklık, basınç, pH ve oksijen derişimlerine dayanıklıdırlar

veya değişimlere kolayca adapte olabilirler.

4. Karışık koloniler içerisinde çoğalırlar. Birçok organizmanın tek başına yaşayamadığı bir yaşama ortamını oluşturabilirler.
5. Belirli şartlar altında hızla ürerler.
6. Birçok kimyasal maddeye dayanıklıdırlar.
7. Asetik asit, sülfürik asit ve formik asit gibi çok farklı asitleri üretebilirler.
8. Metalleri veya metalik iyonları yükseltgeyebilir veya indirgeyebilirler [52].

3.7 Korozyona Neden Olan Bakteriler

Mikrobiyal etkilenime dayalı korozyon (MIC), farklı fizyolojik özellikler gösteren bakteri gruplarının karmaşık yollarla etkileşimlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [53]. Ancak bu farklı gruplar içinde yer alan bakterilerin çoğu henüz karakterize edilmediğinden, grup üyeleri arasındaki karmaşık etkileşimlerin doğası da bilinmemektedir [54].

Mikrobiyolojik korozyona yol açan belli başlı bakteri türlerini sayacak olursak:

1. Sülfat İndirgeyen Bakteriler (SRB)
2. Kükürt / Sülfür Yükseltgeyen Bakteriler
3. Demir ve Mangan Yükseltgeyen Bakteriler
4. Asit Üretici Bakteriler
5. Salgı Yapıcı Bakteriler

3.7.1 Sülfat indirgeyici bakteriler (SRB)

Sülfat indirgeyen bakterilere aynı zamanda desülfürikantlar da denilmektedir. Sülfat indirgeyici bakteriler, ihtiyaç duydukları enerjiyi organik besin maddelerinden elde ederler. Genellikle anaerobik bakteriler olup, oksijene alternatif olarak sülfatı kullanırlar ve sülfatı sülfüre indirgerler. Bu tür bakteriler, toprak ve her türlü suda yaşayabilirler (pH 5 - 9.5 arasında). En çok tercih ettikleri yerler, uzun süre kapalı kalan boru içleri gibi, suyun durgun olduğu bölgelerdir [10].

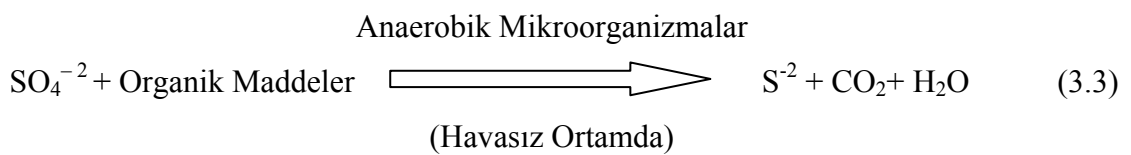
Sülfat indirgemenin oluşması için:

1. Ortam, sülfatları ve bakterilerin oluşumu için gerekli organik maddeleri içermelidir.
2. Ortam, oksijen bakımından fakir olmalı ve oksijenin yayılmasına izin vermeyecek özellikte bulunmalıdır.
3. Ortamın pH değeri 5.5 - 8.5 arasında olmalıdır.
4. Ortam sülfat indirgeyen bakterileri içermelidir [55].

Mikrobiyolojik korozyonda en çok karşılaşılan SRB türü bakteriler: Desulfovibrio, Desulfobacter ve Desulfotomaculum bakterileridir [52].

SRB' ler oksijensiz ortamlarda bulunan ve gelişen, sülfat, sülfür, tiyosülfat gibi kükürt bileşiklerini indirgeyen bakterilerdir. Genel olarak elektron alıcısı gibi sülfatları, elektron verici gibi yüzeydeki birçok kalıntıları yada karbon kaynaklarından; asitleri (laktik, fumarat, asetat), hidrojeni, alkollerden (metanol, etanol, propanol), doymuş hidrokarbürlerin büyük moleküllü yağ asitlerini, basit aromatik bileşiklerini (fenol, benzen) ve şekerleri (fruktoz) kullanmaktadır [56,57].

Sülfat indirgeyen bakteriler; korozyon ortamındaki hidrojen iyonunu (hidrojenaz enzimi ile), sülfatı sülfüre çevirmek için kullanır ve böylece yüzeyin katodik depolarizasyonuna sebep olurlar [29]. SRB' lerin etkisi sonucu oluşmuş temel korozyon ürünleri demir sülfür bileşiğidir (FeS). S⁻² bakteri metabolizmasından ve Fe(II) metal yüzeyinin anodik reaksiyonundan ileri gelmektedir. Metal yüzeyinde FeS' ün varlığı galvanik bir hücre yaratmaktadır ki, burada Fe sistemin anodu, FeS ise katodunu oluşturmaktadır. Bazı durumlarda (hidrojene bağlı olarak) katodun etkinliğinde ve korozyonda azalmalar görülebilir [7,9,11].



3.7.2 Kükürt / sülfür yükseltgeyici bakteriler

Kükürt / sülfür yükseltgeyici bakteriler, aerobik bakterilerdir. Bu bakteriler, elementel kükürdü veya kükürt içeren bileşikleri yükseltgeyerek sülfürik asit oluşumuna yol açarlar. Sülfürik asit, pek çok metal için korozyon açısından oldukça tehlikelidir. Thiobacillus, Thiodendron, Beggiatoa ve Sulfolobus bilinen aerobik kükürt yükseltgeyici bakterilerdir. Beton tesisler ve borular, genellikle Thiobacillus bakterisinin üremesiyle hızla korozyona uğrarlar [29].



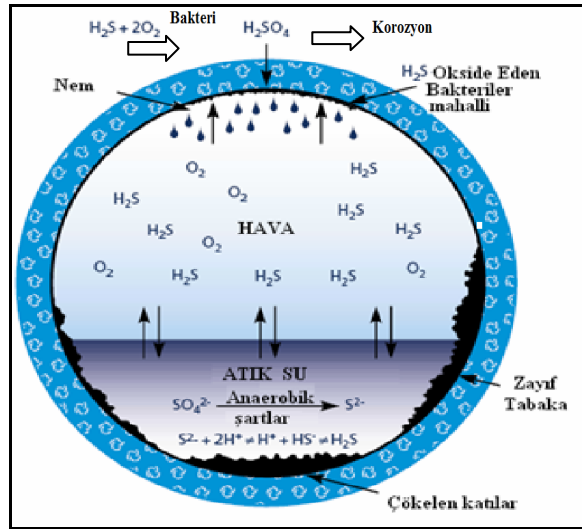
3.7.3 Demir ve mangan yükseltgeyici bakteriler

Demir ve/veya mangan indirgenmesi, hem oksijensiz (anaerob) hem de oksijenli ortamda (fakültatif aerob) yaşayabilen mikroorganizmalarca gerçekleştirilir. Bu bağlamda korozyona neden olan ve hakkında en az bilgiye sahip olunan bakteri gruplarından birisi değişken metal indirgeyicileridir. Bu grup bakteriler mangan (Mn-IV) ve demiri (Fe-III) indirgemektedirler. Birçok oksijen seven (aerobik) bakteride asimilatör demir indirgeyen enzimler yaygın olarak bulunur. Bu bakterilerin çoğu, çevreden düşük konsantrasyonlu demiri hücre içine alabilmek için siderofor denilen yapılar geliştirmiştir. Siderofor ile kompleks halinde hücre içine taşınan Fe(III) enzimatik olarak indirgendikten sonra siderofordan ayrılır [54].

Gallionella, Sphaerotilus, Leptothrix ve Crenothrix gibi demir ve mangan yükseltgeyici bakteriler ya çözümlüde çözümlü olarak ya da yüzeyde çökelek halde bulunan Fe^{+2} iyonunu Fe^{+3} iyonuna yükseltir. Aynı bakteriler Mn^{+2} iyonunu da Mn^{+4} iyonuna yükseltgeyebilir ve böylece enerji elde etmiş olurlar. Oluşan Fe^{+3} iyonu, klorür iyonlarının bulunduğu ortamda demir klorür oluşturur ve demir klorür oldukça korozif bir bileşik olup ortamın pH'sının yaklaşık 1 gibi çok düşük seviyelere inmesine sebep olur. Bir kısım Fe^{+2} iyonu ve oluşan Fe^{+3} iyonu da, aerobik bakteri şartlarında oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan OH^- iyonu ile $FeO(OH)$, $FeO(OH)_2$ gibi pas denilen pasif korozyon ürününü de oluşturmaktadır. Bu tip bakterilerin sebep oldukları birikimler klorür açısından zengindir ve tankların, boruların alt yerlerinde bulunurlar. Bu noktalarda durgun su bulunma ihtimali en fazladır [10,29].

3.7.4 Asit üretici bakteriler

Bu tür bakteriler, organik asitler (asetik, süksinik, izobutirik asit vb.) veya inorganik asitler (sülfürik, nitrik, nitroz asit vb.) gibi etkili metabolik maddeler açığa çıkarırlar. Örnek olarak, Thiobacillus bakterisi H_2SO_4 üretir ve asitin etkisi ile korozyon ilerler. Aynı zamanda kükürt yükseltgeyici bir bakteridir. Sülfürik asit ve nitrik asit korozyonunda başlıca problem meydana gelen tuzların suda çözünabilir özellikte olması ve böylece koruyucu korozyon ürünü tabakası oluşumunun mümkün olmamasıdır [29].



Şekil 3.3 Kanalizasyon sisteminde hidrojen sülfür oluşumu [58]

3.7.5 Salgı yapıcı bakteriler

Pek çok bakteri kaygan salgılar oluşturur. Demir yükseltgeyici bakteriler, yapışkan sulu demir hidroksit ($FeO(OH)_2$, $FeO(OH)$) gibi çökeltileri meydana getirerek genellikle su sistemlerinde tıkanmaya sebep olur. Bilinen salgı yapıcı bakteriler Pseudomonas, Escherichia, Aerobacter, Flavobacterium ve Bacillus bakterileridir. Bu tür bakteriler, metal yüzeyinin hemen hemen tamamına yayılarak çoğalırlar ve oksijenin yayılmasını engellerler. Oluşan salgılar, biyofilm oluşmasında ve bakterilerin konsorsiyumlar halinde koloniler oluşturmasına yardımcı olur [29].

Çizelge 3.1 Mikrobiyolojik korozyona neden olan bakteriler [59]

Cins	pH	Sıcaklık aralığı °C	Oksijen isteği	Etkilediği metal
Desulfovibrio	4-8	10-40	Anaerobik	Demir, çelik, paslanmaz çelik, alüminyum, çinko, bakır ve alaşımları
Desulfotomaculum	6-8	10-40 (bazıları 45-75)	Anaerobik	Demir, çelik, paslanmaz çelik
Desulfomonas	-	10-40	Anaerobik	Demir ve çelik
Thiobacillus thiooxidans	0.5-8	10-40	Aerobik	Demir, çelik, bakır ve alaşımları
Thiobacillus ferrooxidans	1-7	10-40	Aerobik	Demir ve çelik
Gallionella	7-10	20-40	Aerobik	Demir ve çelik
Sphaerotilus	7-10	20-40	Aerobik	Demir ve çelik

3.8 Çeliğin Mikrobiyolojik Korozyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar

3.8.1 Paslanmaz çelik

Xu ve ark. (2006), yağ endüstrisinde soğutma suyu sisteminden elde ettikleri aerobik demir yükseltgeyen (IOB) ve anaerobik sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB), 316 L paslanmaz çelik üzerindeki korozyon etkisini incelemiştir. Steril ortam içerisinde E_{cor} 'da önemli bir değişim olmamış, elektrotların yüzeyleri test sonunda gözlemlenmiş ve korozyona rastlanılmamıştır. Bakterilerin metabolik aktiviteleri ve biyofilm yoğunluğu çukurcuk korozyonunu etkilemiştir. SEM görüntülerinde steril ortamdaki 316 paslanmaz çelikte herhengi bir çukurcuk oluşumuna rastlanmazken, bakterili ortamdaki çelikte mikro çukurcuklar gözlenmiştir. SRB'li ortamın korozyon hızı, IOB'li ortamın korozyon hızından daha fazla bulunmuştur. Abiyotik korozyon ürünleri ve bakterilerin metabolik aktiviteleri sonucu oluşan ürünler, pasif tabakanın bozulmasını sağlamış ve paslanmaz çeliğin çukurcuk korozyonunu hızlandırmıştır [62].

Cheng ve ark. (2008), deniz bakterisi olan *Vibrio natriegens*'in paslanmaz çelik üzerindeki mikrobiyolojik korozyonunu araştırmışlardır. AFM görüntüleri, biyofilm bulunan ve bulunmayan ortamlardaki EIS ölçümlerini desteklemiştir. SEM görüntüleri, metal yüzeyinden ayrılan biyofilmin altındaki mikro çukurcuk korozyonunu ortaya çıkarmıştır. EDAX görüntüleri biyofilmdeki karbon, oksijen, fosfor ve sülfür elementlerinin varlığını göstermiştir. Polarizasyon eğimlerinden elde edilen akım

yoğunluğunun artması ve EIS ölçümlerinden elde edilen yük transfer direncinin azalması, *V. natriegens*'in paslanmaz çeliğin korozyonunu hızlandırdığını göstermiştir [63].

Starosvetsky ve ark. (2008), UNS S30403 ve UNS 31603 tipi paslanmaz çeliklerin lokalize korozyonunu, pas depozitlerinden izole edilen demir yükseltgeyen bakteri olan *Sphaerotilus* sp. içeren ortamda elektrokimyasal olarak ölçmüştür. Deney süresi 3 bölümden oluşmuştur: (a) çelik elektrotlar 5 gün boyunca % 3'lük steril NaCl ortamına bırakılmıştır; (b) 3 günlük *Sphaerotilus* sp. kültürüne 3:2 oranında % 3'lük NaCl eklenmesiyle ferrik oksit sedimentlerinin tamamen çökmesi için 11 gün bekletilmiştir ve (c) elektrotlar, deney ortamlarının en üst ve en alt kısımlarına (sediment tabaka) daldırılmıştır. % 3'lük NaCl ortamına IOB kültürünün eklenmesiyle, potansiyelin daha negatif değerlere kaydığı gösterilmiştir. Steril ve IOB kültürü içeren ortamlarda herhangi bir çukurcuk korozyonu gözlenmemiştir. Elektrokimyasal analizler ile paslanmaz çelik örneklerindeki elektrokimyasal davranış değişikliği ve IOB'nin çukur korozyonunu başlatması gösterilmiştir. IOB'nin meydana getirdiği biyojenik ferrik oksit, çatlak korozyonuna neden olmuş ve 316 L tipi çelik, 304 L çeliğinden daha yüksek korozyon direnci göstermiştir [65].

İsmail ve ark. (1999), aerobik ve anaerobik bakterilerin 304 paslanmaz çelik üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Aerobik bakterilerin varlığında paslanmaz çeliğin açık devre potansiyeli yaklaşık +150 mV'da yönünü değiştirmiş ve bu değişiklik, katodik reaksiyonun artmasına bağlanmıştır. Ayrıca aerobik biyofilmler, paslanmaz çeliğin polarizasyon direncinde azalma sağlamıştır. *P. fragi* bulunan ortamda elektrokimyasal impedans değerleri 500 kΩ'da R_p ile kapasitif davranış göstermiştir. Ortama anaerobik sülfat indirgeyici bakteri (SRB) eklenmesiyle R_p değeri 12 kΩ'da lokalize korozyonunun arttığını ve çözeltinin oksijen içerdiği zamanlarda, SRB'lerin anaerobik alt tabakada aktive olabildiklerini göstermiştir. Steril Baar's besiyerindeki 304 tipi paslanmaz çelikte çukurcuk görülmezken, aerobik bakterilerin bulunduğu paslanmaz çelikte mikro çukurcuklar gözlenmiştir. SRB'ler ve aerobik bakteriler R_p değerini azaltırken, bölgesel korozyonu arttırmıştır [67].

Werner ve ark. (1998), sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB) oluşturduğu biyofilmin varlığında 304 paslanmaz çeliğin çukur korozyonunu araştırmışlardır. 304 tipi

paslanmaz çeliğin çukur korozyonu üzerindeki SRB'lerin etkileri 0,1 M NaCl çözeltisi içinde ortam sıcaklığında çalışılmıştır. SRB'ler metal yüzey üzerinde geometri şekline benzer çatlaklarda biyofilm oluşturmuşlar ve hidrojen sülfid üretmişlerdir. H₂S'li ve H₂S'siz 0,1 M NaCl çözeltisinde, Postgate besi ortamına SRB inoküle edilmiştir. Ölçümler sekiz günlük inkübasyondan sonra yapılmıştır. Sonuçta H₂S'nin çukurcuk korozyonunu arttırdığı halde, SRB'lerin ürettiği H₂S'nin çukurcuk potansiyeli üzerinde çok az etkisi olduğu bulunmuştur. Biyofilmlerin inhibisyon etkisine sahip olduğu belirlenmiştir [74].

3.8.2 Yumuşak çelik

Volkland ve ark. (2000), yumuşak çelik kuponlarını *Rhodococcus* sp. C125, *Pseudomonas putida* mt2 ve *Streptomyces pilosus* DSM 40714 içeren 3 farklı aerobik bakteri ortamında bekletmişler ve ardından bu kuponları korozif çözelti ortamına maruz bırakmışlardır. Çelikler 2 mM'dan fazla fosfat içeren ortama bırakıldığında, korozyon hızında önemli bir azalma görülmüştür. Bu fosfat, metal yüzeyine direkt yapışabilen bakterilerin, büyümesi ve biyofilm oluşturmasıyla meydana gelmiştir. *S. pilosus* DSM 40714 bakterisinin biyofilm oluşturmaması nedeniyle bir etkisi olmamıştır. *Rhodococcus* sp. C125 and *P. putida* mt2 sulu demir fosfat oluşturarak yüzey reaksiyonuna neden olmuş, oluşan bu demir(II)-fosfatın da korozyon inhibisyonuna neden olduğu bulunmuştur. Şimdiye kadar bilinen biyokorozyon olaylarının aksine demir salınımı sürekli olarak devam etmemiş, belirli günlerden sonra durmuştur. Bakteriyel aktivitenin, yumuşak çeliğin korozyonunda inhibisyon etkisine neden olduğu söylenmiştir [64].

İsmail ve ark. (2002), yumuşak çeliğin korozyonunu aerobik koşullar altında *Pseudomonas fragi* K monokültüründe, elektrokimyasal impedans spektroskopisini (EIS) kullanarak araştırmışlardır. Örnekler üzerinde biyofilm oluşumundan sonra, yumuşak çelikte korozyon hızı azalmıştır. Çözelti içindeki azot, yumuşak çeliğin korozyon hızının yavaşlatılmasında *P. fragi* K suşundan daha az etkili olurken, ortamda bakteri ile birlikte bulunduğu daha etkili olmuştur. Lazer tarayıcı mikroskobu, *P. fragi* K suşu tarafından üretilen biyofilmin çok hızlı oluştuğunu doğrulamıştır. Bakteri olan test hücrelerinde örneklerin her birinde açık renkli biyofilm tabakası görülmüştür. Yumuşak çelik üzerinde gelişen *P. fragi* K suşunu öldürmek için besiyerine tetrasiklin

(son konsantrasyon 200 mg/L olacak şekilde) eklenmiş ve yüzeyde film tabakasının oluşumu incelenmiştir. Deneş süresince kullanılan tetrasiklin, biyofilm içerisindeki *P. fragi* K suşunun sayısını azaltmıştır. R_p değerleri, steril LB ortamına maruz bırakılmış çelikte önemli bir değişikliğin olmadığını fakat steril LB ortamına göre *P. fragi* K suşunun R_p değerlerinin 10 gün sonra arttığı gösterilmiştir. *P. fragi* K suşu içeren LB ortamındaki yumuşak çelikte korozyon önemli derecede azalmıştır. Biyofilm, korozyon ürünlerinin difüzyonuna engel olmuş ve dolayısıyla metal çözünmesini önlenmiştir. Elektrot yüzeyinde oksijen konsantrasyonunun azalması ve bakterilerin ürettiği metabolik ürünler, yumuşak çelikte korozyon inhibitörü olarak rol oynamıştır [66].

Hernandez ve ark. (1994), yapay deniz suyu içindeki yumuşak çelikte, *Pseudomonas* sp. S9 ve *Serratia marcescens* bakterilerinin korozyondaki inhibisyon etkisini araştırmışlardır. Hem *Pseudomonas* sp. S9 hem de *S. marcescens* bulunan ortamlardaki R_p değeri, bakterisiz ortamlar ile karşılaştırıldığında, R_p değerinin arttığı görülmüş ve ilk 20 gün boyunca *Pseudomonas* sp. S9 varlığında yumuşak çeliğin korozyon oranı azalmıştır. Laboratuvar koşullarında *Pseudomonas* sp. S9 ve *S. marcescens* bulunan ortamda, steril yapay deniz suyu ortamına göre yumuşak çeliğin korozyon oranı azalmıştır. Bu korozyon inhibisyonu, yumuşak çeliğin bakteri ile kaplandıktan sonra yapay deniz suyuna maruz bırakılmasına ve ortamdaki koruyucu tabaka oluşturabilen bakterilerin varlığına bağlanmıştır [71].

Lee ve ark. (2006), yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde iki türün biyofilm etkilerini araştırmışlardır. Bu bakteriler demir indirgeyen *Shewanella oneidensis* (MR-1) ve sülfat indirgeyen *Desulfovibrio desulfuricans* (G-20) bakterileridir. Deneşlerde bu bakterilerin metabolizma ürünleri (ferrik demir ve kükürt) korozyon oranını zıt yönlerde etkilemişlerdir. EIS ölçümleri, MR-1 ve G-20 kültürlerinin çeliği korozyondan koruduğunu göstermiştir. MR-1'in koruyucu özelliği 5 gün boyunca G-20 ile karıştırıldığında, daha etkili olduğu bulunmuştur [75].

Gunasekaran ve ark. (2004), biyofilm formasyonlarının korozyonu engellemede bakteri etkisini araştırmışlardır. Yumuşak çelik kuponları *Pseudomonas flava* ve *Pseudomonas stutzeri* isimli iki bakteri kültürü içinde ayrı ayrı inkübe edilmiştir. Kontrol ortamı olarak trisodyum sitrat içeren ve glukoz içermeyen tuz solüsyonu kullanılmıştır. Zamanla bakterilerin çoğaldığı ve *P. flava* ile *P. stutzeri* varlığında yumuşak çelik

üzerinde daha az korozyon oranı gözlenmiştir. Yumuşak çelik yüzeyinde koruyucu tabaka formları, korozyonu önlemiştir. Korozyon oranındaki maksimum azalma 7 gün sonra *P. flava* bulunan ortamdaki test kuponlarında gözlenmiştir [76].

3.8.3 Karbon çelik

Pitonzo ve ark. (2004), Yucca Dağı'ndan izole edilmiş bakterilerin mikrobiyolojik korozyonunu araştırmışlardır. 109 günlük periyot süresince, içinde demir yükseltgeyen, sülfat indirgeyen ve EPS üreten bakteriler bulunan elektrokimyasal korozyon hücreleri kurulmuş ve bunların korozyon oranları incelenmiştir. Test hücresi, yapay yeraltı suyu ile hazırlanmış R2A agar içine batırılmış 1020 karbon çelik (CS) kuponlarını içermektedir. Kontrol grubunda korozyon oranı 35. günde 1.2 mpy, demir yükseltgeyen bakteriler 2.3 mpy, sülfat indirgeyen bakteriler 3.30 mpy ve EPS üreten bakteriler 2.8 mpy pik vermiştir. Çeşitli mikrobiyal kombinasyonlar, tekli gruplara göre 30 günde daha hızlı korozyon hızı göstermiştir. Test hücrelerine bütün bakteri grupları inoküle edilerek fosfolipit analizleri yapılmış ve burada biyofilm gelişimi olduğu saptanmıştır. SRB içeren korozyon deneyleri, biyofilm gelişmesinde ve çukur oluşumunda etkili olmuştur [68].

Duan ve ark. (2008), doğal deniz suyu içerisinde anaerobik biyofilm tarafından karbon çeliğinin korozyon etkilerini araştırmışlardır. Doğal deniz suyu içine daldırılmış paslanmaz karbon çeliğin üzerinde anaerobik biyofilm içindeki bakteriler, moleküler biyolojik teknikler ve kültür karakterizasyonu ile elde edilmiştir. Pas tabakasından alınmış sülfat indirgeyen *Desulfovibrio caledoniensis* ve demir indirgeyen *Clostridium* sp. bakterileri kullanılmıştır. Bu bakterilerin korozyon mekanizması elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırılmış ve *Desulfovibrio caledoniensis* korozyonu hızlandırırken, karışık türler korozyonu engellemişlerdir [72].

3.8.4 Galvaniz çelik

İlhan-Sungur ve ark. (2007), sülfat indirgeyen bakteri olan *Desulfovibrio* sp. suşunun galvaniz çelik kuponları üzerindeki mikrobiyolojik korozyonunu araştırmışlardır. SRB ekilmiş deney ortamları ile bakterisiz kontrol ortamı 4, 8, 24, 72, 96, 360 ve 744 saat boyunca bekletilmiştir. Galvaniz çeliğin korozyon hızı, sessil SRB hücre sayısı ile

uyumlu bulunmuştur. *Desulfovibrio* sp.'nin EPS (hücre dışı polimerik madde) üretme ve EPS'yi oluşturan karbonhidratı parçalama yeteneği ispatlanmıştır. Çinkonun bazı mikroorganizmalar için toksik olmasına rağmen *Desulfovibrio* sp.'nin galvaniz çelik yüzeyinde biyofilm oluşturduğu saptanmıştır. Korozyon hızının, çelik yüzeyindeki SRB sayısı ile uyumlu olup, bu bakterinin galvaniz çeliğin korozyonundan sorumlu olduğu gösterilmiştir. SRB'li ortamdaki kuponlarda korozyon ürünü olarak Zn, S, Fe, O ve P elementleri bulunmuş ve EPS'deki toplam karbonhidrat miktarıyla kütle kaybının uyumlu olduğu, kütle kaybının olduğu kuponlarda çözünmüş Zn konsantrasyonunun azaldığı tesbit edilmiştir [13].

3.9 Bakırın Mikrobiyolojik Korozyonuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar

Critchley ve ark. (2004), bakırın mikrobiyolojik nedenli mavi su korozyonunu araştırmışlardır. Steril olmayan, korozyon ekstraktı eklenmiş borularda, diğer örneklerle kıyasla daha fazla bakır salınımı olmuştur ($7,32 \text{ mg/L}^{-1}$). Çalışılan her ortamda, 12 haftadan sonra pH yaklaşık 8'e inmiştir. Steril olmayan kazanda ise pH 9'dan 7,8'e düşmüştür. 12 hafta sonra çekilen SEM görüntülerinde, korozyon ürünleri içeren steril olmayan su ortamında ve bakteri ekilmiş deney ortamında bulunan bakır borularda biyofilm gözlenirken, steril edilmiş su içeren bakır borularda biyofilm bulunmamıştır. Biyofilmden *Acidovorax* sp. ve *Sphingomonas* spp. bakterileri izole edilmiş olup, bu bakterilerin bakır yüzeyinde geliştiğinde korozyona neden oldukları belirtilmiştir. Mikroorganizma içeren korozyon birikintilerinin, mavi su korozyonunu başlattığı ve steril olmayan bakır korozyon ürünlerinin yeni bakır borularda korozyona neden olduğu kanıtlanmıştır [78].

Valcarce ve ark. (2005), pH'sı 7.6 olan yapay çeşme suyunda (ATW) bulunan *Pseudomonas fluorescens*'in, bakır ve 70/30 bakır-çinko alaşımında çukurcuk korozyonu oluşturma yeteneğini ve oksit tabakanın oluşumunu araştırmışlardır. Döngüsel voltamogramda bakırın -0.33 V olduğu potansiyelde yüzeyde oksitlerin oluşmaya başladığı görülmüştür. -0.2 V 'ta anodik pikler gözlenmiş ve 0.005 V potansiyelde de lokalize korozyon başlamıştır. Bu piklerin Cu (I) oluşumuna katkı sağladığı belirtilmiştir. -0.11 V potansiyelindeki katodik pikler ise Cu (II) redüksiyonunu göstermektedir. Çinko metalinde -0.80 V 'ta anodik pikler, 0.005 V 'ta lokalize korozyon gözlenmiştir. 550 nm ve 380 nm dalga boyunda ölçülen absorbans

grafisinde pikler görülmüş ve bunların Cu₂O'ten, 260 nm'de görülen piklerin ise Zn (II)'den kaynaklandığı belirtilmiştir. Kütle kaybı testlerinde, bakır metalinde çukurlar yalnız bakterili ortamda görülürken, çinko metalinde steril ve bakteri inoküle edilmiş ATW ortamının her ikisinde de çukurlar görülmüştür. Çinkoya oranla bakırda daha fazla kütle kaybı meydana gelmiştir. Bakırda, oksit tabakanın bakır oksitten oluştuğu ve bakteri varlığının, yüzeyde herhangi bir film oluşumunu etkilemediği görülmüştür. Çinkoda ise Zn (II) bileşiğinin, yüzey filminde bulunabileceği ve bakteri içeren elektrolit ortamında bulunan filmdeki çinkonun, seçimli çözüldüğü bulunmuştur. Elektrokimyasal ölçümler, çinko yüzeyinde bakteri bulunduğunda, çukurcuk potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığını ve transpasivasyonun BATW (ATW + bakteri) ortamında daha zor olduğunu göstermiştir. Ortama bakteri eklendiğinde korozyon gelişiminin daha yüksek ve akım yoğunluğunun daha az olduğu bulunmuştur [79].

Doğruöz ve ark. (2008), bakırın mikrobiyolojik korozyonunu incelemişlerdir. Bu amaçla modifiye edilmiş Pedersen cihazı kuponlarla beraber bir su soğutma sistemindeki ısı değiştiriciye paralel olarak yerleştirilmiştir. Deney ve kontrol kuponlarının ağırlık kayıplarının zamanla arttığı ve deney kuponlarının ağırlık kaybının, kontrol kuponlarınınkinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Deney kuponlarındaki korozyon hızı ile anaerobik heterotrofik bakteriler arasında, biyofilmde bulunan anaerob bakteri sayısı ile karbonhidrat miktarları arasında, çıkış suyunda bulunan aerobik heterotrofik bakteri sayıları ile biyofilmde bulunan aerobik heterotrofik bakteri sayıları arasında aynı yönde anlamlı korelasyon olduğu bulunmuştur. Korozyon deneyleri sonucunda, mikroorganizmaların bakır korozyona uğratabildiği saptanmıştır. Deney sistemindeki ve steril kontrol düzeneğindeki bakır kuponların ağırlık kayıplarının zamana bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Bakır kuponlarda oluşan korozyon hızı ile anaerobik heterotrofik bakteriler arasında ve biyofilmde bulunan anaerob bakteri sayısı ile karbonhidrat miktarları arasında da aynı yönde anlamlı bir ilişkiye rastlanmıştır [80].

Jayaraman ve ark. (1999), aerob ve SRB bakterilerinin geliştiği modifiye edilmiş Baar's ortamında, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerini kullanarak, bakır metalinin ve 2024 alüminyum alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. *P. fragi* K içeren ortama 10-50 µg/mL, *B. brevis* içeren ortama ise 10 µg/mL kanamisin eklenirken, steril grupların sterilitesinden emin olmak için ortama 50 µg/mL kanamisin

eklenmiştir. Steril Baar's çözeltisine 10 gün daldırılan metallerin dirençlerindeki düşüş, bakterilerin bakır ve alüminyum yüzeylerinde biyofilm oluşturarak ve yüzeyden oksijeni uzaklaştırarak korozyonu yavaşlattığına bağlanmıştır. *B. brevis* 18 ve *P. fragi* K ortamlarına SRB (*Desulfovibrio vulgaris*) eklendiğinde, impedans ölçümleri steril koşullardaki ölçümlere benzemektedir. SRB'nin ürettiği hidrojen sülfid sonucu metaller korozyona uğramıştır. Ortama ampisilin ekleyerek SRB'nin biyofilmde gelişimi durdurulabileceği ve bu sayede korozyonun yavaşlatılabileceği bildirilmiştir [81].

Malgos ve ark. (1998), 0.1 M sodyum hidroksit, karbonat-bikarbonat (pH 9.9) ve 30 °C'de *Spirulina platensis* içeren ortamlarda, demir ve bakır elektrotların davranışını incelemiştir. Döngüsel voltamogramlarda demir elektrotta demirin elektrooksidasyonundan kaynaklı 4 pik gözlenmiştir. *S. platensis* içermeyen ortamda 2 tane elektroredüksiyon piki gözlenmiştir. Kontrol ortamında da benzer olarak 4 pik gözlenmiş fakat bunlardan ayrı 0 V dolayında bir pik daha bulunmuştur. Bakır elektrotta 0.46 V'ta ve 0.80 V'taki piklerin Cu (I) ve Cu (II) oksitten kaynaklandığı belirtilmiştir. 0.04 V'taki pik pasifleşmiş bakır oksit elektroredüksiyonunu, -0.19 V'taki pik ise H-atomunun elektroadsorbsiyonunu göstermektedir. *S. platensis* bulunan ortamda kültür süresine karşı ölçülen absorban ve oksijen konsantrasyonunda, *S. platensis*'in oksijen üretebildiği belirtilmiştir. Çözeltiye bağlı olmaksızın bakır elektrot sabit potansiyelde bulunurken, demir elektrotun bulunduğu çözeltide (alg olsun-olmasın) çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak korozyon potansiyelinde pozitif yönde eğilim gözlenmiştir [82].

Little ve ark. (1996), deniz bakterisi olan *Oceanospirillum*'un bakır metali yüzeyinde biyofilm ve lokal korozyon oluşturma yeteneğini araştırmışlardır. Ölçümler sonucu bakır yüzeyinde değişik renklerde biyofilmler gözlenmiş ve bakır iyonlarının, çözeltideki iyonlarla etkileşime girmesi sonucu çözelti, mavi renge dönmüştür. Ayrıca ekstrakte edilen biyofilmin de mavi renkte olduğu görülmüştür. SVEM analizlerinde, steril ortamda bakırın çözeltiye daldırılmasından 200 saat sonra, bakır yüzeyinde anodik aktiviteye rastlanmamış, çözeltiye *Oceanospirillum* eklendiğinde ise, 48 saat sonra anodik bölgeler gözlenmiştir. Deneyin 180 saatinin sonrasında da *Oceanospirillum* içeren ortamda anodik bölgeler bulunmuş ve bunların diğer ortamlara oranla daha kalıcı ve güçlü olduğu saptanmıştır. Bakterilerin bakır yüzeyinde uniform olarak değil, mikro

ve makro koloniler halinde yaşadığı ve bakteri yoğunluğunun anodik bölge oluşumuyla yakından ilgili olduğu bulunmuştur [83].

Reyes ve ark. (2008), kırsal kesim ve kentlerdeki evlerin, içme suyunun geçtiği bakır tesisatlarda, mikroorganizmaların oluşturduğu biyofilmin korozyon etkisini araştırmışlardır. Kırsal kesimdeki içme suyunun pH'sı 6.2 ve CaCO_3 'a bağlı olarak alkalinite değeri 63 mg/L olarak ölçülürken, kentsel içme suyunda pH 6.9 ve CaCO_3 değeri 98 mg/L olarak ölçülmüştür. SEM analizi ile incelenen kırsal ev borularında, çok miktarda biyofilm bulunmuş ve yüzeyin uniform olarak mavimsi-yeşil renkle (malahit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) kaplandığı görülmüştür. Başka bir evde ise boruda kırmızı renk (kuprit, Cu_2O) görülmüştür. Kentsel borulardaki incelemelerde biyofilm varlığına rastlanmamış, iç yüzeyde sadece kuprit ve tenorit (CuO) bulunmuştur. Kentsel boru yüzeylerinin, kırsal kesimdeki borulardan daha uniform ve sıkı olduğu gözlenmiştir. Kırsal kesimdeki borularda *Variovorax* sp. bakterisi izole edilirken, kentsel borularda herhangi bir bakteriye rastlanmamıştır. Kırsal kesimdeki boruların yüzeyi biyofilm ve birikintilerden uzaklaştırıldıktan sonra, yüzeyde mavi tabakanın altında çukurcuklar gözlenirken, biyofilm oluşmayan yüzeylerde çukurcuklara rastlanmamıştır [84].

Yuan ve ark. (2007), aerobik deniz bakterisi olan *Pseudomonas*'ın 70/30 Cu-Ni alaşımının korozyonu üzerine etkisini araştırmışlardır. Steril ortamda akım yoğunlukları deney süresine bağlı olarak düşmüştür. Bu da, yüzeyde koruyucu oksit tabakanın oluştuğunu ve bunun da korozyonu yavaşlattığını göstermiştir. *Pseudomonas* inoküle edilmiş ortamda ise akım yoğunluğu 42. günden sonra $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 'den fazla olmuştur. Steril ortamda ölçülen impedans değerlerinin arttığı görülmüş, bunun koruyucu oksit filminden kaynaklı direncin artmasına bağlanmıştır. Kontrol ortamında ölçülen yük transfer dirençleri R_{ct} , zamanla artarak korozyonun yavaşladığını göstermiştir. *Pseudomonas*'lı ortamda ise bakteri kolonizasyonun artmasıyla R_{ct} değerinin düşmesi, bakterilerin korozyonu hızlandırdığını göstermiştir. Bakteriler yüzeyde gelişerek koruyucu oksit filmin oluşumunu engellemişler yada oksit filmin dağılmasını kolaylaştırmışlardır. SEM analizlerinde steril ortamdaki örneklerde 7. günde heterojen porlu bir görüntü elde edilirken, 42. günde dış tabakada kuprik oksite bağlı olarak porlar ve iç tabakada da Cu_2O kaynaklı çatlaklar gözlenmiştir. *Pseudomonas* ortamında ise bakterinin yüzeye yapışmasından sonra salgıladığı EPS nedeniyle çukurcukların oluştuğu saptanmıştır [85].

Valcarce ve ark. (2002), *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 17552) bakterisinin bakır, çinko ve alüminyum pirinci yüzeyinde, değişik sürelerdeki adhezyonunu araştırmışlardır. Alüminyum pirincinde temas açısı 51.2° , bakırda 45.9° olarak bulunmuştur. Çinkoda ise oksit tabaka, yüzeyi tamamen kapattığı için temas açısı 0° dir. 65° 'nin altındaki temas açısına sahip metallerin yüzeylerinin, hidrofobik karakterde olduğunu belirtilmiştir. Ortamda bakteri bulunan bakır metalindeki 237, 314, 380, 462 ve 560 nm'deki pikler, Cu_2O 'ın pasif tabakanın ana maddesi olduğunu göstermiştir. Çinko metalinde 260 nm'de görülen pik, çinko okzo-hidroksit oluşumunu göstermiştir. Bakterilerin metallere bağlanma hızı çinkoda % 100 > Al-pirincinde % 77.5 > bakırda % 16.3 olarak bulunmuştur. Metal yüzeylerin hidrofobitesinin artmasıyla, hidrofilik bakterilerin adhezyonu düştüğü, yüzey hidrofobitesinin artmasıyla hidrofobik bakterilerin adhezyonunun arttığı belirtilmiştir. Yapılan testlerden de *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 17552) bakterisinin hidrofilik olduğu saptanmıştır [86].

Kuş ve ark. (2007), farklı ortamlara daldırılan bakır metalinde, biyofilm/bakır arayüzünü incelemişlerdir. Bunun için 3 farklı ortam kullanılmıştır: yarısına kadar doldurulan ve bu sayede bakır metalinin hava ile temasta olduğu geniş test hücresi (B), içinden azot gazı geçirilen test hücresi (B- N_2) ve tamamı çözelti ile doldurulan test hücresi (CC). Maksimum faz açısı, maksimum frekanstaki değişime bağlı olarak artmış, bu da bakterinin, metalin yüzey koşullarını değiştirerek porlu bir yapı oluşturmaya bağlanmıştır. İmpedans ölçümleri MR-1 içeren 3 ortamda da benzer olarak ölçülmüş ve bakterinin, metali korozyondan koruduğu belirtilmiştir. B hücresinde 1 haftadan sonra E_{cor} değerleri 200 mV'tan daha pozitif değerlere kayarken, diğer 2 hücrede E_{cor} negatif yönde eğilim göstermiştir. E_{cor} değerindeki azalma O_2 redüksiyonunun düşmesine bağlı olarak korozyon hızının azalmasına bağlanmıştır [87].

Webster ve ark. (2000), içme suyu borularında bakırın pH'ya bağlı olarak mikrobiyolojik korozyonunu çalışmışlardır. Deneyler 800 mL çözelti içeren steril, bakteri inoküle edilmiş ve pH 6.8 ile 8.0 çözelti ortamlarına, 0.38 cm^2 alana sahip elektrotların daldırılmasıyla yapılmıştır. R_p değerleri pH 6.8 ortamında, pH 8.0'a göre daha düşük gözlenmiştir. Buna bağlı olarak zamanla pH 6.8'de korozyon artarken, pH 8.0'da korozyon yavaşlamıştır. Bakteri inoküle edilmiş ortamda ise R_p değerleri $40 \text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ ile $220 \text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ arasında değişmiştir. Biyofilm varlığında $0.5 \mu\text{A/cm}^2$ ile $1 \mu\text{A/cm}^2$ arasında ölçülen akım yoğunlukları, bakır borularda birkaç saat içinde bakır

konsantrasyonu oluşumu için yeterli bulunmuştur. Hesaplanan R_p değerleri, pH, korozyon hızı ve MIC ile uyumludur. Sonuç olarak düşük pH'da, EPS'nin bakır oksit tabakayı değiştirebileceği ve sanılanın aksine korozyon hızının sabitlenmesinde ilk olarak EPS'nin değil, oksit filmin önemli olduğu belirtilmiştir [88].

Wagner ve ark. (1997), bakır içme suyu borularında mikrobiyolojik korozyonu araştırmışlardır. Biyofilm olarak *Xanthomonas campestris*'ten elde edilen biyopolimer yapıdaki ksantan kullanılmıştır. Elektrotların biyofilmle kaplanması için 2 farklı ortam kullanılmıştır: a) % 0.3 ksantan / % 0.1 agar / % 0.05 aljinat, b) % 0.3 ksantan / % 0.1 agar. pH 4.0-6.5 arasında temas açısı yaklaşık 80^0 , pH 6.0'nın üstünde ise temas açısı 40^0 olarak bulunmuştur. Bu değişimlerin, karboksil grupların adsorbsiyonundan kaynaklı olabileceğini düşünmüşlerdir. Döngüsel voltamogramlarda klorür iyonlarının biyopolimer tabakayı geçemediği, biyopolimer kaplamanın anodik bölgede gözle görülür bir etki yapmazken oksijen için difüzyon bariyeri oluşturarak geçirgen bir tabaka olmadığı ve kaplama altındaki pH'nın çözelti pH'sından daha düşük olduğu bildirilmiştir. Bakteri bulunan ortamda yüzeyin biyopolimerle kaplanması sonucu metalin lokal katot olarak davrandığı görülmüştür [89].

3.10 Rhodopseudomonas Cinsi Bakterinin Genel Özellikleri

Yuvarlak, spiral, çubuk veya virgül şekilli olabilen fotosentetik anaerobik bakteriler, Gram negatif boyanan hücre duvar yapısına sahip olup durgun sular, kükürt kaynakları içeren anaerobik sucul çevrelerde yaşarlar. Mor kükürtsüz bakteriler fototrofik bakterilerin en iyi çalışılmış grubudur. Tüm türleri anaerobik fotoorganotrofik, fakültatif mikroaerofilik veya aerobik kemoorganotrofik olarak gelişebilmektedir. Azot fiksasyonu yaptıkları gibi hidrojen üretme yeteneklerine sahip olanları da vardır [60,61].

Fotootrofik bakteriler mor bakteriler ve yeşil kükürt bakterileri olarak iki büyük gruba ayrılır. Mor bakteriler; Chromatiaceae (Thiorhodaceae) ve Rhodospirillaceae (Athiorodaceae) olarak iki gruba ayrılmıştır. Mor kükürtsüz bakterilerden olan Rhodopseudomonas cinsine ait bakteriler, asimetrik bölünmeyle çoğalan çubuk şekilli, gram (-) bakterilerdir, polar flagella taşırlar ve hareketlidirler. Bakteriyoklorofil a veya b ve karotenoid gruplarını taşımakta olup, gaz vakuelleri içermezler. Anaerobik fotootroflardır, ancak bazı türleri karanlıkta mikroaerofilik olarak gelişebilir. Basit

organik bileşiklerin varlığında fotoasimilasyon ve CO₂ fiksasyonu yapan fotosentetik bakterilerdir. Fotosentez sırasında oksijen oluşturmazlar ve moleküler hidrojeni elektron vericisi olarak kullanabilir. Ancak moleküler kükürdü elektron vericisi olarak kullanamazlar. Gelişmenin olduğu hücre süspansiyonu kahverengi veya kırmızıdır. Bu kültürlerde, hücreler flagellalarıyla tutunarak rozet veya salkım oluşturabilir. Rozet ve salkım şeklindeki yapılar eski kültürlerde karakteristiktir [60,61].

Anaerobik kültürler başlangıçta pembe, zamanla kahverengimsi kırmızı renge dönüşür. Eski kültürler koyu kahverengi kırmızıdır. Aerobik kültürler renksiz veya açık pembe [60,61].

Basit mineral ortamda bazı organik bileşiklerin, bikarbonatın, p-aminobenzoatın eklenmesi gelişmelerini hızlandırabilir. pH 5.5 - 8.5 arasında olan besi ortamlarında gelişebilirler. Optimum gelişme sıcaklığı 30–37 °C'dir. Karbon kaynakları fotoasimilasyon veya fotosentetik elektron vericisi olabilir. Alkoller, yağ asitleri, dikarboksilik asitler, amino asitler, benzoat, sikloheksankarboksilat, format, moleküler hidrojen, tiyosülfat kullanılabilir [60,61].

BÖLÜM IV

MATERYAL ve METOT

4.1 Materyal

Elektrokimyasal ölçümlerde 3 elektrot tekniğinden yararlanılmıştır.

4.1.1 Üç elektrot tekniğinde kullanılan elektrotlar

Çalışma Elektrotu: % 99.99 saflıktaki bakır elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

Karşı Elektrot: 1 cm² yüzey alanına sahip platin levha elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Gümüş-gümüş klorür (Ag, AgCl/ Cl⁻) elektrot referans elektrot olarak kullanılmıştır.

4.1.2 Kullanılan kimyasallar

Çalışmada bakterinin gelişimi için MAT besiyeri kullanılmıştır.

MAT Besiyeri İçeriği	g/L
NaHCO ₃	3 g
NaCl.....	1 g
KH ₂ PO ₄	1 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	1 g
CaCl ₂	0,1 g
MgCl ₂	0,5 g
Glukoz.....	1 g
Yeast.....	0,1 g
iz element ve vitamin karışımı	1 mL

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır (Merck). Maddeler ayrı çözeltiler halinde hazırlanmış ve otoklavda 121 °C'de 15 dakika sterilize edilmiştir.

İz element solüsyonu yerine 1 L besiyerine 3333 IU A vitamini, 20 mg B₁ vitamini, 5 mg B₂ vitamini, 11,6 mg kalsiyum D-pantotenant, 10 mg B₆ vitamini, 5 mg B₁₂ vitamini, 150 mg C vitamini, 500 IU D2 vitamini, 10 IU E vitamini, 250 mcg D-biotin (H vitamini), 50 mg nikotinamid, 1 mg folik asit, 10 mg demir, 23,8 mg fosfor, 51,3 mg kalsiyum, 21,2 mg magnezyum, 0,5 mg mangan, 1 mg bakır, 0,5 mg çinko, 0,1 mg molibden ile hazırlanan vitamin çözeltilerinden 1 mL konulmuştur. Vitamin solüsyonu 0,2 µm por çaplı membran filtre ile sterilize edilerek besiyerine eklenmiştir.

Çalışmada kullanılan bakteri: Çalışmada Rhodospirillaceae sınıfına ait olan Rhodopseudomonas cinsinin *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşu Akkaya Gölü'nden izole edilmiştir [90].

Polyester: Elektrotun iletkenliği bakır tel yardımıyla sağlanırken, kullanılacak yüzey dışında tamamı önce epoksi sonra da polyester ile kaplanarak dış çevre teması engellenmiştir.

4.1.3 Kullanılan cihazlar

HCH Instruments Electrochemical Workstation cihazı: Deneyler boyunca A.C. impedans eğrileri, açık devre potansiyeli, polarizasyon direnci ve akım - potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde HCH Instruments Electrochemical Workstation cihazı ve CHI660B programı kullanılmıştır.

Mekanik Parlaticı : Her ölçüm öncesinde etkinleştirilecek olan yüzey 220-600-1000 gritlik zımpara kağıtları kullanılarak mekanik parlaticıda parlatılmıştır.

Hassas Terazi: Çözelti hazırlamada kimyasal maddelerin tartım işlemlerini yapmak için Mettler Toledo GB802-S marka hassas terazi kullanılmıştır.

Otoklav: Deneyler boyunca çözeltilerin ve diğer malzemelerin sterilizasyonunu sağlamak amacıyla Nüve OT4060 markalı otoklav kullanılmıştır.

pH metre: Çözelti pH'sının ölçülmesinde Hana Instruments 8521 model pH metre kullanılmıştır.

UV-Visible Spektrofotometre (Selecta): Deney sonrası çözeltilerin absorbans miktarı okunmuştur.

Olympus SZ X16 Mikroskobu: Bu mikroskop ile elektrotların yatay kesitlerinin yüzey görüntüleri fotoğraflanmıştır.

Sony DSC-W50 6.0 Mp: Elektrotların yüzey fotoğraflarının çekilmesinde kullanılmıştır.

4.2 Metod

Tüm elektrokimyasal işlemlerin gerçekleştirilmesinde, çalışma elektrodu olarak bakır elektrot, karşılaştırma elektrodu platin levha ve referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür (Ag, AgCl/Cl⁻) elektrotun kullanıldığı üç elektrot tekniğinden yararlanılmıştır.

4.2.1 Elektrotların hazırlanması

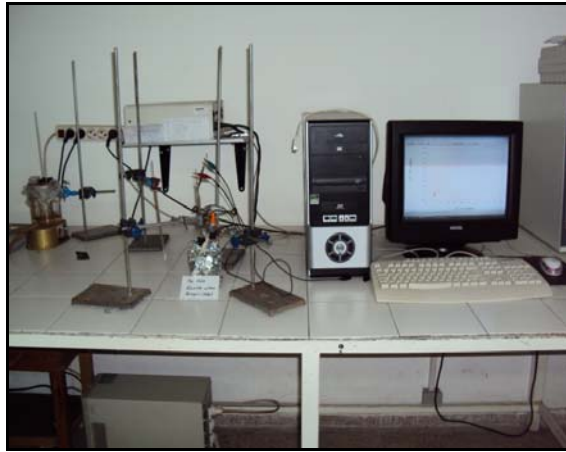
Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılmak üzere hazırlanan çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Elektrolit etkisinde kalacak yüzey önce epoksiyle örtülmüş ardından da polyester reçine içine gömülerek kapatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan 1 cm çaplı silindir bakır elektrotun yüzey alanı 0,785 cm²'dir. Her deneyden önce elektrot 220-600-1000 gridlik zımpara ve Alumina polishing süspansiyon ile parlatılmış, distile su ile yıkanıp, aseton ile silinerek tekrar distile su ile yıkanıp kurutulmuştur. Elektrotlar her çalışma öncesi alkole daldırılarak steril edilmiş ve steril koşullarda ölçüm yapılacak çözeltilere daldırılarak sistemin dengeye gelmesi beklenmiştir (yaklaşık 1 saat).

4.2.2 Elektrokimyasal ölçümler

Bakır yüzeyinin korozyon dayanımını belirlemek için;

- Korozyon potansiyeli ve impedans değerleri
- Lineer polarizasyon direnci
- Yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri ölçülmüştür.

İmpedans ölçümleri ve akım potansiyel eğrileri üç elektrot tekniği ile elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 10^5 Hz - 10^{-3} Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak alternatif akım impedans ölçümleri ile Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Lineer polarizasyon direnci ölçümlerinde açık devre potansiyeli belirlendikten sonra çalışma elektrodu 0.1 mV/s tarama hızında ± 10 mV polarize edilmiştir ve buradan R_p hesaplanmıştır. Akım potansiyel ölçümleri için açık devre potansiyeli belirlendikten sonra çalışma elektrodu 1 mV/s tarama hızında ± 400 mV polarize edilmiştir. Deneyler atmosfere açık ortamda ve oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) yapılmıştır. Ölçümler sırasında çözelti karıştırılmamıştır.

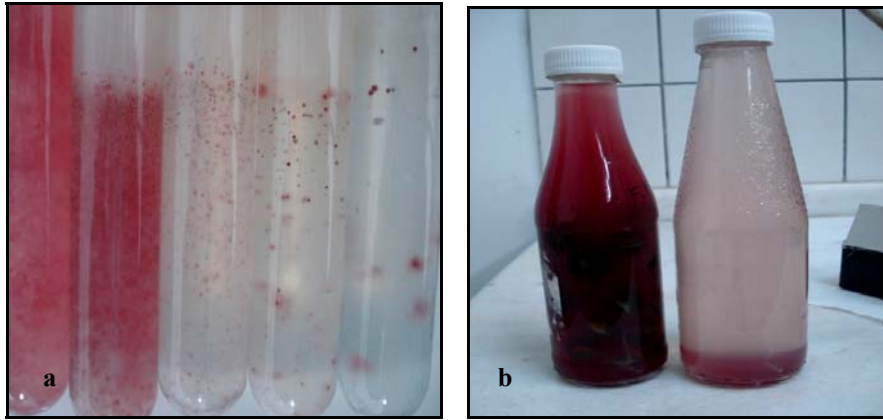


Fotoğraf 4.1 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

4.2.3 Çalışmada kullanılan bakterinin saflaştırılması

Rhodopseudomonas sp. 51ATA suşu Akkaya Baraj Gölü'nden daha önceki bir çalışmada izole edilmiş olup [90], denemelerde kullanılmak üzere "roll tube metot"u kullanılarak MAT katı besiyerinde tek düşürülerek saflaştırılmıştır (Fotoğraf 4.2.a). Katı

besiyerinden alınan koloniden sıvı MAT besiyerinde saf kültür elde edilmiştir (Fotoğraf 4.2.b). İnkübasyonlar 1 hafta süreyle 60 watt'lık ışık kaynağı önünde gerçekleştirilmiştir.



Fotoğraf 4.2 Besiyerine ekilmiş bakterinin görünümü
a. Katı MAT besiyerinde tek düşürülmüş bakterinin görünümü
b. Bakterinin sıvı MAT besiyerinde görünümü

4.3 Deney Ortamları

Rhodospseudomonas sp. 51ATA suşu bakterinin ışıklı-havasız ortam ile karanlık-havaya açık ortamda bakır metali üzerindeki korozyon etkisini araştırmak için 2 farklı deney düzeneği kurulmuştur. Işıklı koşullarda anaerob (havasız) gelişen bakterinin fotosentez yeteneğine karşın, karanlık ortamda aerob gelişmesi karşılaştırılmıştır. Her iki ortamda da kontrol grubu olan MAT besiyerine karşılık bakteri eklenmiş MAT besiyerinin bakır metali üzerindeki korozyon aktivitesi araştırılmıştır.

4.3.1 Işıklı - havasız (anaerob) ortam

Bu deney düzeneğinde anaerob (havasız) ortam sağlamak için korozyon hücresi kullanılmış ve steril besiyeri ortamına karşılık bakterili ortam çalışılmıştır. Bakterili ortamda 250 mL besiyerine saf kültürden 2,5 mL bakteri inoküle edilmiştir. Bakterinin havasız şartlarda fotosentetik gelişimi bilindiğinden korozyon hücresi 60 watt'lık ışık kaynağı önünde 30 gün süreyle bekletilmiştir (Fotoğraf 4.3). Ölçümler 0., 1., 3., 5., 7., 14., 21., 27., ve 30. günlerde alınmıştır.



Fotoğraf 4.3 Işıklı - havasız (anaerob) ortam korozyon hücresi

4.3.2 Karanlık - havaya açık (aerob) ortam

Havaya açık ortamda ise karanlık ortamı sağlamak için 250 mL'lik beherler karbon kağıdıyla sarılmış ve havasız ortamlarla arasındaki sıcaklık farkını önlemek için ışık kaynağı önüne konmuştur. Havaya açık ortamda 9 adet kontrol grubu ile 9 adet bakterili olmak üzere 18 ortam kullanılmıştır (Fotoğraf 4.4). Bakterili ölçümlerde 100 mL besiyerine saf kültürden 1 mL bakteri ekilmiştir. Ölçümler 0., 1., 3., 5., 7., 14., 21., 27. ve 30. günlerde olmak üzere toplam 30 günlük periyot süresince yapılmıştır. Karanlık - havaya açık ortamlara daldırılan elektrot yüzeyindeki biyofilm miktarını öğrenmek için bakır elektrotların yüzeyleri her ölçüm sonrası steril bir porselen kap içine 2 mL distile su ile kazınmıştır.



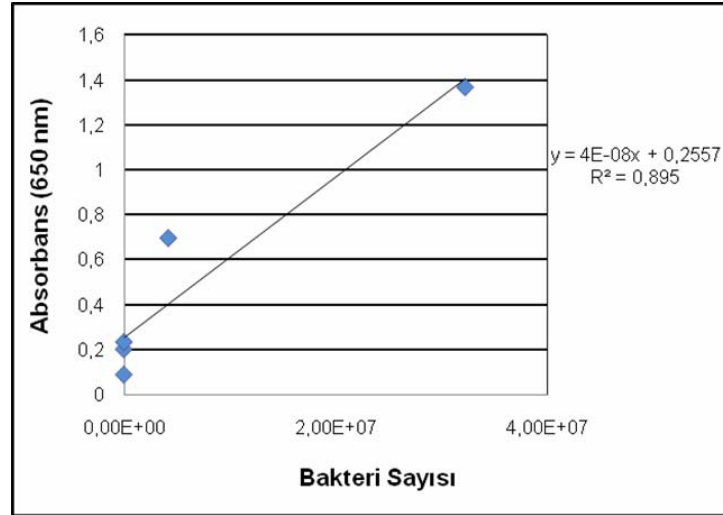
Fotoğraf 4.4 Karanlık-havaya açık ortam deney düzeneği

BÖLÜM V

BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Mikroorganizma Sonuçlarının Belirlenmesi

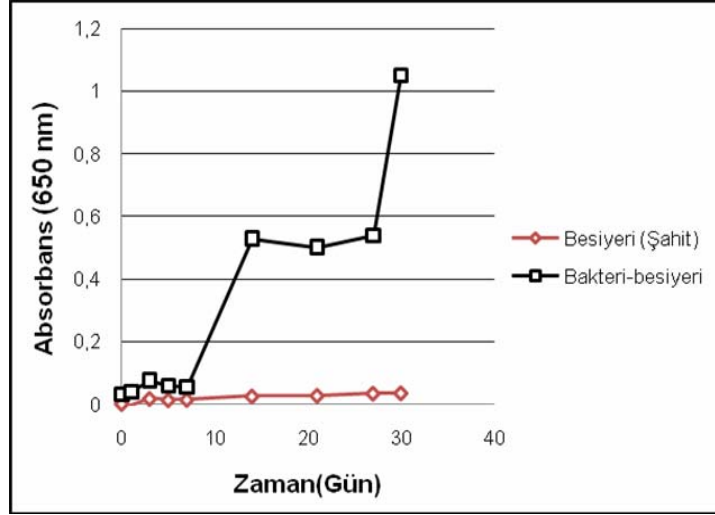
'Roll tube metot'u ile saflaştırılıp geliştirilen *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşunun 30 günlük periyot süresince 650 nm'de elde edilen absorbans - bakteri sayısı grafiği Şekil 5.1'de verilmiştir. Buna göre 1. gün absorbansı 0,199 iken bu değer 10. güne dek artmış ve 10. günde 1,367 olmuştur. Bakteri sayısı ise absorbans ile uyumluluk göstererek 1. günde $1,72 \times 10^3$ iken 10. günde artarak $3,22 \times 10^7$ sayısına ulaşmıştır.



Şekil 5.1 *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşunun standart eğrisi

5.1.1 Işıklı - havasız ortamda bulunan bakterinin absorbans değeri

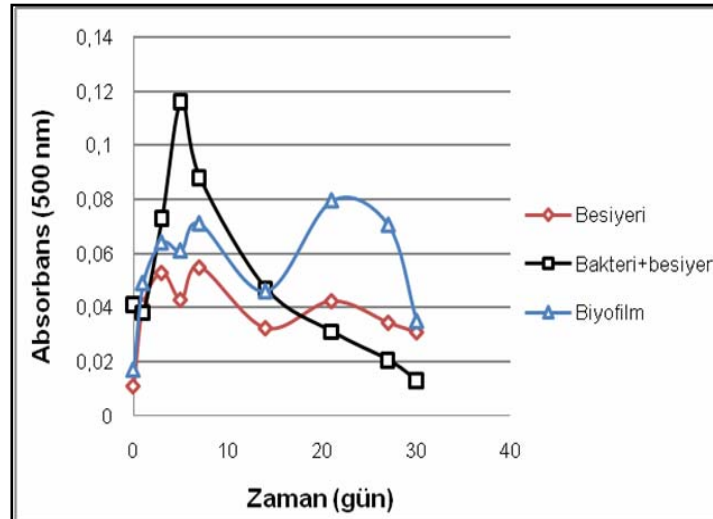
Bu çalışmada *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşunun bakır metali üzerindeki korozyon aktivitesi araştırılmıştır. Bakterinin ışıklı - havasız ortamdaki elektrot yüzeyine etkisini ölçmek amacıyla korozyon hücreesindeki MAT besiyeri ile MAT besiyer + bakteri ortamlarının absorbans değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 5.2). MAT besiyer ortamının 650 nm'de 0. gün absorbans değeri 0,003 iken, 30. güne dek absorbans değeri yavaş bir şekilde artmış ve 30. günde 0,037 değerine ulaşmıştır. MAT besiyer + bakteri ortamında ise absorbans 0. gün 0,032 iken, 5. gün 0,059 olmuş ve 30. günde 1,051 değerine ulaşmıştır.



Şekil 5.2 Işıklı-havasız ortamda bakteri miktarının zamana bağlı değişimi

5.1.2 Karanlık - havaya açık ortamda bulunan bakterinin absorbans değeri

Bakterinin karanlık - havaya açık ortamdaki elektrot yüzeyine etkisini ölçmek amacıyla korozyon hücresindeki MAT besiyeri ile MAT besiyer + bakteri ortamlarının absorbans değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3). MAT besiyer ortamında 500 nm’de 0. gün absorbans değeri 0,011 iken, 30. gün 0,031 olmuş, MAT besiyer + bakteri ortamında ise 0. gün 0,041 olan absorbans değeri 5. günde 0,116’ya kadar artmış, bundan sonra da düşüş göstererek 30. gün 0,013 değerine ulaşmıştır.



Şekil 5.3 Karanlık - havaya açık ortamda bakteri miktarının zamana bağlı değişimi

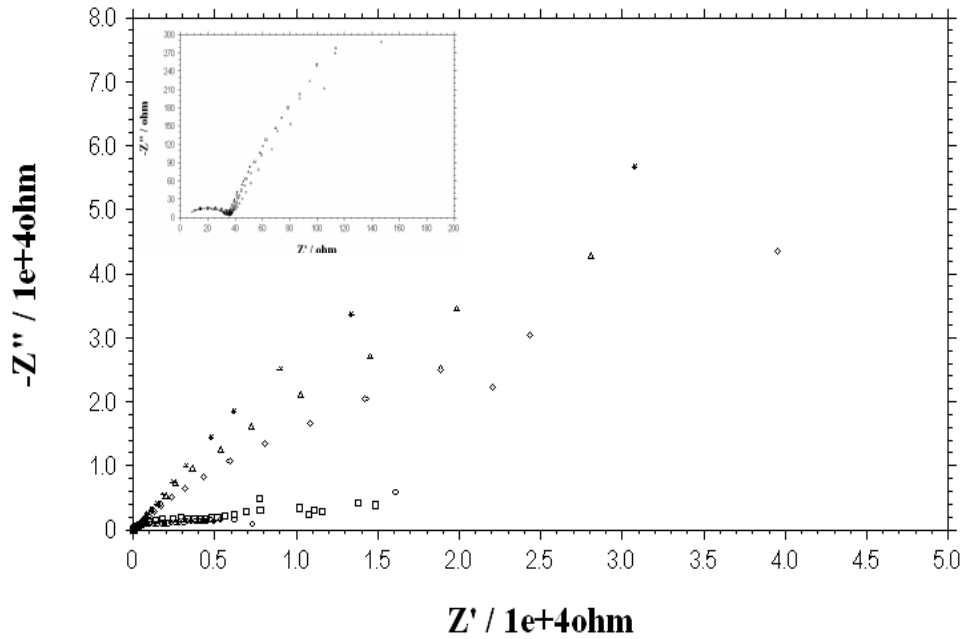
Karanlık-havaya açık ortamlara daldırılan bakır elektrot yüzeyindeki biyofilm miktarı Şekil 5.3'teki gibi 500 nm'de ölçülmüş ve absorbans-zaman eğrisi şeklinde verilmiştir. Buna göre 0. günde 0,017 olan absorbans değeri, 21. günde 0,079'a ulaşarak en büyük değeri göstermiş ve 30. günde 0,035 değerine düşmüştür.

5.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

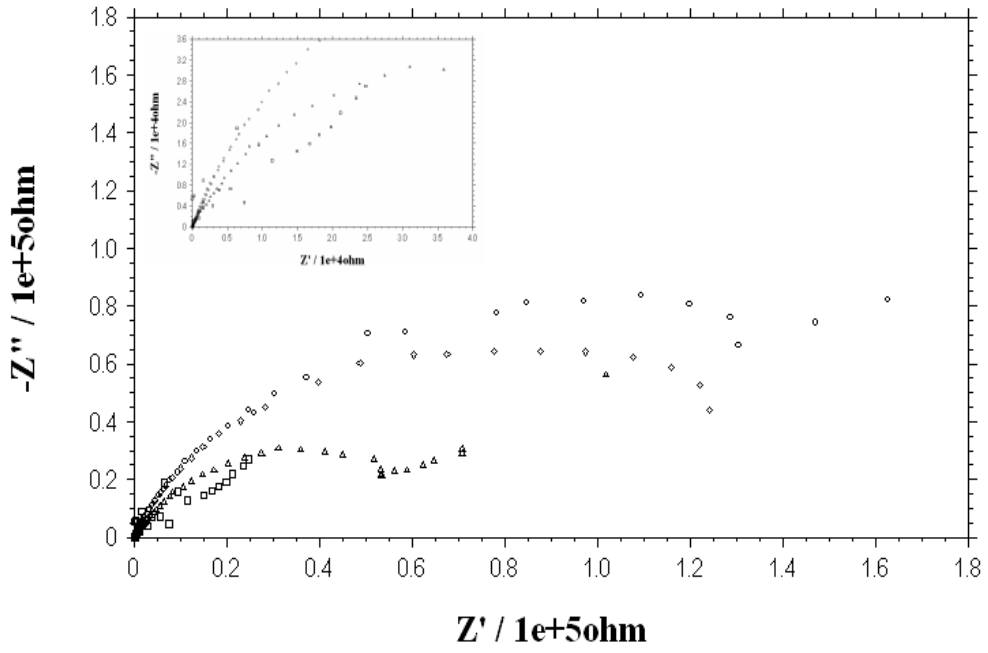
5.2.1 Alternatif akım impedans (A.C.) yöntemi ile korozyon dirençlerinin belirlenmesi

5.2.1.1 Işıklı - havasız (anaerob) şartlarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri deneylerinden elde edilen deneysel bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi

Işıklı - havasız MAT besiyeri ortamında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.4.a ve b'de, Bode eğrileri ise Şekil 5.5.a ve b'de verilmiştir.

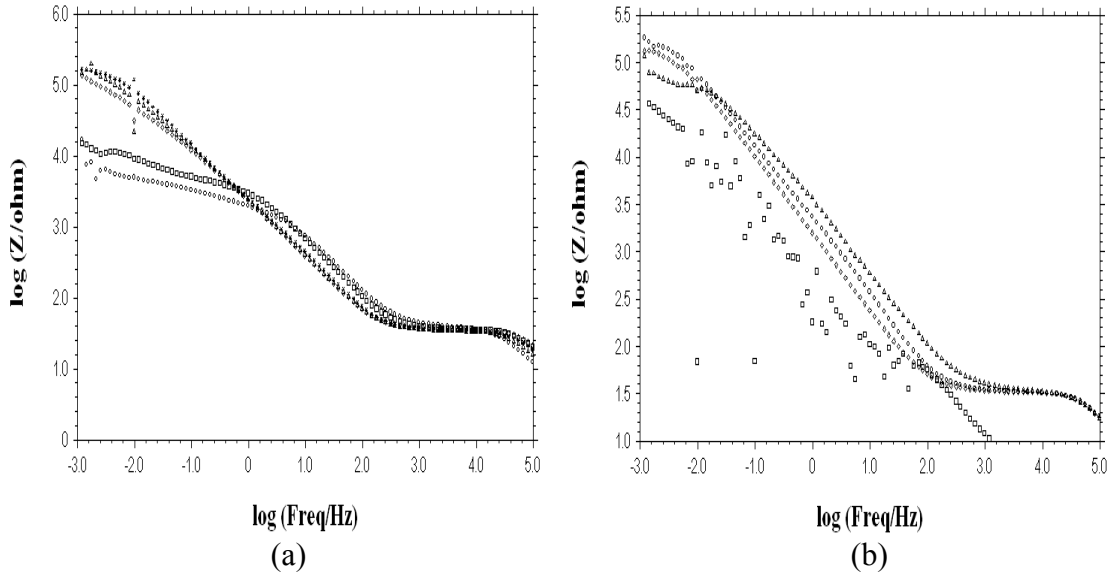


Şekil 5.4.a Işıklı - havasız koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; Δ:5.gün; *:7.gün



Şekil 5.4.b Işıklı - havasız koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; Δ:30.gün

Nyquist diyagramlarından tam yarım daireler elde edilemediği için polarizasyon dirençleri Bode eğrilerinden belirlenmiş ve frekansın $2,9 \cdot 10^{-3}$ Hz olduğu değerlerdeki dirençler hesaplamalarda kullanılmıştır.

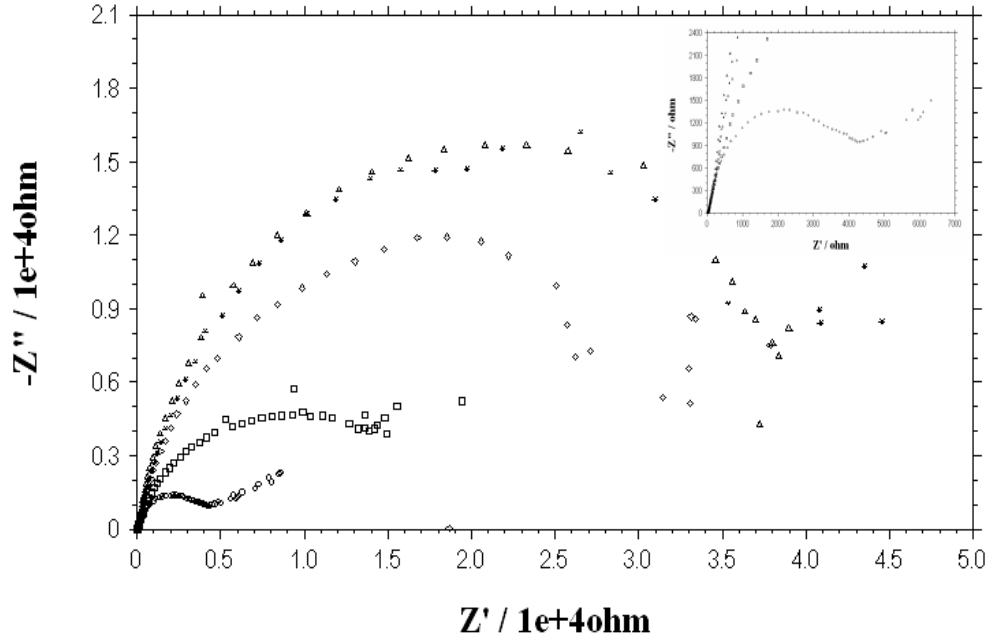


Şekil 5.5 Işıklı - havasız koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun Bode eğrileri

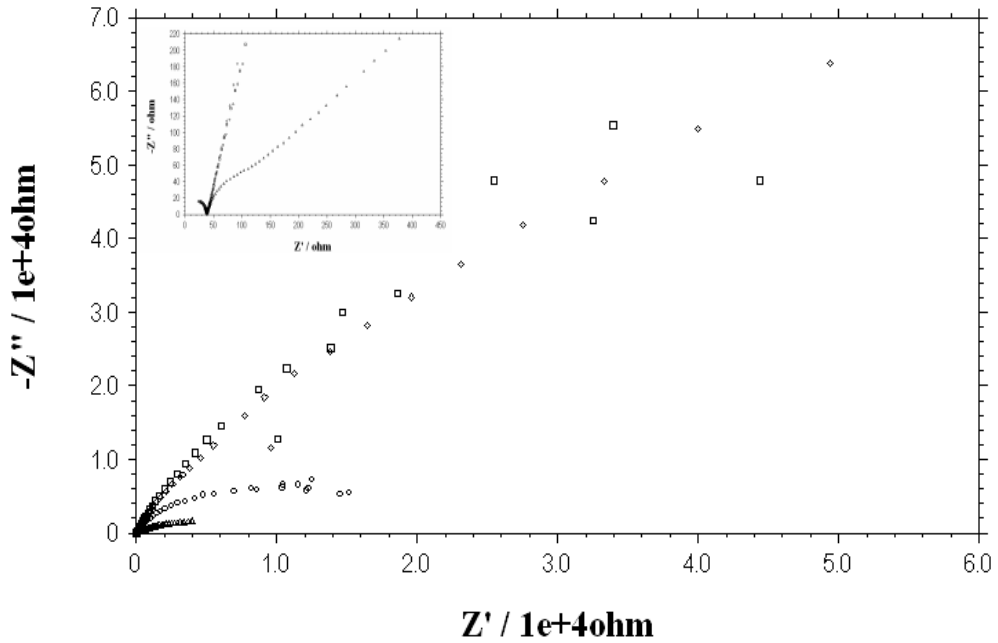
- a. o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; Δ:5.gün; *:7.gün
b. o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; Δ:30.gün

Şekil 5.4 ve 5.5'teki eğrilerden hesaplanan direnç değerleri 0. günde MAT besiyer ortamında 17935Ω , 30. günde $108875,7 \Omega$ olarak belirlenmiştir.

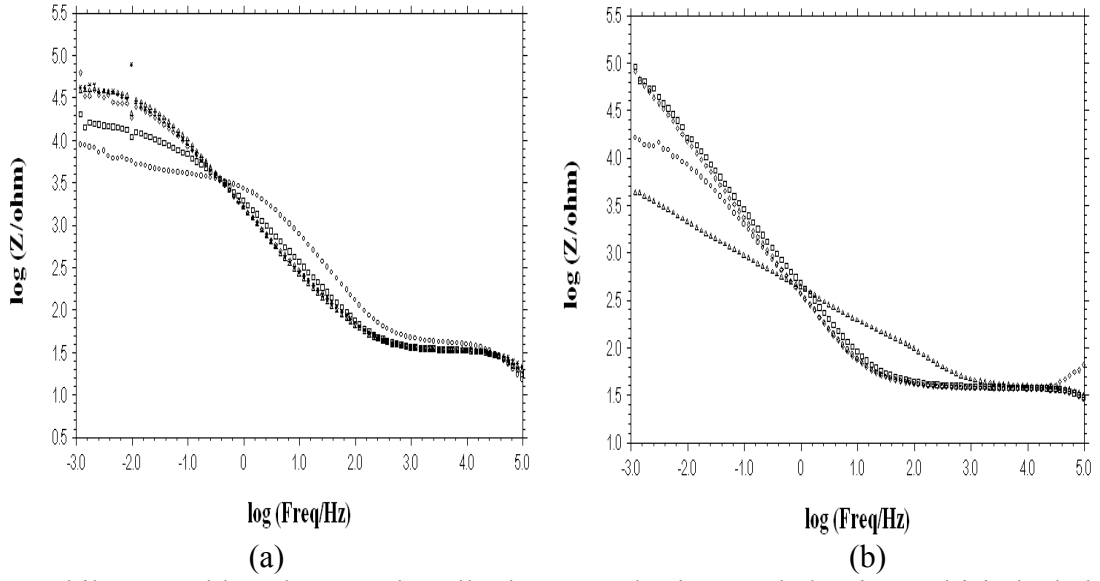
Işıklı - havasız MAT besiyeri + bakteri ortamında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.6.a ve b'de, Bode eğrileri ise Şekil 5.7.a ve b'de verilmiştir.



Şekil 5.6.a Işıklı – havasız koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; △:5.gün; *:7.gün



Şekil 5.6.b Işıklı - havasız koşullarda MAT besiyeri + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; △:30.gün



Şekil 5.7 Işıklı - havasız koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Bode eğrileri

a. o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; Δ:5.gün; *:7.gün
b. o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; Δ:30.gün

Işıklı-havasız MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamlarında elden edilen elektrokimyasal parametreler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

İnhibisyon etkinliği (% İE) polarizasyon dirençlerinden aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır [1,2]:

$$\text{İE (\%)} = \frac{R_p(\text{bakteri}) - R_p(\text{besiyer})}{R_p(\text{bakteri})} \times 100 \quad (5.1)$$

İnhibisyon etkinliği (% İE) korozyon akımlarından ise 5.2 eşitliğinden hesaplanmaktadır.

$$\text{İE (\%)} = \frac{i_{\text{cor}}(\text{besiyer}) - i_{\text{cor}}(\text{bakteri})}{i_{\text{cor}}(\text{besiyer})} \times 100 \quad (5.2)$$

Çizelge 5.1 Işıklı - havasız MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamında bakır elektrot ile elde edilen elektrokimyasal parametreler

Günler	MAT Besiyeri			MAT besiyer + bakteri			% İnhibisyon Etkinliği
	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	R_s (Ω)	E_{cor} (V)	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	R_s (Ω)	E_{cor} (V)	
0.gün	17935,0	12,3	-0,029	8774,9	15,3	-0,022	-104.4
1.gün	15396,8	20,2	-0,056	19797,5	17,8	-0,158	22.2
3.gün	136751,4	21,5	-0,200	60375,6	19,3	-0,193	-126.5
5.gün	146202,0	15,7	-0,218	37912,0	19,5	-0,195	-285.0
7.gün	169026,4	17,7	-0,212	41954,3	21,6	-0,193	-302.9
14.gün	179042,3	18,3	-0,238	16798,5	28,2	-0,786	-965.8
21.gün	36553,7	5,8	-0,136	93080,6	30,2	-0,456	60.7
27.gün	129999,8	17,2	-0,253	81581,3	64,3	-0,624	-59.0
30.gün	108875,7	17,3	-0,366	4253,8	31,7	-0,074	-2459.5

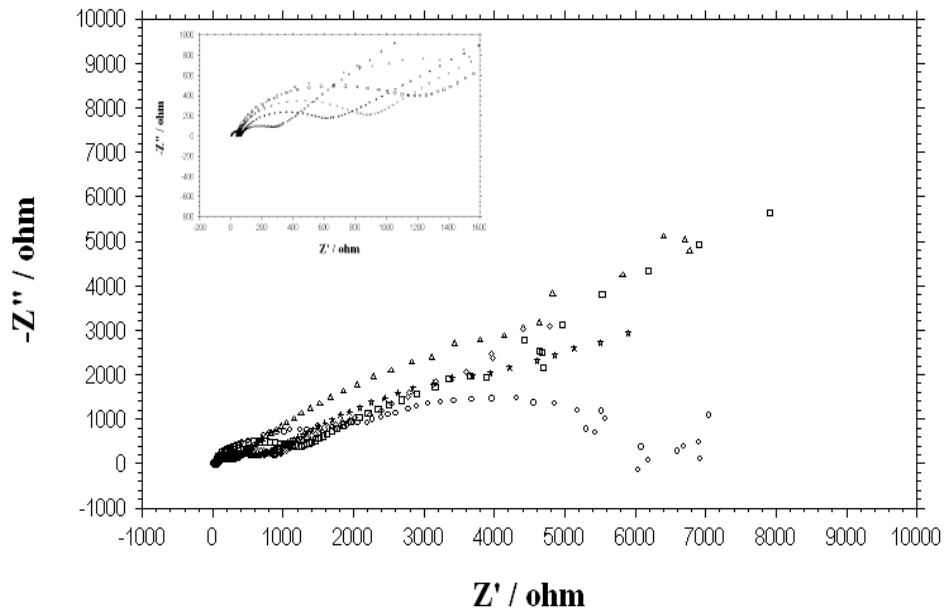
Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'den 0. ve 30. günlerde hesaplanan direnç değerleri bakteri ilave edilmiş ortamda sırasıyla 8774,9 Ω ve 4253,8 Ω olarak hesaplanmıştır.

Her iki ortamın direnç değerleri karşılaştırıldığında besiyer ortamında bulunan iyonların bakırla tepkimeye girerek yüzeyi kapattığı söylenebilir. Bakterili ortamda ise ilk günlerde bakır yüzeyinde biyofilm oluşması nedeniyle dirençler artarken, 30 gün boyunca direnç değerlerinde salınımlar gözlenmiş ve 30. günde en küçük değere ulaşmıştır. Direnç değerlerinin düşmesi korozyonun devam ettiğini göstermektedir. Bakteri içeren ortamda ise korozyon potansiyelleri zamanla negatif değerlere kayarken, 30. günde daha pozitif değerlere kaymıştır. Bu sonuçlar bakteri sayıları ile karşılaştırıldığında, bakteri sayısı ile korozyon hızının paralel olarak arttığını, bakteri sayısının arttıkça korozyonun hızlandığını söylemek mümkündür (Şekil 5.2). Yapılan çalışmalarda bazı bakterilerin korozyonu arttırdığı saptanmıştır. Mikroorganizmalarca oluşturulan amonyak, sülfürik asit, hidrojen sülfid gibi maddeler bakır korozyonuna neden olmaktadır. Wagner ve Little, bakır yüzeyinde oluşan biyofilmin, farklı havalanma alanları ve klorür gradiyenti yaratarak bakırın korozyonuna neden olduğunu belirtmişlerdir [82]. Bakır, mikroorganizmalara karşı toksik etkiye sahip olmasına rağmen bakır yüzeylerde biyofilm oluşumu ve biyofilmdeki şekerlerin, korozyonda önemli rol oynadığı bilinmektedir. Doğruöz ve ark., aerobik heterotrofik bakteriler, SOB, SRB ve anaerobik heterotrofik bakterileri bakır kupon yüzeyinden izole etmişlerdir. Biyofilmdeki bakteri sayısının, sudaki sayılarına oranla daha yüksek olması,

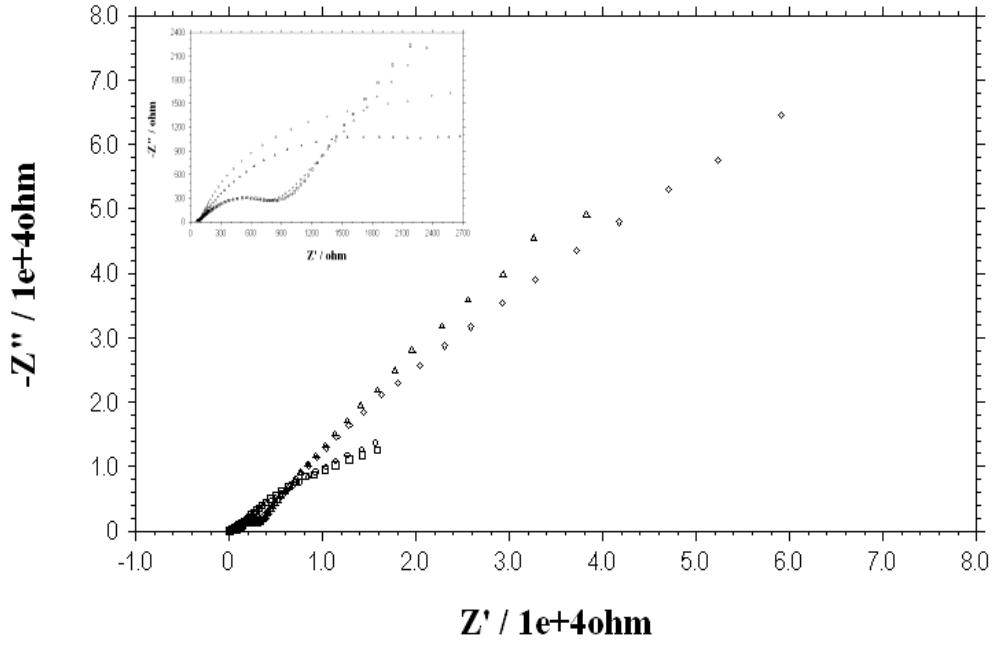
biyofilmin mikroorganizmaları pH, sıcaklık, oksijenin toksik etkisi gibi olumsuz koşullardan koruduğunu göstermiştir. Bakıra dirençli olan bakteriler ilk olarak yüzeye tutunarak yüzey özelliklerini değiştirip, bakıra hassas olan bakterilerin biyofilme eklenmelerini sağlamıştır. Planktonik bakteri sayısında artış olduğunda metal yüzeye tutunan bakterilerin sayısında da artış olduğu ve planktonik bakterilerle mikroorganizmaların tutunması arasında korelasyon olduğu bildirilmiştir [80]. Bremer ve Geesey, tatlısu çevrelerindeki bakır filmlerin lokal korozyonunun bakteri varlığı ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir [91]. Yapılan çalışmalarda *Pseudomonas paucimobilis*, *Pseudomonas solanacearum*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhodotorula* sp., *Flavobacterium* sp., *Acidovorax delafieldii*, *Cytophaga johnsonae*, *Micrococcus kristinae* [84], *Oceanospirillum* sp. [83], bakıra toleranslı *Sphingomonas* sp. ve *Pseudomonas aeruginosa* ile *Corynebacterium* sp. [78] bakterilerinin bakır yüzeyinde biyofilm oluşturarak korozyona neden olduğu belirtilmiştir.

5.2.1.2 Karanlık - havaya açık (aerob) şartlarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri deneylerinde bakır elektrot ile elde edilen bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi

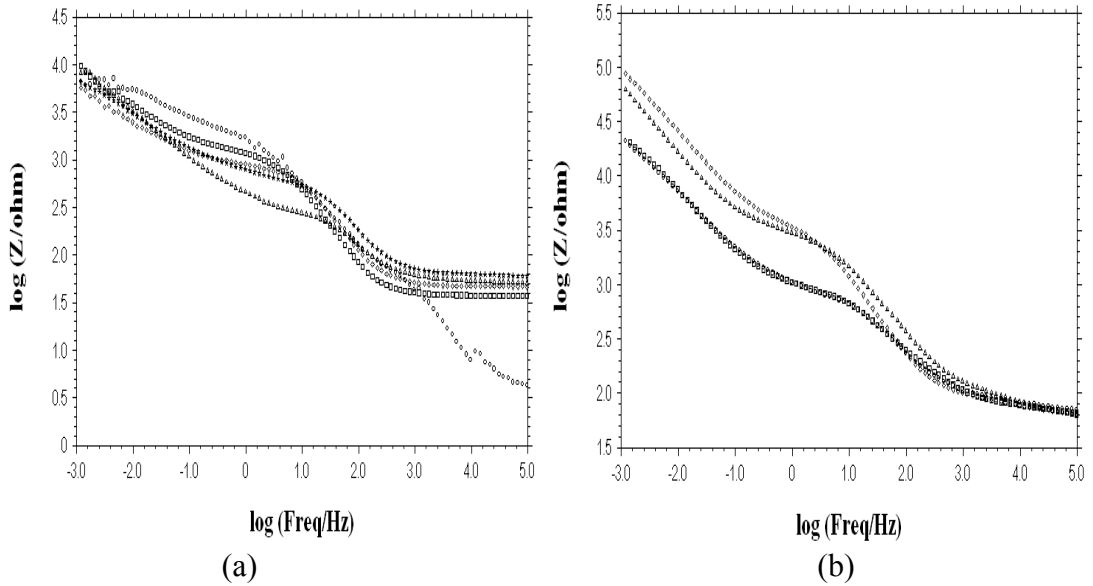
Karanlık - havaya açık MAT besiyeri ortamında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.8.a ve b'de, Bode eğrileri ise Şekil 5.9.a ve b'de verilmiştir.



Şekil 5.8.a Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltilisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; △:5.gün; *:7.gün



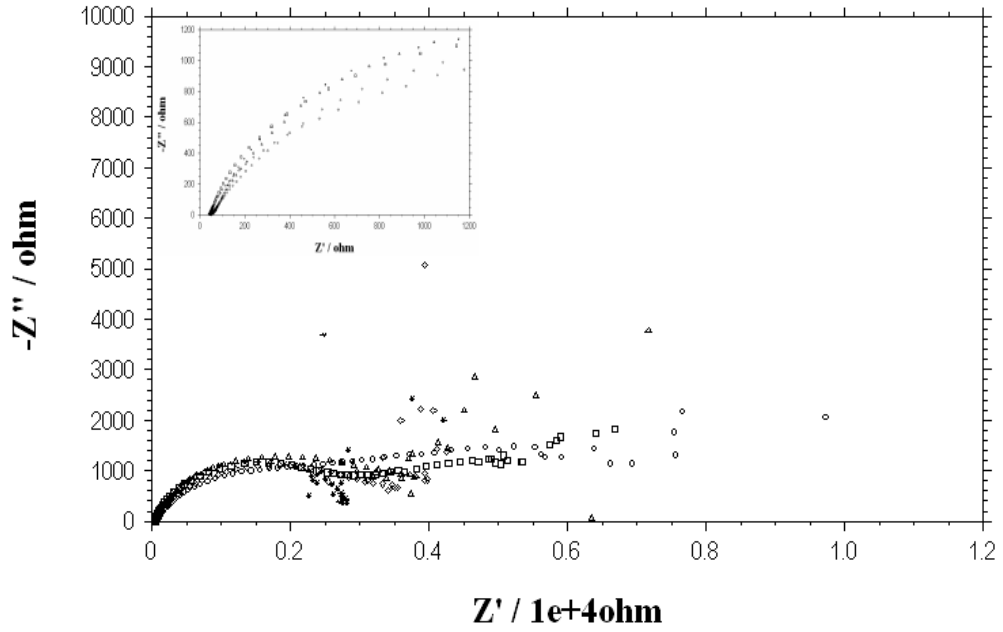
Şekil 5.8.b Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; △:30.gün



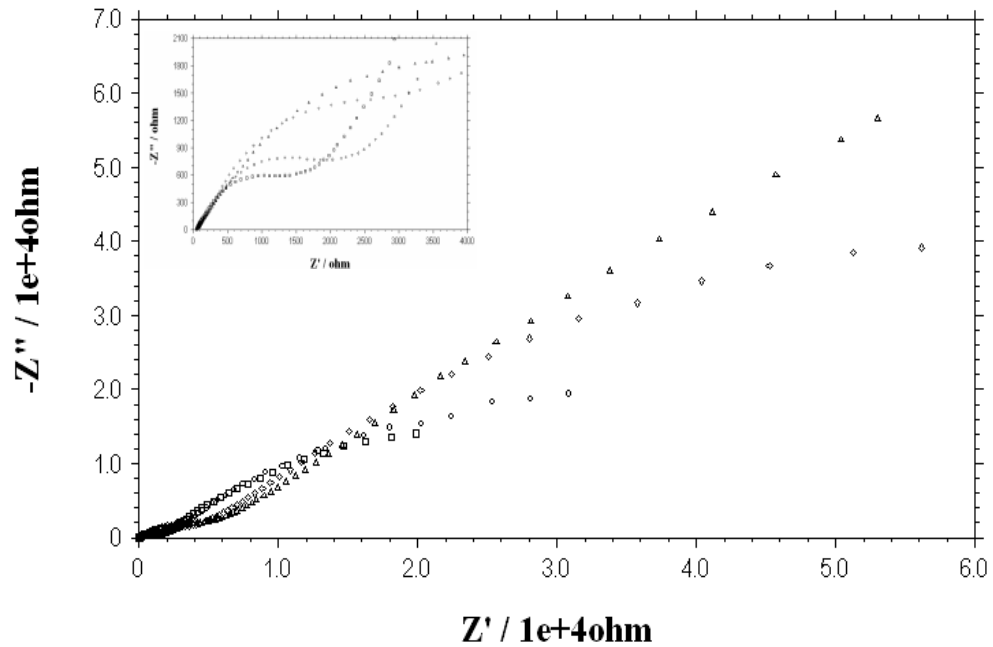
Şekil 5.9 Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer çözeltisinde bakır elektrodun Bode eğrileri
a. o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; △:5.gün; *:7.gün
b. o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; △:30.gün

Grafiklerden elde edilen direnç değerlerine bakıldığında 0. günde direnç 6648,3 Ω iken, zamana bağlı olarak direnç değerleri artarak 14. günde 21308,5 Ω 'a ulaşmakta ve 30. günde ise 65099 Ω olmaktadır. Zamanla direnç değerlerinin artması metal yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluşumu ile açıklanabilir. Ölçülen açık devre potansiyelleri (Ag/AgCl elektrota karşı) 0,062 V ile 0,004 V arasında değişmiştir (Çizelge 5.2).

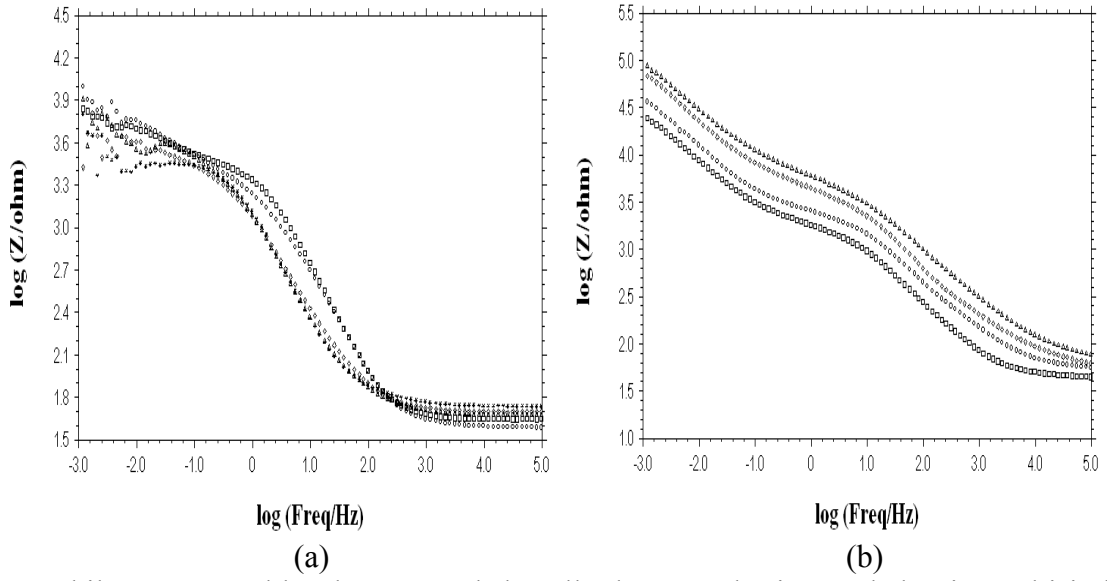
Karanlık - havaya açık MAT besiyer + bakteri ortamında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.10.a ve b'de, Bode eğrileri ise Şekil 5.11.a ve b'de verilmiştir.



Şekil 5.10.a Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; Δ:5.gün; *:7.gün



Şekil 5.10.b Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Nyquist eğrileri o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; Δ:30.gün



Şekil 5.11 Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun Bode eğrileri

a. o:0.gün, 1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; △:5.gün; *:7.gün
b. o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; △:30.gün

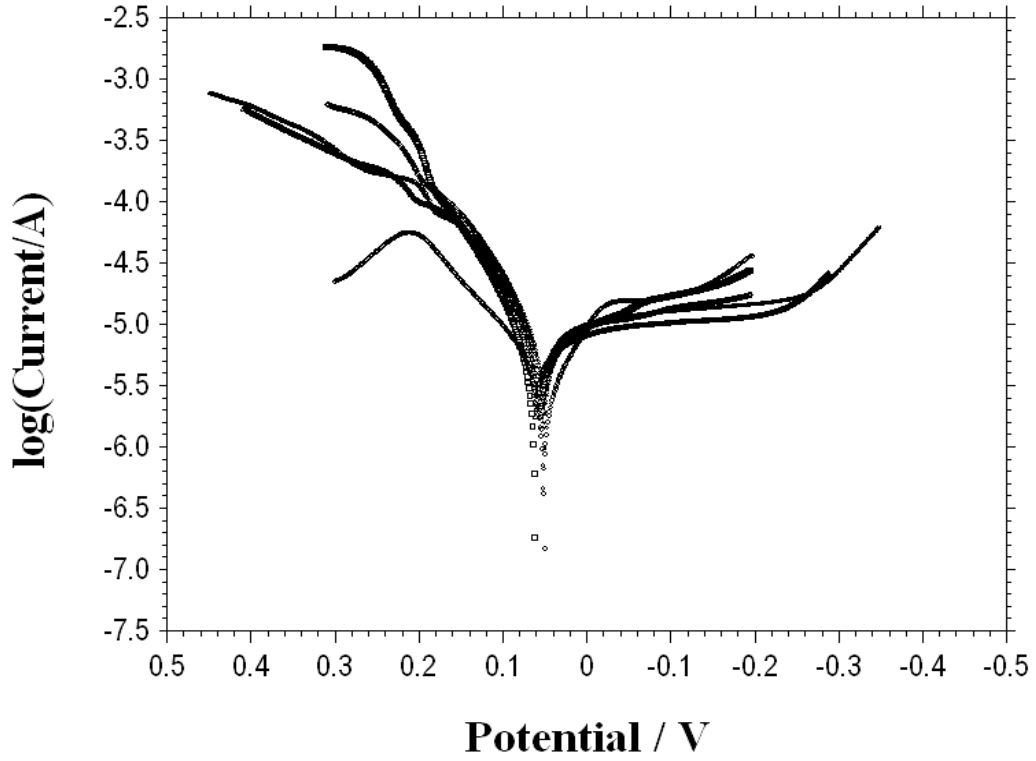
MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamlarında elde edilen dirençler karşılaştırıldığında başlangıçtaki dirençler her iki ortamda birbirine yakın olmakla birlikte, 14. günde bakterili ortamdaki direnç değeri bakterisiz ortama göre daha fazla olmaktadır. 30. günlerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşu ile havaya açık ortamda yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre bakterinin kısmen de olsa metali korozyondan koruduğu söylenebilir. Mikroorganizmalar her zaman korozyonu arttırmayabilirler. Mikroorganizmalar, türlerine bağlı olarak korozif ya da koruyucu etki gösterebilmektedir [10]. Demir indirgeyen bakteriler, korozyonu hızlandırmada ve yavaşlatmada iyi bir örnek olarak verilebilir. Bu bakteriler genellikle çözünmemiş Fe^{+3} iyonunu çözünmüş Fe^{+2} ye dönüştürürler. Metal yüzeyinde demir oksit koruyucu tabakasını oluştururlar [10].

5.2.2 Akım - potansiyel eğrilerinden elde edilen deneysel bulgular ve sonuçların değerlendirilmesi

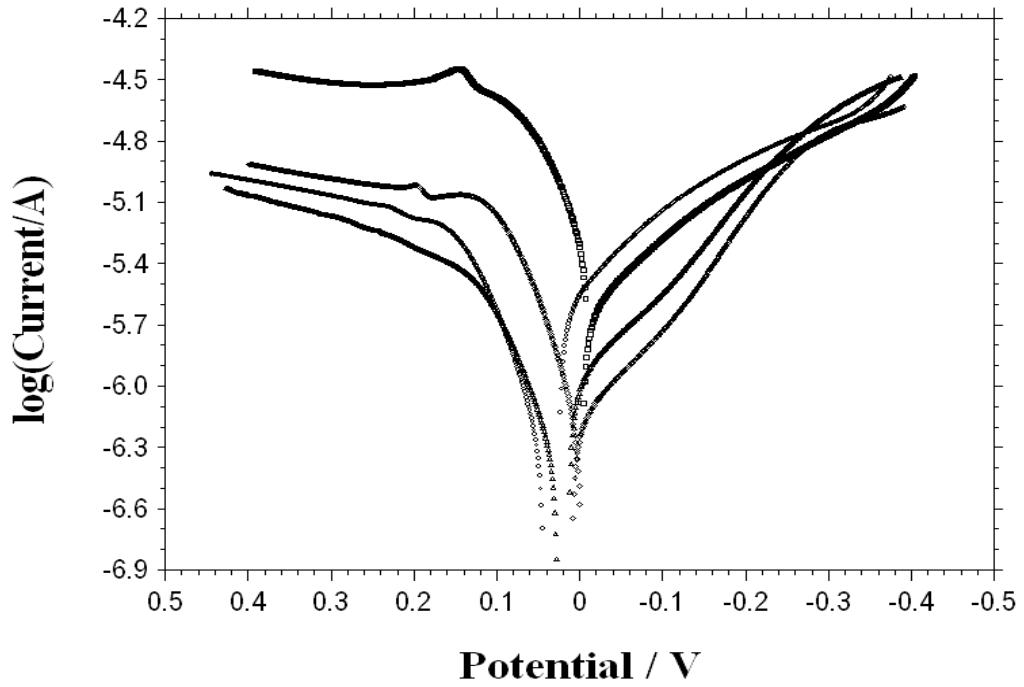
Akım - potansiyel ölçümlerinde uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyini kararsız bir hale getirdiğinden, elektrot yüzeyindeki bozulmaları önlemek için ışıklı – havasız ortamda bu ölçümler yapılmamıştır. Havaya açık ortamlardaki ölçümler ise materyal-metot bölümünün 4.3.2 kısmında anlatıldığı gibi yapılmıştır.

5.2.2.1 Karanlık - havaya açık ortamlarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri deneylerinden elde edilen bulgular

Havaya açık besiyer ortamında elde edilen akım - potansiyel eğrileri Şekil 5.12.a ve b'de verilmiştir.



Şekil 5.12.a Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyeri çözeltisinde bakır elektrodun akım - potansiyel eğrileri o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; Δ:5.gün; *:7.gün



Şekil 5.12.b Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyeri çözeltisinde bakır elektrodun akım - potansiyel eğrileri o:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; △:30.gün

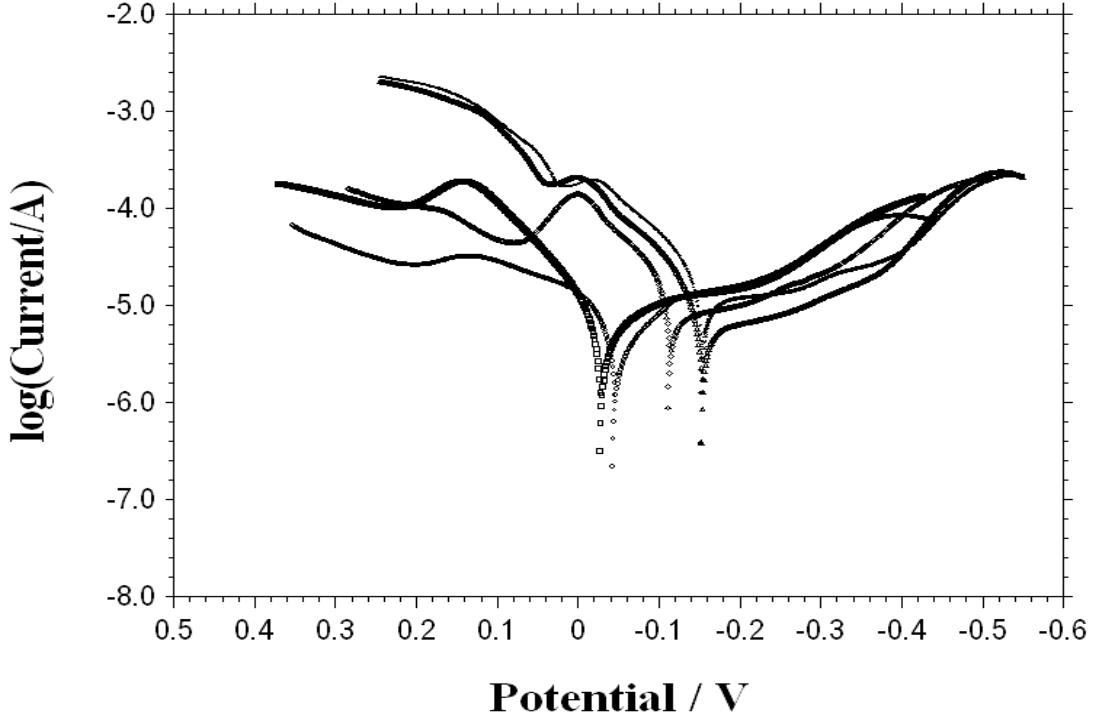
Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyeri çözeltisinde, bakır elektrodun akım - potansiyel grafiklerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Karanlık - havaya açık MAT besiyer ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler (bakır elektrot)

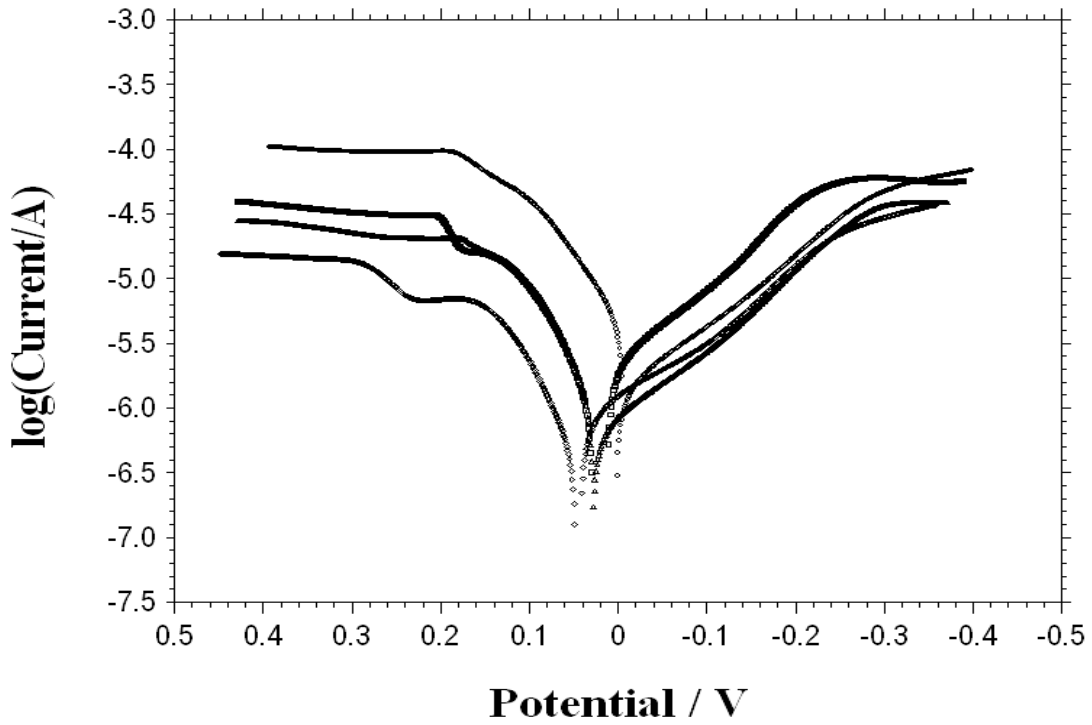
Günler	R_{ip} (Ω)	β_A (V/dec)	$-\beta_C$ (V/dec)	E_{cor} (V)	\dot{I}_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	R_s (Ω)
0.gün	7188,6	137,0	481,0	0,053	8,8	6648,3	4,4
1.gün	6015,3	94,0	460,7	0,061	7,4	9985,5	37,5
3.gün	4857,7	130,0	789,5	0,055	8,4	5734,2	46,8
5.gün	7606,5	217,2	874,3	0,062	6,7	8459,9	51,5
7.gün	5611,2	213,5	616,4	0,052	6,9	6684,6	60,7
14.gün	22428,6	710,0	432,9	0,024	3,6	21308,5	71,1
21.gün	21866,3	295,5	395,9	0,004	2,9	20635,0	66,4
27.gün	98125,0	206,0	189,8	0,009	0,5	90507,7	65,6
30.gün	86263,7	667,8	214,5	0,013	0,9	65099,0	63,7

Bu çizelgede korozyon akımları 0. günde $8,8 \mu A/cm^2$ olarak hesaplanırken, 14. güne kadar akımda salınımlar gözlenmiş ve 14. günde akım değeri $3,6 \mu A/cm^2$ olarak

belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak akım azalmakta ve 30. günde $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmaktadır. Lineer polarizasyon direnci yöntemi ile polarizasyon dirençleri belirlenmiş 0. günde polarizasyon direnci $7188,6 \Omega$ olarak hesaplanırken, 7 gün boyunca direnç değerleri salınım göstererek 7. günde $5611,2 \Omega$ olarak hesaplanmıştır. Ölçüm yapılan diğer günlerde direnç değerleri artmış ve 30. günde $86263,7 \Omega$ değeri elde edilmiştir. Direnç değerleri ve korozyon akımları karşılaştırıldığında değerler birbiriyle uyumlu bulunmuştur. Direnç arttıkça korozyon akımları azalmaktadır. Lineer polarizasyon direnci yöntemi ile elde edilen polarizasyon dirençleri ile Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri uyumludur. Ölçüm yapılan günlerde belirlenen açık devre potansiyelleri $0,01 \text{ V}$ ile $0,06 \text{ V}$ arasındadır. Açık devre potansiyelinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 5.13.a Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun akım - potansiyel eğrileri o:0.gün,1.saat; □:1.gün; ◇:3.gün; Δ:5.gün; *:7.gün



Şekil 5.13.b Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde bakır elektrodun akım-potansiyel eğrileri ○:14.gün; □:21.gün; ◇:27.gün; △:30.gün

Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri çözeltisinde, bakır elektrodun akım - potansiyel grafiklerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler ise Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Karanlık - havaya açık MAT besiyer + bakteri ortamında elde edilen elektrokimyasal parametreler (bakır elektrot)

Günler	R_{ip} (Ω)	β_A (V/dec)	$-\beta_C$ (V/dec)	E_{cor} (V)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	R_s (Ω)
0.gün	6552,6	366,2	298,8	-0,041	5,2	8138,3	39,1
1.gün	4138,1	127,3	308,5	-0,025	4,9	6809,7	45,2
3.gün	3455,1	368,0	250,4	-0,109	4,2	4594,5	50,7
5.gün	5286,2	197,6	249,1	-0,151	3,2	8174,5	47,9
7.gün	2674,6	213,1	293,2	-0,150	5,9	4590,5	54,7
14.gün	35681,8	546,4	184,5	+0,002	1,2	36502,5	57,0
21.gün	21390,0	520,2	160,0	+0,008	1,8	24389,3	45,0
27.gün	64876,0	503,1	197,3	+0,041	0,7	68802,4	62,8
30.gün	91279,1	192,8	177,8	+0,028	0,6	87622,6	77,5

Karanlık-havaya açık koşullarda MAT besiyer + bakteri ortamlarının grafiklerine göre direnç değerleri 0. günde 8138,3 Ω iken, bu değer 14. güne kadar salınımlar göstermiş

ve 14. günde 36502,5 Ω değerine ulaşmıştır. 14. günden itibaren artmaya başlayan direnç 30. günde 87622,6 Ω değerine ulaşmıştır (Çizelge 5.3).

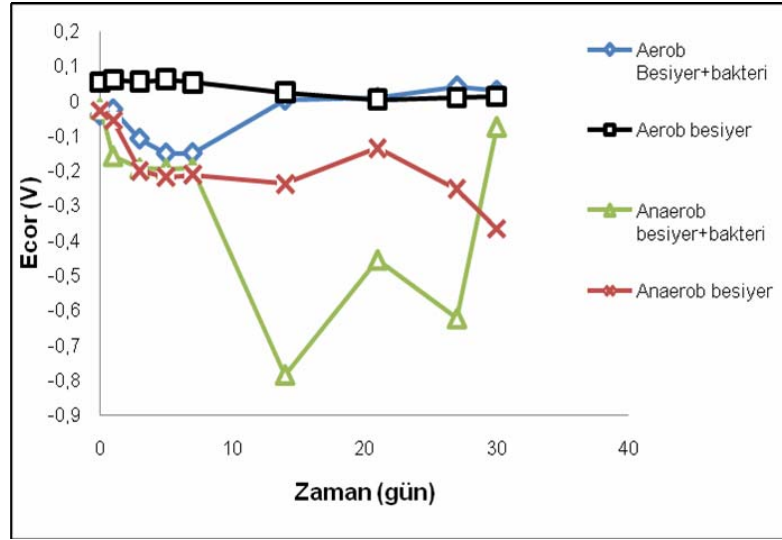
Yapılan hesaplamalara göre korozyon akımları 0. günde 5,2 μA olarak belirlenmiş ve bu değer 7. güne kadar 5,2 - 5,9 μA arasında değişmiştir. 14. günde akım değerleri azalarak 1,2 μA değerine ulaşmakta ve 30. günde 0,6 μA olarak hesaplanmaktadır. Polarizasyon dirençleri 0. günde 6552,6 Ω olarak hesaplanırken, 7 gün boyunca direnç değerleri azalarak 7. günde 2674,6 Ω olarak hesaplanmıştır. Ölçüm yapılan diğer günlerde direnç değerleri artmış 14. günde 35681,8 Ω ve 30. günde 91279,1 Ω olarak ölçülmüştür. Direnç değerleri ve korozyon akımları karşılaştırıldığında değerler birbiriyle uyumlu bulunmuş, direnç arttıkça korozyon akımları azalmıştır. Polarizasyon dirençleri ile Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri de uyumlu bulunmuştur. Açık devre potansiyelleri -0,15 V ile +0,04 V arasındadır.

Çizelge 5.4 MAT besiyer ile MAT besiyer + bakteri ortamlarının karşılaştırılması

Günler	MAT Besiyeri			MAT besiyer + bakteri			% İnhibisyon Etkinliği	
	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{cor} (V)	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{cor} (V)	R_{imp} (Ω) (0,001Hz)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0.gün	6648,3	8,8	0,053	8138,3	5,2	-0,041	18.3	40.9
1.gün	9985,5	7,4	0,061	6809,7	4,9	-0,025	-46.6	33.8
3.gün	5734,2	8,4	0,055	4594,5	4,2	-0,109	-24.8	50.0
5.gün	8459,9	6,7	0,062	8174,5	3,2	-0,151	-3.5	52.2
7.gün	6684,6	6,9	0,052	4590,5	5,9	-0,150	-45.6	14.5
14.gün	21308,5	3,6	0,024	36502,5	1,2	+0,002	41.6	66.6
21.gün	20635,0	2,9	0,004	24389,3	1,8	+0,008	15.4	37.9
27.gün	90507,7	0,5	0,009	68802,4	0,7	+0,041	-31.5	-40.0
30.gün	65099,0	0,9	0,013	87622,6	0,6	+0,028	25.7	33.3

Karanlık - havaya açık bakterili ortamın başlangıçtaki korozyon akım değerinin besiyeri ortamına göre daha düşük olması ortamdaki bakterilerin bakır elektrotun yüzeyini kısmen kapatması ile açıklanabilir. Çalışılan her iki ortamda da zamanla korozyon akımları azalmaktadır. Bu durum, kullanılan besiyer çözeltisinde bulunan iyonların metal ile etkileşerek yüzeyde birikintiler oluşturması ve bakterili ortamda buna ek olarak bakterilerin biyofilm oluşturarak yüzeyi kapatması ile açıklanabilir. Çizilen akım-potansiyel grafiklerine bakıldığında anodik bölgede 0 V - 0,2 V aralığında pik

gözlenmiştir. Örnek ve arkadaşları, *Shewanella algae* ve *Shewanella ana* bakterilerinin yumuşak çelik ve pirinç üzerinde, oksijeni indirgeyerek ve anodik reaksiyonlara girerek korozyonu azalttığını belirtmişlerdir [92]. Yapılan başka çalışmalarda aerobik *Pseudomonas* sp. ve fakültatif anaerobik *Serratia marcescens* deniz bakterilerinin, yumuşak çeliğin korozyonunda inhibitör olarak rol oynadığı [71], *Stenotrophomonas maltophilia*'nın ise içme suyunda bulunan bakır metali yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak bakırı koruduğu [78] belirtilmiştir.

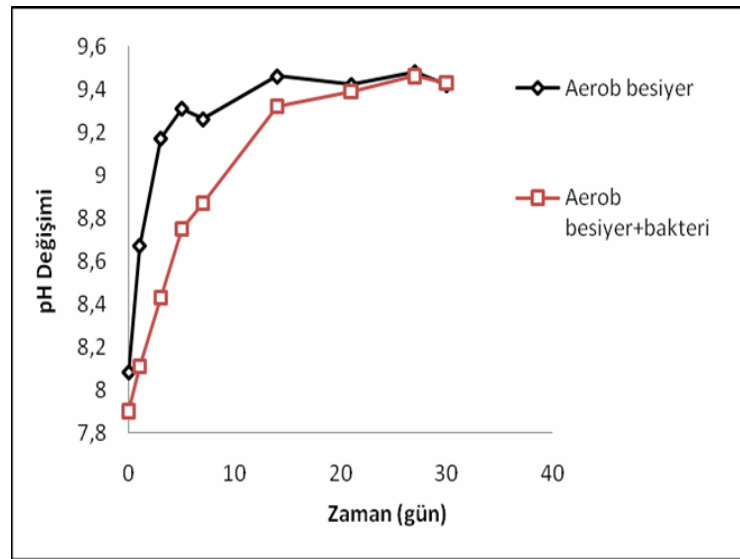


Şekil 5.14 Çalışılan ortamlarda ölçülen açık devre potansiyeli - zaman grafiği

Karanlık-havaya açık çalışma ortamlarında bakteri bulunduğunda açık devre potansiyeli başlangıçta negatif değerlere kayarken, 14. günden itibaren potansiyel değerleri besiyer ortamıyla benzer değerlere ulaşmıştır. Işıklı-havasız koşullarda ise bakterili ortamda 7. günden sonra açık devre potansiyeli -0,2 V dolayından -0,8 V değeri dolayına kaymakta, diğer günlerde ise salınım göstererek 30. günde yaklaşık 0 V dolayında ölçülmektedir. Işıklı-havasız bakterili ortamda açık devre potansiyelinin negatif değerlere kayması, yüzeyin zamanla biyofilmle ve çözeltideki iyonların oluşturduğu birikintilerle kapanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Potansiyelin 30. günde tekrar pozitif değere kayması çalışma elektrotu yüzeyindeki birikintilerin yüzeyden uzaklaşp yüzeyin açılması ile ilgilidir. Bu sonuç bakır elektrotun yüzey fotoğraflarıyla da desteklenmektedir.

5.3 Çalışılan Ortamlardaki pH Değişimlerinin Değerlendirilmesi

Karanlık - havaya açık MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri içeren ortamda çalışılan periyotlarda elektrokimyasal ölçüm sonrasında çözeltilerin pH'ları belirlenmiştir. Işıklı - havasız ortamda ise pH 0. ve 30. günlerde ölçülmüştür (çözeltinin kontamine olmaması için 0. ve 30. günler seçilmiştir). Işıklı - havasız besiyerinde başlangıç pH'sı 8,41 iken, bakteri ilave edildiğinde başlangıç pH'sı 8,04'tür. 30. gün sonunda MAT besiyeri ortamının pH'sı 6,54, MAT besiyer + bakteri ortamının pH'sı ise 8,58 olarak belirlenmiştir.

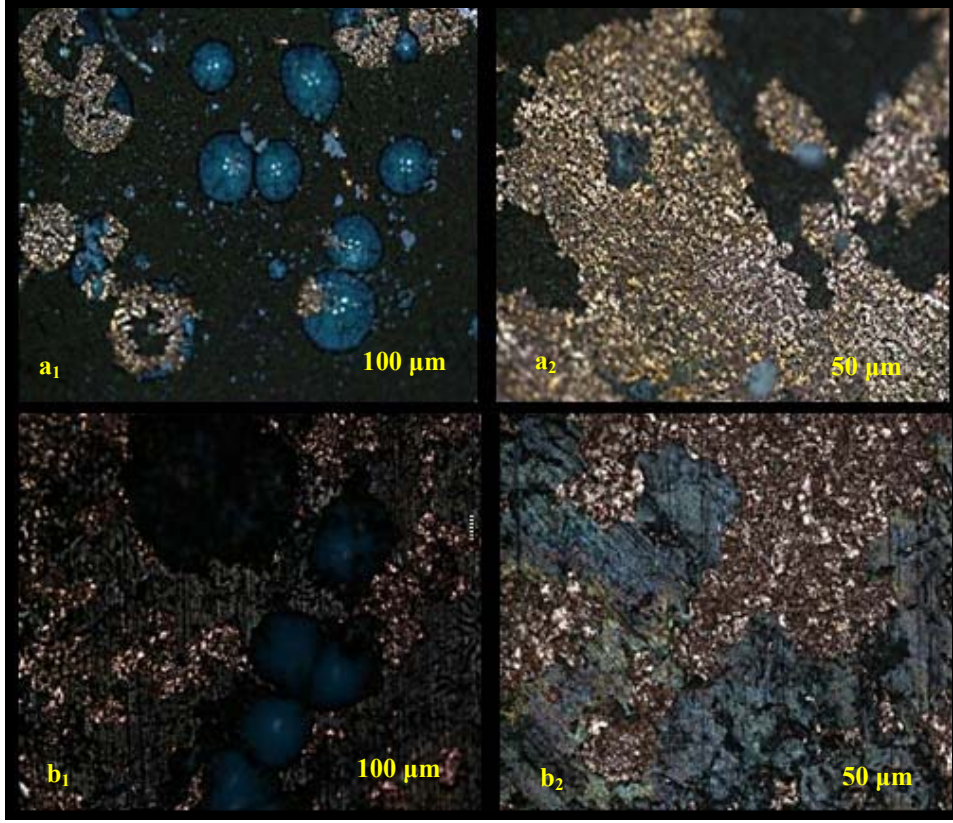


Şekil 5.15 Karanlık - havaya açık koşullarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamlarındaki pH değişimi

Karanlık - havaya açık MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamında pH 14. güne kadar artmış ve 14. günden sonra 30. güne kadar çok küçük değişimler göstermiştir.

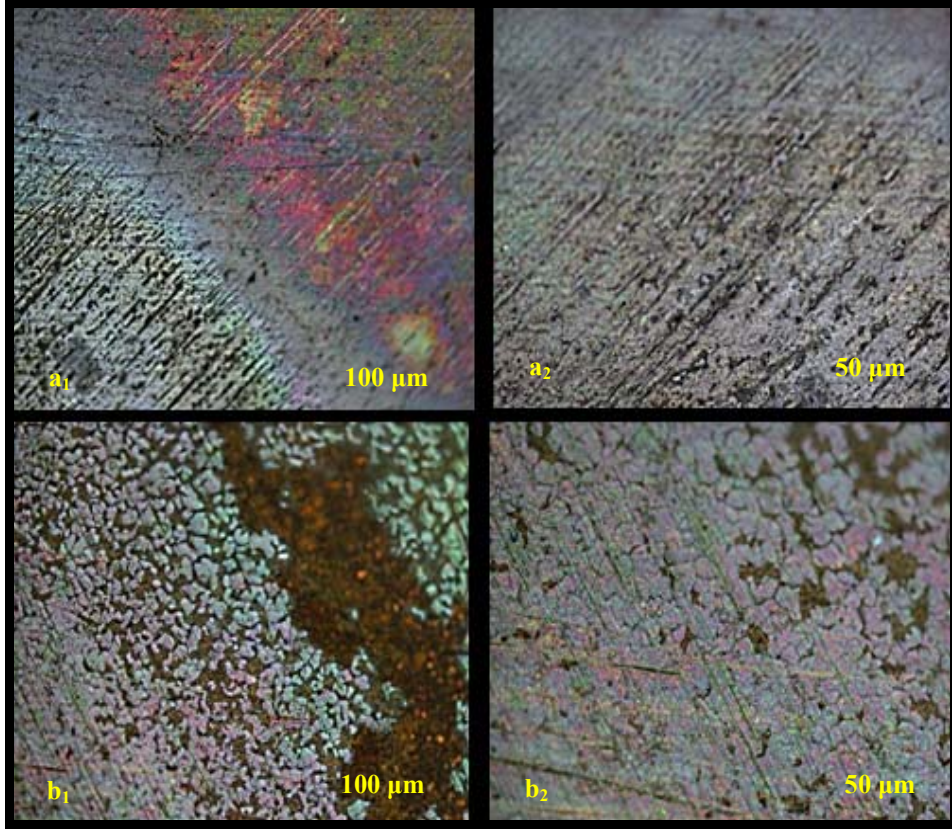
5.4 Elektrot Yüzey Fotoğraflarının Değerlendirilmesi

Aşağıda Fotoğraf 5.1 ve 5.2'de optik mikroskop ile farklı objektifler kullanılarak çekilen bakır elektrotların yüzey fotoğrafları görülmektedir.



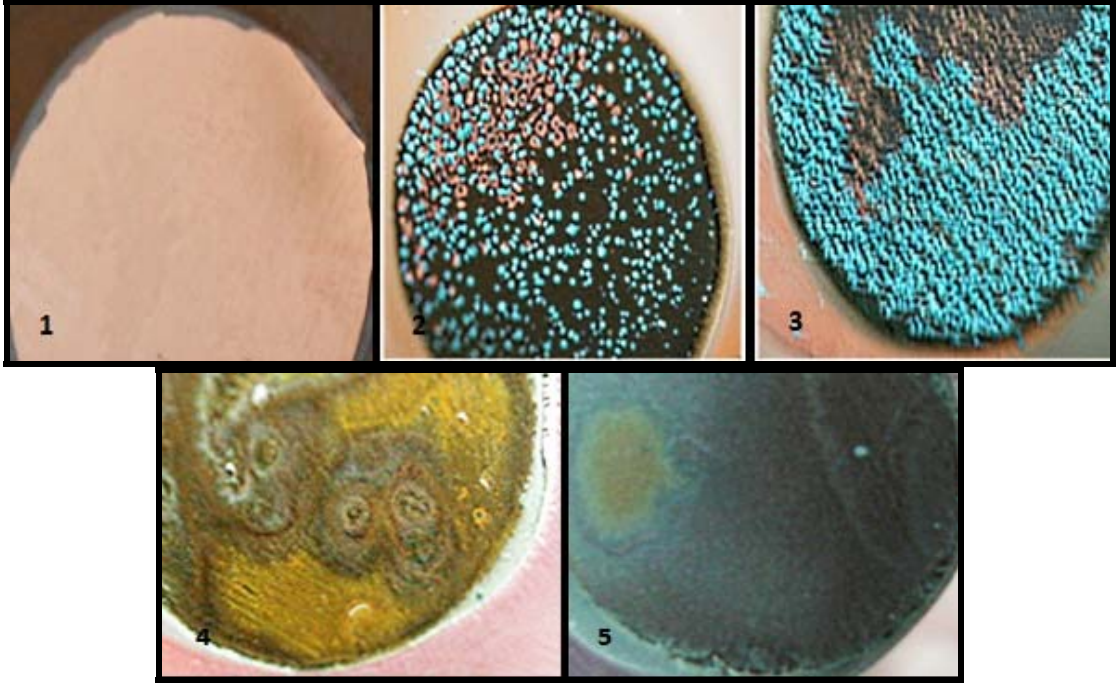
Fotoğraf 5.1 Işıklı - havasız ortamda bulunan bakır elektrotun 30. gün sonunda yatay kesitinin yüzey görünümü a₁-a₂: MAT besiyeri ortamı, b₁-b₂: MAT besiyer + bakteri ortamı

Fotoğraf 5.1.a₁ ve a₂'de ışıklı - havasız MAT besiyer ortamına daldırılan bakır elektrotun 30 gün sonundaki yüzey fotoğrafları görülmektedir. Şekil 5.1.a₂'de görüldüğü üzere MAT besiyeri ortamında bulunan bakır elektrot yüzeyinde az miktarda açıklık olmasına rağmen, yüzey ortamda bulunan birikintilerle kapanmıştır. Yüzeyde yoğun olarak bulunan mavi lekeler ise CuCO₃ birikintilerini göstermektedir (a₁). Fotoğraf 5.1.b₁ ve b₂'de ise MAT besiyer + bakteri ortamındaki bakır elektrotun yüzey fotoğrafı görülmektedir. Fotoğraf 5.1.b₁'de yüzeyde az miktarda CuCO₃ birikintisi olsa da, yüzeyin koruyucu bir tabaka ile örtülmediği ve korozyona açık olduğu görülmektedir (b₂).



Fotoğraf 5.2 Karanlık - havaya açık ortamlarda bulunan bakır elektrotun 30. gün sonunda yatay kesitinin yüzey görünümü a₁-a₂: MAT besiyeri ortamı, b₁-b₂: MAT besiyer + bakteri ortamı

Fotoğraf 5.2.a₁ ve a₂'de karanlık - havaya açık MAT besiyer ortamındaki, b₁ ve b₂'de ise MAT besiyer + bakteri ortamındaki bakır elektrotun yüzey fotoğrafları görülmektedir. MAT besiyeri ortamında yüzeyde oluşan birikintiler bakırın korozyonunu önlerken (a₁-a₂), MAT besiyer + bakteri ortamında ise çözültideki birikintilere ek olarak bakterinin oluşturduğu biyofilmin, bakır metalini korozyondan koruduğunu söyleyebiliriz (b₁-b₂). Çekilen yüzey fotoğrafları ile elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen sonuçlar da birbirini desteklemektedir.



Fotoğraf 5.3 Çalışılan ortamlardaki bakır elektrotun yüzey fotoğrafları

- 1: 0. gün
- 2: Işıklı - havasız MAT besiyer ortamı 30. gün
- 3: Işıklı - havasız MAT besiyer + bakteri ortamı 30. gün
- 4: Karanlık - havaya açık MAT besiyer ortamı 30. gün
- 5: Karanlık - havaya açık MAT besiyer + bakteri ortamı 30. gün

Fotoğraf 5.3'te 1 no'lu resimde temiz bakır yüzeyi görülürken, 1 ve 2 no'lu resimlerde anaerob besiyer ve besiyer + bakteri ortamlarında bulunan bakır elektrotların yüzeyindeki mavi birikintiler gösterilmiştir. 4 ve 5 no'lu resimlerde ise aerob besiyer ve besiyer + bakteri ortamlarında bulunan bakır elektrotlardan, bakterili ortamdaki elektrot yüzeyinin daha düzgün olduğu görülmektedir.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1 SONUÇLAR

Rhodopseudomonas sp. 51ATA suşunun bakır metali üzerindeki korozyon aktivitesi ışıklı-havasız ve karanlık-havaya açık koşullarda, kontrol grubu ile bakteri içeren ortam kıyaslanarak araştırılmıştır. Sonuç olarak;

1. Işıklı koşullarda 650 nm’de bakteri ortamının absorbansı hızlı bir şekilde artarak 30. günde en yüksek değere ulaşırken, karanlık koşullarda 500 nm’de bakteri ortamının absorbans değeri 5. güne dek artmış ve bundan sonra da düşüş göstermiştir.
2. Işıklı-havasız koşullarda MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamlarının direnç değerleri karşılaştırıldığında, MAT besiyer ortamında bulunan iyonların bakırla tepkimeye girerek yüzeyi kapattığını, MAT + bakteri ortamında ise bakteri sayısı ile korozyon hızının paralel olarak arttığını, bakteri sayısının arttıkça korozyonun hızlandığını söylemek mümkündür.
3. Karanlık-havaya açık MAT besiyeri ve MAT besiyer + bakteri ortamlarında elde edilen dirençler karşılaştırıldığında başlangıçtaki dirençler her iki ortamda birbirine yakın olmakla birlikte 30. günlerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan MAT çözeltilisinde bulunan iyonların metal ile etkileşerek yüzeyde birikintiler oluşturması ve *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşu ile havaya açık ortamda yapılan çalışmalarda ise bakterilerin biyofilm oluşturarak yüzeyi kapatarak kısmen de olsa metali korozyondan koruduğu söylenebilir.

6.2 ÖNERİLER

1. Bu tez çalışmasını desteklemek amacıyla AFM, SEM, EDAX gibi cihazlar kullanarak daha detaylı yüzey analizleri elde edilebilir.
2. Endüstride sık kullanılan farklı metallerle veya alaşımlarla çalışılabilir.
3. Farklı tür bakteriler ile çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Erbil, M., Korozyon-1, SEGEM, Ankara, 1985.
- [2] Üneri, S., Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 1998.
- [3] Yalçın, H. ve Koç, T., Mühendisler İçin Korozyon, Gazi Üniv. Müh. Fak. Kimya Müh. Bölümü, Ankara, 1995.
- [4] Korozyon ve Önemi, <http://www.korozyondernegi.org.tr>, 2010.
- [5] Shreir, L.L., Jarman, R.A. and Burstein, G.T., Corrosion-I, Butterworth-Heinemann Press, ISBN 0-7506-1077-8, London, 2000.
- [6] Kılıç, A., Yağmurlama Borularının Tıkanması, Yangın ve Güvenlik Dergisi, Sayı: 123, İstanbul, 2008.
- [7] Kurugöl, S., Metal Malzemede Biyofilm ve Mikrobiyolojik Korozyon, Metal Dünyası Dergisi, İstanbul, 2007.
- [8] Şenses, Z., Dezenfektanlarda Korozyon Önleyici Maddeler Nelerdir?, Cerrahi Aletlerin Bakımında Kullanılacak Maddeler Nelerdir?, Bakım Nasıl Yapılmalıdır?, IV. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, 16-17, 2005.
- [9] Feugeas, F., Mangin, J.P., Cornet, A. and Rameau, J.J., Corrosion Influence par les Micro-organisme: Influence du Biofilm sur Corrosion des Aciers, Techniques et Resultats Recents, Journal Physique III, France, 1997.
- [10] Javaherdashti, R., Microbiologically Influenced Corrosion, Springer-Verlag London, ISBN 978-1-84800-073-5, 2008.
- [11] Feugeas, F., Ehret, G. and Cornet, A., Biofilms Analysis of Different Stells Immersed in Ground Water, In Aspect of Microbially Induced Corrosion, 22. Eurocorr 96, France, 1997.
- [12] Beech, I.B. and Sunner, J., Curr. Opin. Biotechnol., 15(3), 181-186, 2004.
- [13] İlhan-Sungur, E., Cansever, N. and Çotuk, A., Microbial Corrosion of Galvanized Steel by A Freshwater Strain of Sulphate Reducing Bacteria (*Desulfovibrio* sp.), Corrosion Science, 49, 1097–1109, 2007.
- [14] Azazi, S., Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Olarak O-toluidin Polimeri ile Kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, 2007.
- [15] Güven, H.R., Alnıpak, B. ve İsa, K., Soğutma Kulesi Tasarımında Etkin Olan Dış Ortam Koşulları ve Diğer Faktörler, TESKON / KLİ-028, 1993.

- [16] Metal Meslek Bilgisi, Milli Eğitim Basımevi, 2. Basım, ISBN 975-11-1008-4, İstanbul, 2000.
- [17] Pollock, I.B., Corrosion of Under Thermal Insulation, ASTM, Ann Arbor, 1985.
- [18] Fontana, M.G., Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1986.
- [19] Soğutma Suyu Kimyasal Şartlandırılması, SLS Teknik Mühendislik, 7-8, 2007.
- [20] Karagöz S., Yoğun Korozyon Etkisindeki Betonarme Yapı ve Endüstriyel Konstrüksiyonlarda Katodik Karuma Sistemlerinin Uygulanması, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, BAPB-Proje No : 2003/058.
- [21] Kılıçcıoğlu, F., Su Soğutmalı Santrallerde Korozyon ve Birikinti Oluşumunun Engellenmesi İçin Uygulanan Kimyasal Koşullandırma Programları , IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 18, 2009.
- [22] Mareci, D., Nemtoi, Gh., Aelenei, N. and Bocanu, C., The Electrochemical Behaviour of Various Non-Precious Ni and Co Based Alloys in Artificial Saliva, European Cells and Materials, 10, 1-7, 2005.
- [23] Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, Doğa Türk Kimya Dergisi, 11(3), 100-111, 1987.
- [24] Otmacic, H. and Stupnisek, L.E., Copper Corrosion Inhibitors in Near Media, Electrochemical Acta, 48, 985-991, 2003.
- [25] Schafer, S., Metal Mesh Facades, Detail, 7-8, 2003.
- [26] Wagner, D. and Chamberlain, A.H.L., Biodegradation, 8(3), 177-187, 1997.
- [27] Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Ed., National Association of Corrosion Engineers, 384, 1974.
- [28] Altunbaş, E., Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, 10-12, 2008.
- [29] Arslan, F.K., Mikrobiyolojik Korozyon, Bitirme Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sivas, 2008.
- [30] Feron, D., Comportement des Aciers en Environnement Naturel: cas des Aciers Inoxydables en eau de Mer, Matériaux & Techniques 93, 43-58, 2005.

- [31] Leone, S., Molinaro, A., Alfieri, F., Cafaro, V., Lanzetta, R., Donato, A. and Parrilli, M., The Biofilm Matrix of *Pseudomonas* sp. OX1 Grown on Phenol is Mainly Constituted by Alginate Oligosaccharides, *Carbonhydr. Res.*, 341, 2006.
- [32] Fujishige, N.A., Kapadia, N.N. and Hirsch, A.M., A Feeling for The Microorganism: Structure on a Small Scale, *Biofilms on Plant Roots*, *Bot J Linnean Soc.*, 150(1), 79- 88, 2006.
- [33] Çiftçi Z., Kronik Tonsillitte Biyofilmin Rolü, T.C. Taksim Eğitim ve Araştırma Hastanesi KBB Kliniği, *Uzmanlık Tezi*, 2005.
- [34] Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korber, D.R. and Lappin-Scott, H.M., *Microbial Biofilms*, *Annu. Rev. Microbiol.*, 49, 711-745, 1995.
- [35] Donlan, R.M., *Biofilms: Microbial Life on Surfaces*, *Emerging Infect Dis*, 8, 881-890. 2002.
- [36] Padera, R.F., *Infection in Ventricular Assist Devices: The Role of Biofilm Clinical Setting: What Healthcare Professionals Should Know*, *Journal of Hospital Infection*, 64(4), 313-325, 2006.
- [37] Lindsay, D., Von Holy, A., *Bacterial Biofilms Within the Clinical Setting: What Healthcare Professionals Should Know*, *J Hosp Infect*, 64(4), 313-325, 2006.
- [38] Barnes, L.M., Lo, M.F., Adams, M.R. and Chamberlain, A.H.L., *Effect of Milk Proteins on Adhesion of Bacteria to Stainless Steel Surfaces*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(10), 4543-4548, 1999.
- [39] Trachoo, N., *Biofilms and the Food Industry*, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 25(6), 807-815, 2003.
- [40] Kim, H., Ryu, J.H. and Beuchat, L.R., *Attachment of and Biofilm Formation by *Enterobacter sakazakii* on Stainless Steel and Enteral Feeding Tubes*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 72(9), 846–856, 2006.
- [41] Planchon, S., Gaillard-Martinie, B., Dordet-Frisoni, E., Bellon-Fontaine, M.N., Leroy, S., Labadie, J., Hébraud, M. and Talon, R., *Formation of Biofilm by *Staphylococcus xylosus**, *Int J Food Microbiol.*, 109, 88–96, 2006.
- [42] *Biyofilm Oluşum Mekanizması ve Eliminasyonu*, http://www.novakim.com/multimedya/teknik_makaleler/kanatli/biyo_film_cid2000.pdf, 2010.
- [43] Allison, D.G., *The Biyofilm Matrix.*, *Biofouling*, 19(2), 139-150, 2003.

- [44] Kives, J., Orgaz, B. and San Jose, C., Polysaccharide Differences Between Planktonic and Biofilm-Associated EPS From *Pseudomonas fluorescens* B52. *Colloids Surfaces*, 52, 123–127, 2006.
- [45] O’Toole, G., Kaplan, H.B. and Kolter, R., Biofilm Formation as Microbial Development, *Annu. Rev. Microbiol*, 54, 49-79, 2000.
- [46] Poulsen, L.V., Microbial Biofilm in Food Processing, *Lebensm. Wiss. Techn.*, 32(6), 321-326, 1999.
- [47] http://www.ecogen.ie/DF_Biofilm.htm, 2010.
- [48] Feugeas, F., Ehret, G. and Cornet, A., Microscopy of Biofilms Formed on Mild Steel and Stainless Steel in Ground Water, *Soumis a Corrosion*.
- [49] Donlan, R., Munia, R. and Gibbon, D., Sulphate Reducing Bacterial Colonization of Mild Steel in Recirculating Cooling Water, *Microbially Influenced Corrosion on Biodeterioration*, 69-74, 1990.
- [50] Videla, H.A., Mele, M.F.L. and Brankevich, G., Assessment of Corrosion and Microfouling of Several Metals in Polluted Seawater, *Corrosion*, 44, 423-426, 1988.
- [51] Dupont, I.M., *Biodeterioration des Acier en eau de Mer Corroyds.*, France.
- [52] Borenstein, S.W., *Microbiologically Influenced Corrosion Handbook*, New York, ISBN 1-85573-127-4, 1994.
- [53] Pryfogle, P.A., *Geothermal Biocorrosion*, Department of Energy, Geothermal Energy Technical Site, 2002.
- [54] Little, B., Wagner, P., Hart, K., Ray, R., Lavoie, D., Nealson, K. and Aguilar, C., The Role of Biomineralization in Microbiologically Influenced Corrosion, *Biodegradation*, Vol. 9, 1-10, 1998.
- [55] Aygün, H., *Korozyon ve Jeotermal Uygulamalar*, Jeotermal Enerji Semineri, 423-446, 2003.
- [56] Haras, D., *Biofilms et Alteration des Materiaux: de L’Analyse du Phenomene aux Strategies Marines*, *Materiaux et Techniques*, 93, 2005.
- [57] Chevrou, M. and Rodiere, A., *Les Biofilms* Ecole Nationale Superieure de Chimie de Rennes, Option Methodologies d’analyses Projet Binome, 2004.
- [58] Öztürk, M., *Hidrojen Sülfürün Kanalizasyona ve Sağlık Üzerine Etkileri*, Ankara, 2008.

- [59] The Occurrence of Microbiologically Influenced Corrosion and Its Effects on Steel Water Well Casing, Technical Memorandum, Roscoe Moss Company, 004-9, 2004.
- [60] Imhoff, J.F., Taxonomy, Phylogeny and General Ecology of Anoxygenic Phototrophic Bacteria in Photosynthetic Prokaryotes, Plenum Press, 53–92, New York, 1992.
- [61] Boone, D.R. and Castenholz, R.W., Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Vol 3., Springer-Verlag, New York, 2005.
- [62] XU, C., Zhang, Y., Cheng, G. and Zhu, W., Corrosion and Electrochemical of 316 L Stainless Steel in Sulfate-Reducing and Iron-Oxidizing Bacteria Solutions, Chinese J. Chem. Eng., 14(6), 829-834, 2006.
- [63] Cheng, S., Tian, J., Chen, S., Lei, Y., Chang, X., Liu, T. and Yin, Y., Microbially Influenced Corrosion of Stainless Steel by Marine Bacterium *Vibrio natriegens*: (I) Corrosion Behavior, Institute of Materials Science and Engineering, 79-82, 943-946, 2009.
- [64] Volkland, H.P., Harms, H., Knopf, K., Wanner, O. and Zehnder, A.J.B., Corrosion Inhibition of Mild Steel by Bacteria, Biofouling, Vol 15(4), 287-297, 2000.
- [65] Starosvetsky, J., Starosvetsky, D., Pokroy, B., Hilel, T. and Armon, R., Electrochemical Behaviour of Stainless Steels in Media Containing Iron-Oxidizing Bacteria (IOB) by Corrosion Process Modeling, Corrosion Science 50, 540–547, 2008.
- [66] İsmail, K.M., Gehring, T., Jayaraman, A., Wood, T.K., Trandem, K., Arps P. J. and Earthman, J.C., Corrosion Control of Mild Steel by Aerobic Bacteria Under Continuous Flow Conditions, Corrosion Science, 58(5), 417-423, 2000.
- [67] İsmail, K.M., Jayaraman, A., Wood, T.K. and Earthman, J.C., The Influence of Bacteria on the Passive Film Stability of 304 Stainless Steel, Electrochimica Acta, 44(26), 4685-4692, 1999.
- [68] Pitonzo, B. J., Castro, P., Amy, P.S., Southam, G., Jones, D. A. and Ringelberg, D., Microbiologically Influenced Corrosion Capability of Bacteria Isolated from Yucca Mountain, Corrosion, 60(1), 2004.
- [69] Natishan, P.M, Meehan, J.J., Loeb, G.I., Little, B.J., Ray, R. and Beard, M., Corrosion Behavior of Some Transition Metals and 4340 Steel Metals Exposed to Sulfate Reducing Bacteria, Corrosion, 55(11), 1999.

- [70] Fang, H.H.P., Xu, L.C., Chan, K.Y., *Water. Res.*, (36) 4709, 2002.
- [71] Hérdez, G., Kucera, V., Thierry, D., Pederson, A. and Hemansson, M., Corrosion Inhibition of Steel By Bacteria, *Corrosion*, 50(8), 1994.
- [72] Duan, J., Wu, S., Zhang, X., Huang, G., Du, M. and Hou, B., Corrosion of Carbon Steel Influenced by Anaerobic Biofilm in Natural Seawater, *Electrochimica Acta*, 54(1), 22-28, 2008.
- [73] Stadler, R., Fuerbeth, W., Harneit, K., Grooters, M., WoellBrink, M. and Sand, W., First Evaluation of the Applicability of Microbial Extra Cellular Polmeric Substances for Corrosion Protection of Metal Substrates, *Electrochimica Acta*, 54(1), 91-99, 2008.
- [74] Werner, S.E., Johnson, C.A., Laycock, N.J., Wilson, P.T. and Websler, B.J., Pitting of Type 304 Stainless Steel in the Presence of a Biofilm Containing Sulphate Reducing Bacteria, *Corrosion Science*, 40(2-3), 465-480, 1998.
- [75] Lee, A.K., Buehler, M.G. and Newman, D.K., Influence of a Dual Species Biofilm on the Corrosion of Mild Steel, *Corr. Sci.*, 48(1), 165-178, 2006.
- [76] Gunesekaran, G., Chongdar, S., Goankar, S.N. and Kumar, P., Influence of Bacteria on Film Formation Inhibiting Corrosion, *Cor. Sci.*, 46(8), 1953-1967, 2004.
- [77] Cheung, H.Y., Sun, S.Q., Reedhar, B.S., Ching, W.M., Tanner, P.A., Alterations in Extracellular Substances During the Biofilm development of *Pseudomonas aeruginosa* on Aluminium Plates, *Journal of Applied Microbiology*, 89(1), 100-6, 2000.
- [78] Critchley, M.M., Pasetto, R. and O'Halloran, R.J., Microbiological Influences in 'Blue Water' Copper Corrosion, *Journal of App. Micro.*, 97, 590-597, 2004.
- [79] Valcarce, M.B., Sanchez, S.R. and Vazquez, M., Localized Attack of Copper and Brass in Tap Water: The Effect of *Pseudomonas*, *Cor. Sci.*, 47, 795-809, 2005.
- [80] Doğruöz, N., Çotuk, A., Sungur, E. ve Cansever, N., Bakırın Isı Değiştiricilerdeki Mikrobiyolojik Korozyonu, XI. International Corrosion Symposium, İzmir, Turkey, 2008.
- [81] Jayaraman, A., Örnek, D., Duarte, D.A., Lee, C.C., Mansfeld, F.B. and Wood, T.K., Axenic Aerobic Biofilms Inhibit Corrosion of Copper and Aluminum, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 52, 787-790, 1999.

- [82] Malgor, R., Heijo, G., Romero, L. and Zinola, C.F., Electrochemical Behaviour of Iron and Copper in a Culture Solution for *Spirulina platensis*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 1351-1357, 1998.
- [83] Little, B., Wagner, P., Angell, P. and White, D., Correlation Between Localized Anodic Areas and *Oceanospirillum* Biofilms on Copper, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 159-162, 1996.
- [84] Reyes, A., Letelier, M.V., Iglesia, R.D., Gonzalez, B. and Lagos, G., Microbiologically Induced Corrosion of Copper Pipes in Low-pH Water, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61, 135-141, 2008.
- [85] Yuan, S.J., Choong, A.M.F. and Pehkonen, S.O., The Influence of The Marine Aerobic *Pseudomonas* Strain on The Corrosion of 70/30 Cu–Ni alloy, *Corrosion Science*, 49, 4352–4385, 2007.
- [86] Valcarce, M.B., Busalmen, J.P. and Sanchez, S.R., The Influence of The Surface Condition on The Adhesion of *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 17552) to Copper and Aluminium Brass, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 50, 61–66, 2002.
- [87] Kuş, E., Neilson, K. and Mansfeld, F., The Effect of Different Exposure Conditions on The Biofilm/Copper Interface, *Cor. Sci.*, 49, 3421-3427, 2007.
- [88] Webster, B.J., Werner, S.E., Wells, D.B. and Bremer, P.J., Microbiologically Influenced Corrosion of Copper in Potable Water Systems-pH Effects, *Corrosion*, 56(9), 942-950, 2000.
- [89] Wagner, D., Chamberlain, A.H.L., Fischer, W.R., Wardell, J.N. and Sequeira, C.A.C., Microbiologically Influenced Corrosion of Copper in Potable Water Installations-A European Project Review, *Materials and Corrosion*, 48, 311-321, 1997.
- [90] Çelik, L., Remazol Red 195 Boyasının *Rhodopseudomonas* sp. 51ATA suşu Tarafından Degredasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde Üniversitesi, 2010.
- [91] Bremer, P.J. and Geesey, G.G., Laboratory-Based Model of Microbiologically Induced Corrosion of Copper, *App. Environ. Microbiol.*, 57, 1956-1962, 1991.
- [92] Örnek, D., Wood, T.K., Su, H.C., Sun, Z. and Mansfeld, F., Pitting Corrosion Control of Aluminum 2024 Using Protective Biofilms That Secrete Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 58(9), 2002.