ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BİYOSİTLERİN SÜLFAT İNDİRGEYEN BAKTERİLERİN SEBEP OLDUĞU KOROZYONA ETKİLERİ

Tuba ARTAN ONAT

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

BİYOSİTLERİN SÜLFAT İNDİRGEYEN BAKTERİLERİN SEBEP OLDUĞU KOROZYONA ETKİLERİ

Tuba ARTAN ONAT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ

Bu çalışmada Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuarı kültür koleksiyonunda bulunan Sülfat İndirgeyen Bakterilerden *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-1 ve B2-2 izolatları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çelik örneği BOTAŞ-Yumurtalık tesislerinden temin edilen x65 çeliğinin korozyon parametrelerine *Desulfotomaculum* cinsine ait izolatların etkisi, anaerobik koşullarda, 168 saatlik inkübasyon periyodu boyunca belirlenmiştir. Bu amaçla açık devre potansiyeli, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, doğrusal taramalı voltametri elektrokimyasal yöntemleri ve Tafel ekstrapolasyon hesaplama yöntemi kullanılmıştır. *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı x65 çeliğinin *Icorr* değerini 2618.88 $\mu A/cm^2$, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı x65 çeliğinin *Icorr* değerini 59.95 $\mu A/cm^2$ değerine yükselttiği bulunmuştur.

Tez çalışmasında üç adeti katyonik özellikte (dodesiltrimetil amonyum bromür, heksadesiltrimetil amonyum bromür, setil piridinyum klorür monohidrat (CPCM)), bir adeti anyonik özellikte (dodesil benzen sülfonik asitin sodyum tuzu) sürfektan maddeler, ağır metaller [Cd(II), Co(II), Cu(II), Mo(II), Pb(II), Ag(I)] ve 2-aminopirimidin grubuna ait sentetik organik bileşikler (2-amino-4-kloro-6-metilpirimidin (AMP1), 2-amino-4-kloro-6-morfolin pirimidin (AMP3), 2-amino-4-kloro-6-(4-metilpiperazin-1-yl) pirimidin ve 2-amino-4-morfolin-6-metilpirimidin) biyosidal aktiviteleri ve korozyon inhibisyon etkinlikleri bakımından incelenmiştir. Sürfektan maddeler arasında en yüksek korozyon inhibisyonunu CPCM, 20 mg/L konsantrasyonda %89 inhibisyon etkinliği göstermiştir. Ağır metallerden Ag (40 mg/L) %92.14, Cd(II) (20 mg/L) %93.99, Co(II) (60 mg/L) %81.49, Cu(II) (40 mg/L) %94.17, Mo (20 mg/L) %98.37 ve Pb(II) (100 mg/L) %97.83 inhibisyon etkinliği göstermişlerdir. Bunun yanında sentetik organik bileşikler 25 mg/L konsantrasyonda biyosidal aktivite göstermişlerdir ve *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu AMP1 %98.49 ve AMP3 %97.27 oranında inhibe etmiştir.

Haziran 2010, 149 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyokorozyon, SRB, Sürfektan Maddeler, Ağır Metaller, Sentetik Organik Bileşikler

ABSTRACT

PH. D. Thesis

THE EFFECT OF BIOCIDES ON THE SULPHATE REDUCING BACTERIAL CORROSION

Tuba ARTAN ONAT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Biology

Supervisor: Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ

In this study the bacterial isolates were provided from Culture Collection of Ankara University, Biology Department, Biotechnology Research Laboratory. The steel was obtained from Botaş-Yumurtalık and the effect of *Desulfotomaculum* sp. isolates on corrosion parameters of x65 steel were determined in anaerobic conditions at 168 hours incubation period. For this purpose the electrochemical techniques open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and linear scan voltammetry were used and the Tafel extrapolation calculations were used for corrosion parameters.

In the thesis three cationic and one anionic surfactants (dodecyltrimetyl ammonium bromide, hexadecyltrimetyl ammonium bromide, cetil piridinyum chloride monohydrate (CPCM), sodium salt of dodecyl benzene sulphonic acid), heavy metals [Cd(II), Co(II), Cu(II), Mo(II), Pb(II), Ag(I)] and some synthetic organic compounds (2-amino-4-chloro-6-methylpyrimidine (AMP1), 2-amino-4-chloro-6-morpholinepyrimidine (AMP3), 2-amino-4-chloro-6-(4-methylpiperazine-1-yl)pyrimidine and 2-amino-4-morpholine-6-methylpyrimidine) were used for determined for biocidal and corrosion inhibitory activity. The inhibition efficiency of CPCM was %89 and it the most effective surfactant on corrosion of x65 steel by *Desulfotomaculum* sp. B2-2 isolate. Heavy metals showed high degrees corrosion inhibitor activity at Ag (40 mg/L) %92.14, Cd(II) (20 mg/L) %93.99, Co(II) (60 mg/L) %81.49, Cu(II) (40 mg/L) %94.17, Mo (20 mg/L) %98.37, Pb(II) (100 mg/L) %97.8. Furthermore, 2-aminopyrimidines reduced the biocorrosion of x65 steel by *Desulfotomaculum* sp. B2-1 and showed %98.49 IE with AMP1 and %97.27 IE with AMP3.

June 2010, 149 pages

Key Words: Biocorrosion, SRB, Surfactants, Heavy Metals, Synthetic Organic Compounds,

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen ve araştırmalarımın her aşamasında beni destekleyen ve yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ'e (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü), elektrokimya deneylerimde bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Hasan NAZIR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü), tez çalışmamdaki katkı ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ (Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü) ve Prof. Dr. Özlem YILDIRIM'a (Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü), tezimde kullandığım çelik örneğini temin etmende yardımcı olan Mehmet KOLTAŞ'a, tez çalışmamı maddi olarak destekleyen Ankara Üniversitesi BİYEP (2005k120140) projesine ve yurtiçi doktora burs desteğinden dolayı TÜBİTAK/BİDEB'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen laboratuar arkadaşlarıma, çalışmalarım süresince yardımını esirgemeyen eşime ve yanımda olan aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Tuba ARTAN ONAT
Ankara, Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iv
TEŞEKKÜR v
SİMGELER DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 3
2.1 Mikrobiyal Temeller 3
2.1.1 Biyofilm oluşumu 3
2.1.2 Sülfat indirgeyen bakteriler 4
2.2 Korozyon 8
2.2.1 Potansiyometri 10
2.2.2 Biyokorozyon 18
2.2.3 SRB–Biyokorozyon İlişkisi 23
2.3 Biyositler 26
2.3.1 Sürfektanlar 30
2.3.2 Ağır Metaller 31
2.3.3 Organik biyositler 32
3. MATERYAL ve YÖNTEM 35
3.1 Materyal 35
3.1.1 Tez çalışmasında kullanılan bakteriyel izolatlar 35
3.1.2 Tez çalışmasında kullanılan elektrotlar 36
3.1.3 Biyosidal aktivitesi belirlenen maddeler 37
3.2 Yöntem 38
3.2.1 Bakteriyel Gelişme Koşulları 38
3.2.2 x65 çeliği korozyonunun belirlenmesi 39
3.2.3 Biyosidal Etkilerin Belirlenmesi 40
3.2.4 Elektrokimyasal Çalışmalar 41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 47
4.1 x65 Çeliğine Ait Analiz Sonucu 47

4.2 ***Desulfotomaculum*** **Cinsine Ait İzolatların x65 Çeliğinin Biyokorozyonuna Etkisi 48**

4.2.1 ***Desulfotomaculum*** **sp. izolatlarının x 65 çeliğinin açık devre potansiyeli (OCP) üzerine etkileri 48**

4.2.2 ***Desulfotomaculum*** **sp. izolatlarının x65 çeliğinin yüzey özelliğinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmesi 51**

4.2.3 ***Desulfotomaculum*** **sp. izolatlarının doğrusal taramalı voltametri (Lineer Scan Voltammetry, LSV) yöntemi ile x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin belirlenmesi..... 58**

4.3 Sürfektan Maddelerin Biyosidal Aktiviteleri ve Korozyon İnhibisyon Etkileri 62

4.3.1 Sürfektanların ***Desulfotomaculum*** **sp. varlığında x65 çeliğinin OCP'i üzerine etkileri..... 63**

4.3.2 Sürfektanların abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkileri 66

4.3.3 Sürfektanların ***Desulfotomaculum*** **sp. varlığında x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi..... 68**

4.3.4 Sürfektanların abiyotik ortamda x65 çeliğinin EIS'i üzerindeki etkileri 71

4.3.5 ***Desulfotomaculum*** **sp. varlığında sürfektan maddelerin x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin LSV yöntemi ile belirlenmesi..... 76**

4.3.6 Sürfektanların abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonu üzerine etkileri 79

4.4 Ağır Metal Tuzlarının Biyosidal Aktiviteleri ve Korozyon İnhibisyon Etkileri 81

4.4.1 Ağır metal tuzlarının ***Desulfotomaculum*** **sp. varlığında x65 çeliğinin OCP'i üzerine etkileri..... 82**

4.4.2 Ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkileri 85

4.4.3 Ağır metal tuzlarının ***Desulfotomaculum*** **sp. varlığında x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi..... 87**

4.4.4 Ağır metal tuzlarının abiyotik ortamda x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkileri 90

4.4.5 Ağır metal tuzlarının ***Desulfotomaculum*** **sp. izolatının varlığında LSV yöntemi ile x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin belirlenmesi 95**

4.4.6 Ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonuna etkileri..... 99

4.5 Sentetik Organik Bileşiklerin Biyosidal Aktiviteleri ve Korozyon İnhibisyon Aktiviteleri 101

4.5.1 Sentetik organik bileşiklerin ***Desulfotomaculum*** **sp. varlığında x65 çeliğinin OCP'i üzerine etkileri..... 102**

4.5.2 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkileri 105

4.5.3 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi 107

4.5.4 Sentetik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin EIS'i üzerindeki etkileri 111

4.5.5 Sentetik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının LSV yöntemi ile x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin belirlenmesi 115

4.5.6 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonuna etkileri 118

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 121

KAYNAKLAR 129

ÖZGEÇMİŞ 137

SİMGELER DİZİNİ

SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SRB	Sülfat İndirgeyen Bakteriler (Sulphate Reducing Bacteria)
OCP	Açık Devre Potansiyeli (Open Circuit Potential)
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri (Linear Scan Voltametry)
Ecorr	Korozyon Potansiyeli
icorr	Korozyon Akımı
Icorr	Korozyon Akım Yoğunluğu
Rs	Çözelti Direnci
Rp	Polarizasyon Direnci
Rct	Yük Transfer Direnci
DTMAB	Dodesiltrimetil amonyum bromür
HDTMAB	Heksadesiltrimetil amonyum bromür
CPCM	Setil piridinyum klorür monohidrat
DBS-Na	Dodesil benzen sülfonik asitin sodyum tuzu
AMP1	2-amino-4-klor-6-metil pirimidine
AMP3	2-amino-4-klor-6-morfolin pirimidin
AMP8	2-amino-4-klor-6-(4-metilpiperazin-1-yl)pirimidin
AMP11	2-amino-4-morfolin-6-metil pirimidin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Biyofilm oluşum basamakları.. 4
Şekil 2.2 Tüberkülde korozyon reaksiyonu 9
Şekil 2.3 MIC testinde kullanılan bir korozyon test hücresi 12
Şekil 3.1 Sürfektan maddelerin moleküler yapıları 38
Şekil 3.2 Tez çalışmasında kullanılan cam korozyon hücreleri ve sterilizasyon 39
Şekil 4.1 63a besi ortamı ve *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarının OCP'ne etkisi 48
Şekil 4.2 63a besi ortamının inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri 49
Şekil 4.3 *Desulfotomaculum sp.* B2-1 izolatının inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri 50
Şekil 4.4 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri 50
Şekil 4.5 x65 çeliğinin Rs değerlerine 63a besiyeri, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarının zamana bağlı etkisi 52
Şekil 4.6 63a besi ortamının x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi 52
Şekil 4.7 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin empedansına etkisi 54
Şekil 4.8 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının x65 çeliğinin empedansına etkisi 56
Şekil 4.9 x65 çeliğinin 63a besi ortamında elde edilen Tafel ektrapolasyon eğrileri 58
Şekil 4.10 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında x65 çeliğinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri 60
Şekil 4.11 x65 çeliğinin *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri 61
Şekil 4.12 Sürfektan maddelerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında, x65 çeliğinin OCP'ne etkisi 64
Şekil 4.13 Sürfektan maddeler ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında elde edilen OCP grafikleri 65
Şekil 4.14 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi 66
Şekil 4.15 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda elde edilen OCP grafikleri 67
Şekil 4.16 Sürfektan maddelerin çözelti direncine etkisi 68
Şekil 4.17 Sürfektan maddelerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında, x65 çeliği EIS grafikleri 71
Şekil 4.18 Sürfektan maddelerin abiyotik ortamda Rs değerlerine etkisi 72
Şekil 4.19 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, elde edilen x65 çeliğine ait EIS grafikleri 75
Şekil 4.20 Sürfektan maddeler (20 mg/L) ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında x65 çeliğinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri 78

Şekil 4.21 Sürfektan maddelerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin Tafel ekstrapolasyon grafiklerine etkisi 80
Şekil 4.22 Ağır metal tuzlarının, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 varlığında, x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi 83
Şekil 4.23 Ağır metal tuzlarının, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında elde edilen OCP grafikleri 84
Şekil 4.24 Ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi..... 85
Şekil 4.25 Ağır metallerin, abiyotik ortamda elde edilen OCP grafikleri 86
Şekil 4.26 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında 63a besi ortamında x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi 87
Şekil 4.27 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında x65 çeliğinin empedans eğrileri üzerine etkileri 90
Şekil 4.28 Ağır metal tuzlarının abiyotik ortamda x65 çeliğinin Rs değerleri..... 91
Şekil 4.29 x65 çeliğinin ağır metal tuzlarının varlığında, 63a besi ortamında, abiyotik koşullarda elde edilen empedans eğrileri 94
Şekil 4.30 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının Tafel ekstrapolasyon grafikleri üzerindeki etkisi 98
Şekil 4.31 Ağır metallerin abiyotik ortamda korozyon etkileri..... 100
Şekil 4.32 Sentetik organik bileşiklerin, *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında, x65 çeliğinin OCP'ne etkisi 103
Şekil 4.33 Sentezlenmiş bileşiklerin OCP üzerindeki etkileri..... 104
Şekil 4.34 Sentetik organik bileşiklerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin OCP'ne etkisi 105
Şekil 4.35 Sentetik organik bileşiklerin, abiyotik ortamda elde edilen OCP grafikleri 106
Şekil 4.36 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi 107
Şekil 4.37 *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında x65 çeliğinin EIS'ine sentez organik bileşiklerin etkisi 110
Şekil 4.38 Abiyotik ortamda sentetik organik bileşiklerin x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi 111
Şekil 4.39 x65 çeliğinin sentetik organik bileşiklerin (25 mg/L) varlığında, 63a besi ortamında elde edilen empedans eğrileri 114
Şekil 4.40 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri üzerindeki etkileri..... 117
Şekil 4.41 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğini korozyonuna etkileri..... 119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 x65 çeliğinin metal analiz sonuçları 47
Çizelge 4.2 63a besiyerinin x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi 53
Çizelge 4.3 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi 55
Çizelge 4.4 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının direnç ve yük değerleri 56
Çizelge 4.5 63a besiyerinin x65 çeliğinin *Ecorr*, *icorr*, K. oranlarına etkisi 59
Çizelge 4.6 *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-1 izolatının x65 çeliğinin *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranlarına etkisi 60
Çizelge 4.7 *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-2 izolatının x65 çeliğinin mikrobiyal korozyonunda *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranlarına etkisi 61
Çizelge 4.8 Sürfektan maddelerin biyosidal etki konsantrasyonları 62
Çizelge 4.9 Sürfektan maddelerin *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının bulunduğu ortamda x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkileri 69
Çizelge 4.10 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkileri 73
Çizelge 4.11 Sürfektanların *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının varlığında x65 çeliğinin *Ecorr, Icorr*, K.oranı üzerindeki etkileri 76
Çizelge 4.12 x65 çeliğinin sürfektan maddelerin (20 mg/L) bulunduğu 63a besi ortamında *Ecorr*, *Icorr*, K.oranı değerlerine etkileri 79
Çizelge 4.13 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. izolatları üzerindeki etkin biyosidal konsantrasyonları 82
Çizelge 4.14 Ağır metallerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi 88
Çizelge 4.15 Ağır metallerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi 92
Çizelge 4.16 Ağır metallerin *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin *Ecorr*, *icorr*, korozyon oranına etkisi ve inhibisyon etkinlikleri 95
Çizelge 4.17 Ağır metallerin abiyotik ortamda *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranı üzerindeki etkileri 99
Çizelge 4.18 Sentezlenmiş organik bileşiklerin etkin konsantrasyonları 102
Çizelge 4.19 Sentetik organik bileşiklerin, *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi 108
Çizelge 4.20 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi 112
Çizelge 4.21 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının varlığında x65 çeliğinin *Ecorr, Icorr*, K.oranı üzerindeki etkileri 115
Çizelge 4.22 Sentetik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin *Ecorr*, *Icorr* korozyon oranına etkisi 118
Çizelge 5.1 Tez çalışmasında kullanılan biyositler ve korozyon inhibisyon oranları 126

1. GİRİŞ

Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB), kesin anaerobik koşullarda yaşayan ve dissimilatif olarak sülfatı indirgeyerek sülfür oluşturan mikroorganizma grubudur. SRB'nin metabolik aktivitesi sonucu oluşan H_2S yüksek oranda korozif aktivite göstermektedir. SRB bu nedenle mikrobiyal korozyonda önemli yer tutmaktadır.

Korozyon metalik materyalin çevresel etkiler nedeniyle bozunması olarak tanımlanmaktadır. Mikroorganizmalar tarafından arttırılan korozyona ise mikrobiyal olarak uyarılan korozyon (Microbiologically Influenced (Induced) Corrosion, MIC) veya biyokorozyon adı verilmektedir. Korozyon, üründe bozulmalara, boru hattı ve filtrelerde tıkanıklığa ve metal donanımda bozulmalara neden olmakta ve özellikle denizcilik, petrol, kâğıt endüstrilerinde önemli bir problem olarak görülmektedir. Neden olduğu bu gibi sorunlardan ötürü korozyon ciddi ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Tüm korozyon problemlerinin yaklaşık %20'si mikroorganizmalar nedeniyle oluşmakta, bu problemlerin yaklaşık yarısından ise SRB'nin sorumlu olduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (İçgen ve Harrison 2006, Wan *vd.* 2010).

SRB korozyon kabukları altında oluşan anaerobik nişlerde gelişmekte ve bu bölgelerde ürettiği hidrojen sülfür ile biyokorozyona neden olmaktadır. SRB nedeniyle oluşan korozyon yaklaşık yüz yıldan beri bilimsel araştırmaların konusu olmaktadır, ancak korozyon mekanizması halen tam olarak anlaşılamamıştır. Ekolojik ve ekonomik öneminden dolayı SRB ve korozyon ilişkisinin araştırılması önem kazanmaktadır. (Sarıoğlu *vd.* 1997, Çetin *vd.* 2007, Liu *vd.* 2007, Little *vd.* 2008, El-Shamy *vd.* 2009, Videla ve Herrera 2009, Wan *vd.* 2010).

MIC kontrolünde ve korunmada genellikle fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Biyositlerin inhibitör olarak kullanımı MIC kontrolünde etkili bir yöntemdir (Chang *vd.* 2008, Raman *vd.* 2008, Videla ve Herrera 2009).

Biyositler mikroorganizmaların gelişmesini yavaşlatan veya durduran, inorganik ve organik maddeler ya da madde karışımlarıdır. İmidazolinler, kuaterner amonyum bileşikleri, sürfektanlar, diaminler, primer aminler, ağır metal tuzları, izotiyoazolonlar, triazol türevleri SRB gelişimini ve biyokorozyonu önlemek için kullanılan bileşikler arasındadır (Videla 2002, Chen *vd.* 2007, Muthukumar *vd.* 2007).

Gerçekleştirilen tez çalışmasında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuarından alınan *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-1 ve B2-2 izolatlarının x65 çeliğinin biyokorozyonu üzerindeki etkisi ve bu izolatlar üzerinde etkili olabilecek üç grup biyosidal bileşiğin korozyon inhibisyon aktivitesi araştırılmıştır. Bu amaçla sürfektanlar, ağır metal tuzları ve sentetik organik bileşik gruplarına ait 12 adet maddenin biyosidal aktivitesi ve korozyon inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Biyosidal aktivitenin belirlenmesi amacıyla, belirli konsantrasyonda biyosit madde eklenmiş besi ortamında *Desulfotomaculum* cinsine ait karakteristik demir çökelekleri oluşumu takip edilmiştir. Korozyon inhibisyon aktivitelerinin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (Open Circuit Potential, OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), doğrusal taramalı voltametri (Linear Scan Voltametry, LSV) elektrokimyasal teknikleri ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılmıştır. *Desulfotomaculum* cinsine ait hücre sayısının belirlenmesi amacıyla da Petroff-Hausser lamı ile mikroskobik sayımlar yapılmıştır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında *Desulfotomaculum* cinsine karşı düşük konsantrasyonda biyosidal aktivite gösterecek ve aynı zamanda x65 çeliğinde *Desulfotomaculum* cinsi nedeniyle oluşan biyokorozyonu yüksek oranda inhibe edebilecek bileşiklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

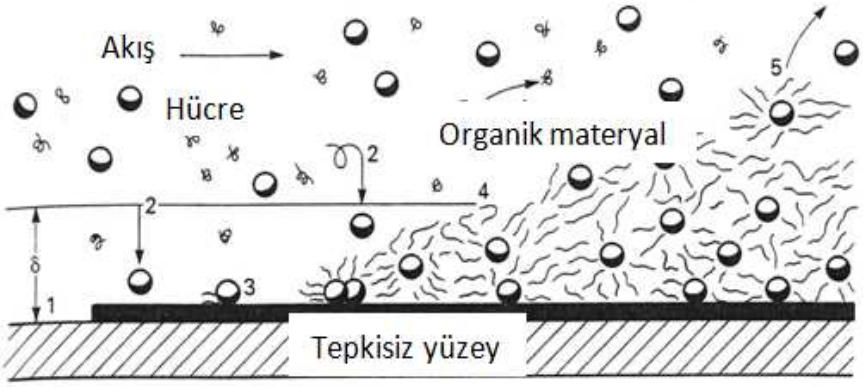
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Mikrobiyal Temeller

2.1.1. Biyofilm oluşumu

Biyofilm, sucul ortamda bulunan bakteriler, algler ve diğer mikroorganizmaların bir ortamda yığılmalarıyla oluşmaktadır. Birçok bakteri türü, algler, funguslar gibi mikroorganizma grupları biyofilm oluşturmaktadır. Bir biyofilm oluşumu dört aşamada gerçekleşmektedir:

- Şartlandırma: Organik maddelerin kimyasal adsorpsiyonu gerçekleşir, ancak bu noktada organizmalar direkt olarak tutunmamaktadır.
- Öncü bakteriyel türlerin adsorpsiyonu: Bakteriler birkaç saatte organik madde ile kaplanmış yüzeye tutunmaktadır.
- Diğer mikroorganizmaların kolonizasyonu: Öncü türlerin tutunup koloni oluşturmasından sonraki birkaç gün içinde diğer bakteriler ve fungus türleri tutunup koloni oluşturmaya başlamaktadır.
- Birikme: Partiküller, ölü hücreler, korozyonla oluşan ürünler ve ağır metal şelatları yüzeyde birikir (Borenstein 1994).



Şekil 2.1 Biyofilm oluşum basamakları (Borenstein 1994)
(1) yüzeye küçük organik materyallerin tutunması ile başlamaktadır, (2) bu tabakaya mikrobiyal hücreler tutunmaktadır, (3) hücreler ekzopolimerik uzantılar oluşturmaktadır, (4) kaplama oluşumu, (5) borudaki akış bazı yerlerde hücrelerin ve organik materyalin kopmasına neden olmaktadır.

Biyofilm oluşumu organik maddenin yüzeye tutunması ile başlamaktadır. Organik maddelerin tutunması sıvı ortamda bulunan mikroorganizmaların tutunmasını kolaylaştırır ve burada mikrobiyal gelişim gerçekleşir. Mikrobiyal gelişim ile oluşan eksopolimerik maddeler (EPS), mikrobiyal kolonilerin tüm yüzeyi kaplamasına neden olmaktadır. Yüzey mikroorganizma ile kaplandıktan sonra ise biyofouling, biyokorozyon ya da biyodeteriyorasyon gibi sorunlarla karşılaşılmaktadır (Borenstein 1994).

2.1.2. Sülfat indirgeyen bakteriler

Elektron vericisi olarak organik bileşikleri ya da hidrojeni kullanan delta Proteobacteria'nın büyük bir grubu oksijensiz koşullar altında elektron alıcısı olarak sülfat veya kükürdü kullanarak, kükürt ve sülfatın indirgenme ürünü olan hidrojen sülfür üreten bakteriyel gruptur. Dissimilatif sülfat indirgeyiciler olarak bilinen bu grubun kırktan fazla cinsi bilinmektedir. SRB' ye ait örnek cinsler ve bazı özellikleri aşağıda belirtilmiştir (Madigan 2007).

Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB), mikrobiyal bozunma sonucu oksijensiz hale gelmiş sucul veya karasal ortamda bulunurlar, zorunlu anaerob oldukları için kültürleri

yapılırken kesinlikle oksijensiz koşullar sağlanmalıdır SRB'ye ait örnek cinsler aşağıda belirtilmiştir (Madigan 2007).

1.Grup: Sülfat Redükte Edenler, asetat okside etmeyenler:

Desulfovibrio: Polar kamçılı, gram (-), sporsuz, termofilik kıvrık basiller
Desulfomicrobium: Sporsuz, gram (-), hareketli basiller
Desulfotomaculum: Sporlu, peritrik ya da polar kamçılı, asetatı okside edebilen, Gram (-) düz veya kıvrık basiller

II. Grup: Sülfat Redükte Edenler, asetat okside edenler

Desulfobacter: sporsuz basiller
Desulfobacterium: gaz kürecikleri de içerebilen basiller
Desulfococcus: hareketsiz, gram (-) sporsuz, koklar (Madigan 2007).

Desulfovibrio ve *Desulfotomaculum'un* bazı türleri elektron vericisi olarak hidrojeni ve elektron alıcısı olarak sülfatı ve tek karbon kaynağı olarak karbondioksiti kullanırlar ve kemolitotrofik ve ototrofik üreme özellikleriyle önem kazanmaktadır. Hidrokarbonları ve hatta ham petrolü bile elektron vericisi olarak kullanabilmektedir. Bu cinslerin zenginleştirilmesi için ferrus demir eklenmiş, laktat sülfat besiyeri kullanılarak, oksijensiz ortamlarda inkübe edilmelidir. SRB ürediğinde sülfatın indirgenmesiyle oluşan sülfür ortamdaki ferrus demir ile birleşerek siyah renkli, çözünmeyen ferrus sülfür oluşturmaktadır. Besiyerinin siyaha dönüşmesi bir miktar üreme olduğunu göstermektedir (Dolla *vd.* 2006, Madigan 2007).

SRB dissimilatif sülfat indirgenmesini gerçekleştiren, enerji elde etmek için sülfatı indirgerken çok yüksek oranda toksik ve korozif aktiviteye sahip H_2S gazını açığa çıkaran mikroorganizma grubudur. Hidrojen, format, laktat, pirüvat ve birçok diğer organik bileşik sülfat indirgenmesi için elektron vericisi olabilir. H_2S artışı direkt olarak SRB'nin gelişmesiyle ilişkilendirilir (Madigan 2007).

Yüksek bitkiler, algler, mantarlar ve birçok prokaryotu da içeren çok sayıda mikroorganizma sülfatı kükürt kaynağı olarak kullanmaktadır. Ancak, enerji üretim süreçlerinde elektron alıcısı olarak sülfatı kullananlar SRB ile sınırlıdır. Asimilatif sülfat indirgenmesiyle elde edilen hidrojen sülfür direkt olarak amino asit sentezine katılırken, dissimilatif sülfat indirgenmesinde H_2S dışarı verilir. SRB'nin en çok kullandığı elektron vericiler ise hidrojen, laktat ve pirüvattır (Madigan 2007).

SRB, gelişmek için kesin anaerobik koşullara ihtiyaç duyan, redoks potansiyeli -200 mV'un altında olan heterotrofik mikroorganizmalardır. *Desulfovibrio* cinsleri tarafından en hızlı enerjiye dönüştürülen enerji kaynakları laktik asit gibi organik asitler ya da etanol gibi alkollerdir. Karbon disimilasyonu temel yollarla aynıdır ve CO_2 veya ara bileşiklere dönüştürülür (Cabrera *vd.* 2006).

SRB, ekstrem koşullara adapte olduğu için çok farklı ortamlarda bulunabilen, dissimilatif olarak sülfattan H_2S üreten, anaerobik mikroorganizma grubudur. Oksijen yerine sülfatın son elektron alıcısı olduğu ve sülfat indirgenmesinin gerçekleştiği solunum aktivitesi ile karakterize edilmektedir. Sülfür ya da bisülfür ve hidrojen sülfür gibi metabolik ürünleri korozif aktivitesi bilinen bileşiklerdir ve dissimilatif sülfat indirgenmesi sonucu oluşurlar. Anaerobik nişler, toprak sedimentleri, petrol alanları ve atık arıtım tesislerinde gelişebilir. SRB demirli ortamlarda sülfatı sülfüre indirgedikleri için oluşan korozyonu arttırdıkları, hidrojeni hidrojen sülfüre dönüştürdükleri ve bunun sonucunda ferrus sülfür oluşturdukları için istenmeyen bakteri grubudur (Santana Rodriguez *vd.* 2006, Seth ve Edyvean 2006, Gonzalez-Rodriguez *vd.* 2008).

Biyofilmin gelişimi, organik ve inorganik moleküllerin mikrobiyal hücreleri EPS ile geri dönüşsüz olarak yüzeye bağlaması ile oluşur ve glikokaliks ya da slim adını alır. Biyofilm oluşumunda bakteriyel hücreler substrat yüzeyine bağlanır ve agregatlar oluşturur. Bu yüzey agregatları basit ve düzensiz değildirler ve biyokimyasal özellikleri ile ayrılırlar. Metal yüzeyinde oluşan biyofilm korozyonun artışına neden olur. (Beech 2004, Liu *vd.* 2004, Tang *vd.* 2009).

SRB genellikle anaerobik koşullara ihtiyaç duyduğu için korozyon kabuğunun altında gelişir. Aerobik bakteriler lokal nişler oluşturur ve SRB burada kolonize olarak korozyonu arttırır Bununla beraber anaerobik koşullar diğer anaerobik bakterilerin oluşturduğu anoksik ceplerde korozyon tabakasının üstünde gelişebilir. Kolonizasyon başladıktan sonra indirgenme koşullarına bağlı olarak bakteriyel gelişme artar (Seth ve Edyvean 2006, Tang *vd.* 2009).

SRB'ler deniz çevrelerinde mutlaka bulunurlar ve sülfatı elektron alıcısı olarak kullanırlar, sonuçta da sülfür üretirler. Sülfat indirgenmesi sonucunda çevreye salınan hidrojen sülfür miktarında artış olmaktadır. H_2S konsantrasyonu çok arttığında SRB hücrelerinin membranlarına tutunabilir ve metabolik aktiveyi engelleyebilmektedir. Yüksek oranda H_2S üreten SRB sadece ekolojik yönden değil aynı zamanda ekonomik olarak da önem taşımaktadır, bu özellikle yüksek oranda deniz suyu kullanılan petrol endüstrilerinde görülen bir problemdir. H_2S'in çok fazla bulunması petrol ve gazın asitlenmesine, teknik yapıda korozyona ve tıkanmalara neden olur. EPS üretimi ile metal yüzeyinde SRB kolonizasyonu ve biyofilm oluşumuna neden olur. SRB ile ilişkili aktiviteler oldukça korozif, reaktif ve toksik olan sülfür ile ilgili metabolik ürünler ile problemlerdir. Bununla bağlantılı olarak SRB çeliğin korozyonuna neden olur ve bu durum ciddi çevresel problemlere ve ekonomik kayıplara neden olur. Bu nedenle, ekolojik ve ekonomik öneminden dolayı SRB son yılların popüler araştırma konularındandır (İçgen ve Harrison 2006, Martins *vd.* 2009, Wan *vd.* 2010).

SRB, anoksik habitatlarda biyolojik sülfürün en önemli kaynağıdır. Diğer taraftan farklı SRB türleri ile kompleks biyokorozyon mekanizmaları gözlenmektedir, bununla beraber SRB aktivitesini inhibe etmek biyokorozyon kontrolünde en etkili yol olmaktadır. SRB'nin doğal ortam ya da yapılarda bulunması dünya çapında endüstriyel problemlere neden olmaktadır. Asıl olarak ise petrol, faz, denizcilik endüstrileri bu problemden etkilenmektedir. Petrollü çevresel koşullarda birçok bakteri grubu izole edilmiştir, fakat en zararlı grup olan SRB en çok çalışılan bakteri grubudur. Bu mikroorganizmalar biyofilmde geniş bir bakteriyel komunite içinde bulunurlar ve sinerjistik etki ile elektrokimyasal süreci etkiler. Petrol, gaz ve gemicilik endüstrilerinde SRB aktivitesi ciddi ve yüksek oranda korozyon sorunlarına neden olur. SRB'nin aktivitesi genellikle

metal ekipmanda pit korozyona neden olur (Chang *vd.* 2008, Gonzalez-Rodriguez *vd.* 2008, Raman *vd.* 2008, Tang *vd.* 2009).

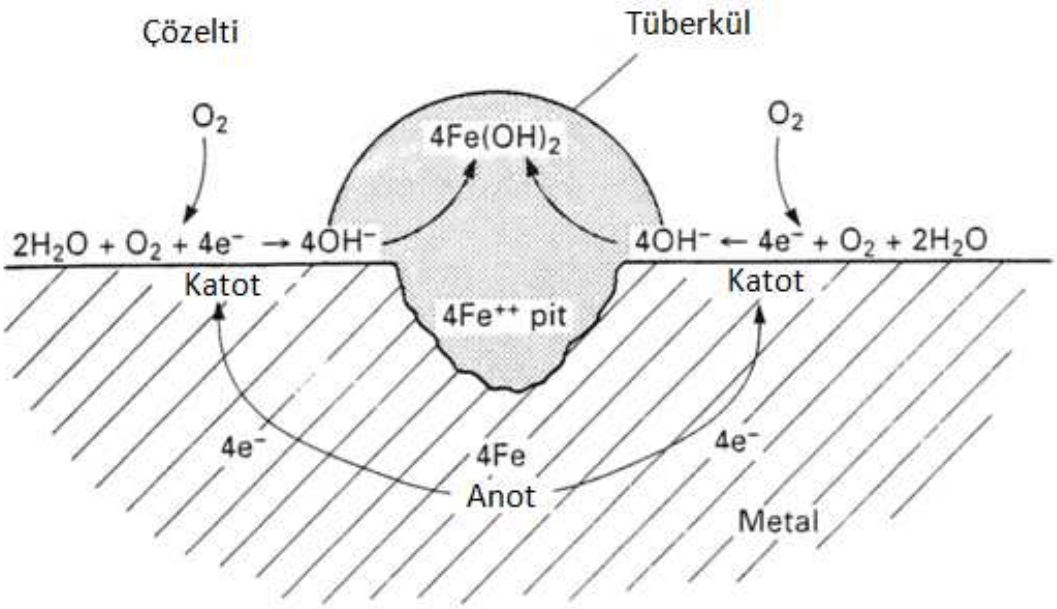
SRB genellikle anaerobik mikroorganizmalar olarak tanımlanır, fakat son zamanlarda yapılan araştırmalarda 1.5 mM'a kadar oksijeni tolere edebildikleri gösterilmiştir. Oksijen basıncında SRB korunma amacıyla bazı enzimler üretilmektedir. Bazı SRB'ler süperoksit dismutaz ve katalaz enzimlerinin toksik dioksijen türevlerini hidrojen peroksit ve süperoksite indirgemek için ihtiyaç duymakta ve üretmektedir. SRB'nin oksit sistemlerde yaşamasını sağlayan bir diğer önemli nokta sitokrom bd oksidaz ve sitokrom c oksidazın terminal redüktazları olması ve bu enzimlerle oksijeni tüketebilmeleridir. Buna ilaveten bazı SRB türleri deniz ortamlarında doğal aerobik mikrobiyal komunitelerde bulunabilmektedir (Mogensen *vd.* 2005, Santana, 2008, Wan *vd.* 2010).

2.2. Korozyon

Amerikan Ulusal Korozyon Mühendisleri Birliği (NACE) korozyonu materyalin özelliklerinin veya çevre ile kurduğu ilişkiler sonucunda bozunması olarak tanımlamaktadır. Sulu bir ortamda korozyonun gerçekleşmesi için dört temel elemana ihtiyaç vardır:

- Anot
- Katot
- Elektrolit
- Akım yolu veya devresi

Aşınan metal (veya alan) anot, aşınmayan metal (veya anottan başka bir alan) katot, metallerin ilişkide olduğu, içinde bulunduğu ve iki elektrot arasında elektron akışını sağlayan sulu ortam ise elektrolittir (Borenstein 1994).



Şekil 2.2 Tüberkülde korozyon reaksiyonu (Borenstein 1994)

Elektrolitleri içeren bir suya çeliğin konulması ile korozyon reaksiyonu başlamaktadır. Elektrolitler akımın anottan katoda doğru akışına neden olmaktadır. Sulu ortama bırakılan bir çelikte şu reaksiyonlar gerçekleşir:

Anotta gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu: $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$

Katotta gerçekleşen redüksiyon reaksiyonu: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Yukarıdaki bu reaksiyonlar aynı anda gerçekleşmekte ve tersinir reaksiyonlardır. Sulu ortamda demir iyonları ferrus hidroksitleri oluşturur ve bu ferrus hidroksitler katotta korozyon ürünleri olarak birikirler:

$Fe^{+2} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$ (Borenstein 1994)

Isı sistemleri ve bunlarla bağlantılı soğutma suyu borularında bozunma ve korozyon iki önemli problemdir. Borularda akış hattı tıkanıklığı, boru delinmeleri, sistem

komponentlerinde genel korozyon problemleri bu sorunlar arasında sayılabilir. Mikroorganizmalar, metal ve çözelti ara yüzündeki kimyasal yapıyı değiştirerek korozyonu etkiler. Petrol endüstrilerinde mikrobiyal aktivite, yakıt kontaminasyonu, bulanıklık, filtrelerin tıkanması, tankların korozyonu ve depolanan ürünün bozunması gibi problemlere neden olur (Ramesh *vd.* 2004, Rajasekar *vd.* 2005, Muthukumar *vd.* 2006).

2.2.1. Potansiyometri

Elektrokimya, elektrik akım geçişiyle birlikte oluşan kimyasal reaksiyonları inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal reaksiyon, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarında elektronların transferini göstermektedir. Korozyonun elektrokimyasal doğasından dolayı, korozyon süreçleri elektrokimyasal tekniklerle açıklanmaktadır (Borenstein 1994).

Elektrokimyada kullanılan temel tanımlar:

Kimyasal reaksiyon: Yük aktarımını içermeyen reaksiyon

Elektrokimyasal Reaksiyon: Yük aktarımını içeren reaksiyon

Elektrot: Elektrolit ile temas eden metal

Elektrolit: İyon hareketleriyle elektrik akımını ileten ortam

Anot: Metalden ortama elektron verilen elektrot ve korozyonun gerçekleştiği metal bölgesi, oksidasyon veya yükseltgenme gerçekleşmektedir.

Katot: Ortamdan metale elektron taşınmasının olduğu elektrot, redüksiyon veya indirgenme gerçekleşmektedir.

Polarizasyon: Akım akışından dolayı potansiyel değişim olması

Potansiyel: Aynı devredeki referans noktaya karşılık gelen göreceli voltaj

Açık Devre Potansiyeli (Open Circuit Potential, OCP): Devreden akım geçmezken, elektrodun referans elektroda karşı ölçülen potansiyel değeri

Akım: Elektronların akışı. Bir amper (A) bir saniyede bir kulon yükün akış oranını vermektedir.

Icorr: Serbest korozyon potansiyelindeki akım yoğunluğu

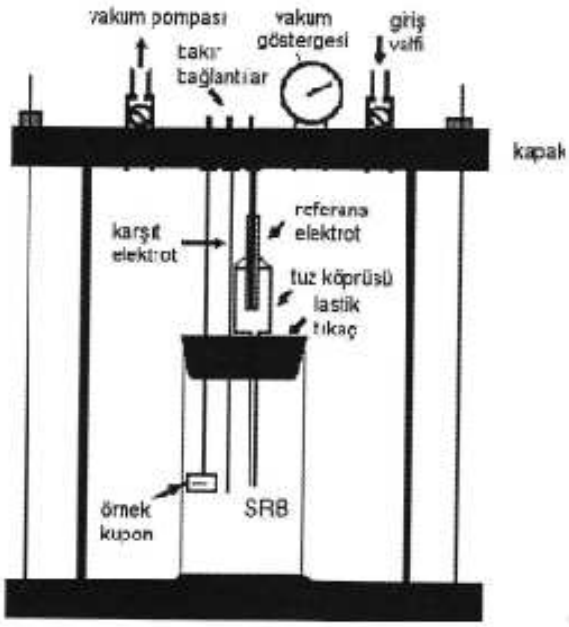
Tafel Eşitliği: Tafel'in 1905'deki çalışmasına dayanan, akımın, tek elektrot reaksiyonunu metal potansiyeline oranına eşit olduğunu gösteren eşitlik

$$E = a + b \log I$$

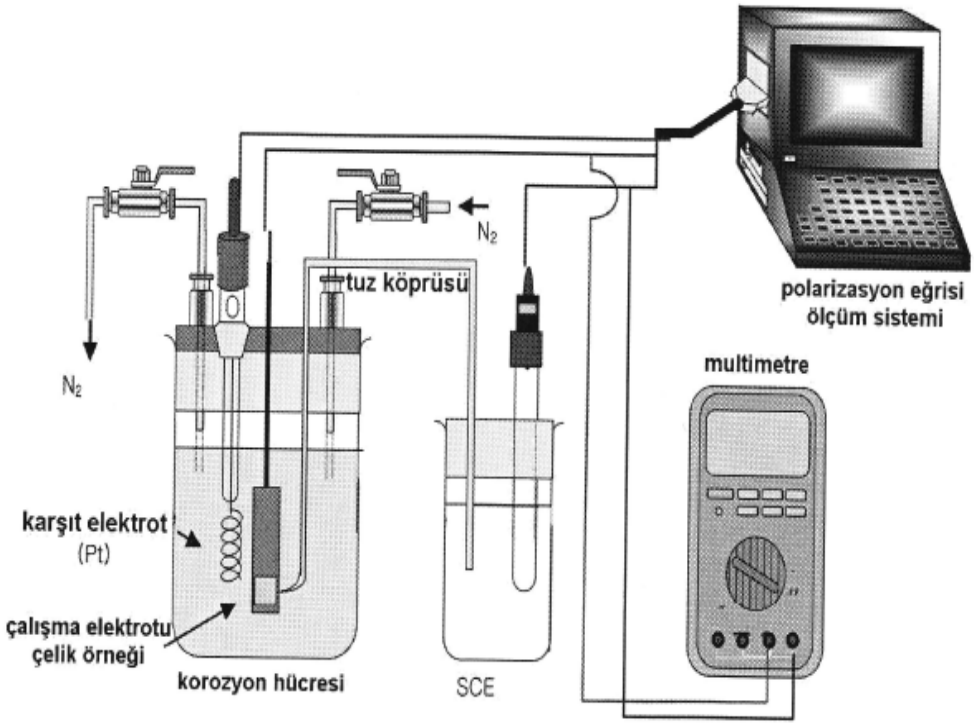
Direnç: Materyalde akıma karşıt gelen olgu. Direnç materyale bağlı bir özelliktir ve birimi ohmdur (Borenstein 1994).

Korozyonun belirlenmesi için kullanılan elektrokimyasal teknikler:

Korozyon, metalin yükseltgendiği ve çözünerek iyonlar halinde anodik bölgede çevreye salındığı elektrokimyasal bir işlemdir. Metal yükseltgenmesiyle açığa çıkan elektronlar metal yüzeyinde hareket ederek katodik bölgedeki indirgenmeye neden olurlar (Hurst 2002). Bakteriler korozyonun elektrokimyasal mekanizmasını oluşturan katodik ve anodik reaksiyonların hızını etkileyerek korozyonu arttırırlar. Bu reaksiyonların elektrokimyasal reaksiyonlar olması sebebiyle bunları ölçmek için elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Genellikle uygulanan elektrokimyasal testler bakteriyel korozyon için uygun olmayabilmektedir. Steril koşulların sağlanamaması bakteriyel korozyonun belirlenmesinde ciddi problemlere neden olmaktadır. Buna karşılık mikroorganizma gelişimine uygun ve steril koşullar sağlanarak da başarılı ölçümler alınabilmektedir. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de Antony *vd.* (2001) ve Moon *vd.* (2007) tarafından kullanılan düzenekler görülmektedir.



Şekil 2.3 MIC testinde kullanılan bir korozyon test hücresi (Antony *vd.* 2007)



Şekil 2.4 MIC testinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi (Moon *vd.* 2007)

Korozyon potansiyeli

Korozyon potansiyeli korozif bir ortama daldırılmış bir metal ile uygun bir referans elektrot arasındaki potansiyel farkını belirleyerek ölçülebilir (Brasunas 1984, Skoog 1998).

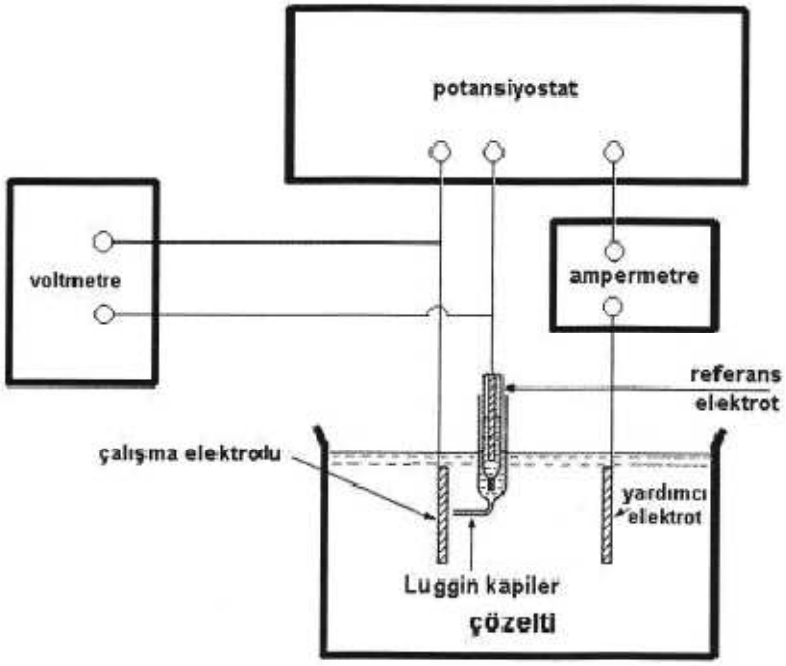
Referans elektrot çözeltide sabit ve tekrarlanabilir potansiyel verecek ve kendisi polarize olmayacak şekilde seçilir. En çok kullanılan referans elektrot doygun kalomel elektrottur. Bu elektrot civa klorür pastasıyla çevrilmiş civa ve klorür çözeltisinde civa içerir. Potansiyel, klorür iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. Bu bakımdan doygun potasyum klorür çözeltisi kullanılır, çünkü test çözeltisi ile hücredeki referans elektrot içindeki çözelti arasında potansiyel atlamaları en aza indirir. Test çözeltisi ile kalomel elektrodun içindeki doygun potasyum klorür arasındaki temas gözenekli seramik bir tıkaç aracılığıyla olur. Bu tıkaç iki çözeltinin karışmasını en aza indirir. Hücredeki potansiyel farkı metalin test çözeltisinde doygun kalomel elektroda karşı potansiyelini verir (Skoog 1998, Üneri 2000)

Korozyona uğrayan metallerin potansiyelini ölçmekte kullanılan bir başka referans elektrot ise gümüş/ gümüş klorür elektrodudur. Klorür çözeltisi içinde gümüş klorürle kaplanmış gümüş bir telden oluşur. Bu elektrot genellikle deniz suyunda kullanılır. Metallerin topraktaki potansiyellerini ölçmek için bakır/bakır sülfat elektrotları da referans olarak kullanılmaktadır. Bu elektrot doygun bakır sülfat çözeltisi içinde bakır çubuktan oluşur (Brasunas 1984, Skoog 1998).

Çözeltide direnç nedeniyle oluşan herhangi bir potansiyel düşüşünün etkisini ölçülen potansiyelde azaltmak için referans elektrodu ucu Luggin adı verilen ince bir delikle sonlanan bir kapiler ile çözeltiyle temas eder. Bu delik akım geçişini engellemeyecek biçimde çalışma elektroduna elektrot çapının iki katı kadar bir uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilir (Skoog 1998).

Çalışma elektrodunun potansiyel akım ilişkisi üç yolla belirlenebilir. Galvano statik yöntemde, çalışma elektrodu ile platin yardımcı elektrot arasında bağlanan sürekli akım güç kaynağından sabit akım sağlanır. Yardımcı (karşıt) elektrot, akımı devrede taşımak için kullanılan platin, titanyum gibi iletken malzemelerden yapılan elektrottur. Çalışma elektrodunda akım geçmesi sonucu oluşan potansiyel değişimi referans elektroda karşı ölçülür. Kulostatik yöntemde bilinen miktarda küçük bir akım denge durumundaki çalışma elektroduna verilir. Aşırı potansiyelin azalma eğrisi analiz için kaydedilir (Skoog 1998, Yongtao *vd.* 2004).

Potansiyostatik yöntemde çalışma elektrodunun potansiyeli potansiyostat ile sabit bir değerde kontrol edilir (Şekil 2.5). Bu alet uygun akımı çalışma elektroduna geçirmek için geri besleme devresini kullanır. Potansiyostatik polarizasyon yöntemi, pasifleştirici filmlerin oluşumu ve parçalanması sırasındaki metal davranışının daha yakından izlenebilmesi bakımından diğer yöntemlerdem daha avantajlıdır. Bu davranış öncelikle metalin potansiyeline bağlıdır ve sabit potansiyelde akımda büyük değişiklikler olabilir (Üneri 2000).



Şekil 2.5 Çözeltideki bir metalin potansiyostat kullanılarak polarizasyon eğrisinin belirlenmesi için kullanılan düzenek (http://www.npl.co.uk/lmm/docs/the electrochemistry of corrosion with figures.pdf. 2010)

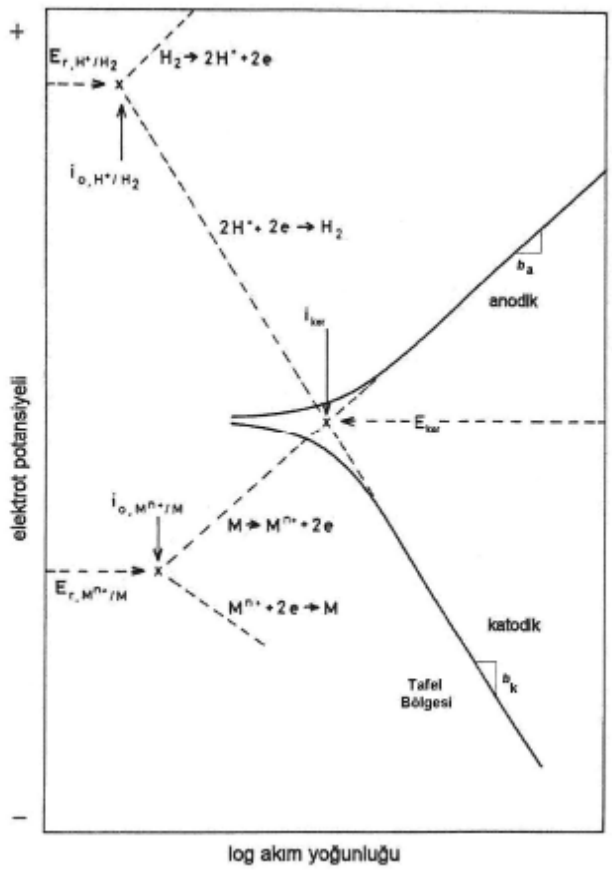
Korozyona uğrayan metallerin polarizasyon davranışı

Bir metal elektrot dengede ise anodik ve katodik akımlar (i_a, i_k) birbirine eşittir ve net reaksiyon görülmez. Yani yükseltgenme hızı ve indirgenme hızı eşittir. Bu eşitlik dışarıdan bir güç uygulanarak bozulduğunda, metal yüzeyi polarize olur (Schweitzer 1996).

Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Bu yöntemde, korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik yönde ölçüm alınarak yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri deneysel olarak belirlenir (Riggs ve Locke 1981, Üneri 2000). Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin doğrusal kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon akımı (*Icorr*) ve korozyon potansiyeli (*Ecorr*) belirlenebilir (Şekil 2.6).

Bu yöntem yalnız katodik veya yalnız anodik dal için de uygulanabilir. Polarizasyon eğrisinin gözlenen Tafel bölgesinde korozyon potansiyeliyle ekstrapolasyon hesabı yapıldığında, korozyon akım yoğunluğu *Icorr* değeri belirlenir. Sadece *Ecorr*'un belirlenmesi korozyon hızı hakkında fazla bilgi vermemektedir. *Ecorr* değişimi sistemde mikrobiyolojik değişiklikler olduğunu göstermektedir. Asit metaboliklerin artışı anodik reaksiyon hızını ve *Ecorr* ve *Icorr*'u arttırır (Mansfeld ve Little 1991, Mansfeld *vd.* 1995, Hurst 2002).



Şekil 2.6 Asidik bir çözeltide korozyona uğrayan bir metal için log akım yoğunluğu ile potansiyel ilişkisini gösteren anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Riggs ve Locke 1981, Üneri 2000)

Lineer polarizasyon (polarizasyon direnci yöntemi)

Korozyona uğrayan metalin potansiyeli, galvanostatik ya da potansiyostatik polarizasyon ile korozyon potansiyelinden (*Ecorr*) farklılaştığında, potansiyel olarak hesaplanan E, başlangıçta akım yoğunluğunun (birim alandan geçen akım) doğrusal fonksiyonu olur. Bu doğrusal ilişki 10 mV'luk bir potansiyel değişiminde geçerli olmaktadır. Doğrusal (lineer) polarizasyon eğrisinin eğimi (AE/A|) ise polarizasyon direnci (Rp) olarak adlandırılır. Polarizasyon direnci korozyon akım yoğunluğu ile ifade edilen korozyon hızıyla ters orantılıdır yani akım yoğunluğu artarken polarizasyon direnci düşer ve korozyon hızı artar. Metalin potansiyelinin korozyon potansiyelinden 10 mV'dan daha büyük bir değişim göstermesi durumunda, polarizasyon eğrisi potansiyel ile akım arasındaki doğrusal ilişkiden sapma gösterir. Bu sapma potansiyelin akım yoğunluğunun logaritmasına doğrusal orantılı olduğu bölgeye kadar devam eder (Stern ve Geary 1957).

Alternatif akım empedans ölçümü

Bu yöntemde metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresinden yararlanılarak polarizasyon direnci belirlenmektedir (Erbil 1987).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) direk akım polarizasyon ölçümlerinde frekansla birlikte ölçüm yapma esasına dayanmaktadır. Korozyona uğrayan elektroda küçük, değişken, sinüzoidal, doğrusala yakın aralıkta kontrollü potansiyel sinyalleri yollanır. Bunların elektrot yüzeyindeki bakteri aktivitesine etkisi olmadığı düşünülmektedir. Akımın tepkisi, girdi potansiyeli sinyal frekansının bir fonksiyonu olarak, girdi potansiyelinin gerisinde kalır. Bu gecikme girdi potansiyeli ve akım tepkisi arasındaki faz açısıyla ifade edilebilir (Hurst 2002).

$$Z = R_ç + \frac{R_p}{1+(J.W.C.R_p)} \quad \text{ya da} \quad Z = R_ç + \frac{R_p}{1+(W.C.R_p)^2} - \frac{J.W.C.R_p^2}{1+(W.C.R_p)^2} = Z' + Z''$$

Burada Rç: çözelti direnci, Rp: polarizasyon direnci, Cdl: çift tabaka kapasitesidir. W: alternatif akım frekansı (2Hf), C: kapasite, J: ^t= Z': gerçek empedans, Z": sanal empedans'tır. Bu değerlerden yararlanarak Rp değeri bulunur. Rp değeri Stern-Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı hesaplanır.

Elektrokimyasal gürültü ölçümleri

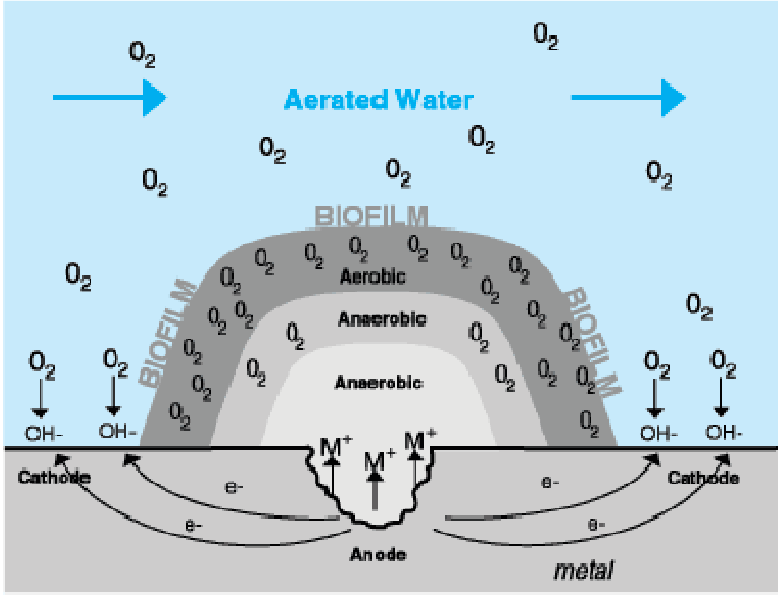
Bu yöntem tek bir elektrotta korozyon potansiyel değişkenliğinin frekans ve büyüklüğünü ve iki eş elektrotta dirençsiz akım değişkenliğini ölçer. Bu yöntemde yapay olarak akım veya potansiyel sapması uygulanmadığı için mikroorganizma gelişimi etkilenmemektedir. Arka plan dışındaki periyodik potansiyel ve akım gürültüleri biyofilm ve pasif film kırılması ve tekrar pasivasyon ile ilişkilidir (Mansfeld ve Little 1991, Mansfeld *vd.* 1995,Hurst 2002).

2.2.2. Biyokorozyon

Biyokorozyon, mikroorganizmalar tarafından başlatılan ya da hızlandırılan korozyon reaksiyonudur, mikrobiyal yolla metalin bozunması reaksiyonlarını içermektedir. Biyokorozyon, aynı zamanda Mikrobiyal olarak uyarılan korozyon (Microbiologically induced/influenced corrosion, MIC), mikrobiyal korozyon ya da biyolojik korozyon olarakta bilinmektedir (Şekil 2.6) (Borenstein 1994, Beech ve Sunner 2004, Darbi *vd.* 2005, Videla ve Herrera 2005, Mansfeld 2007).

Mikroorganizmaların metabolik süreçleri çevrelerindeki habitatı etkilemektedir. Bu süreç metaller üzerinde yüzeyin heterojen bir hale gelmesiyle, korozyon olarak

izlenmektedir. Yüzeyde oluşan değişimler, metal yüzeyinde koruyucu tabakanın kırılması, lokal asit alanların oluşması, korozif atıkların oluşması, anodik ve katodik reaksiyonların artması olarak sınıflandırılabilmektedir (Borenstein 1994).



Şekil 2.7 Biyofilm ve biyokorozyon oluşumu
(http://www.edstrom.com/ImageLib/r_update_biofilmfig12.gif 2010)

Hidrokarbonlar metalin üstünde sudan ayrı bir tabaka oluşturur ve bu hidrokarbonları parçalayan mikroorganizmaların ara yüzeyde kolayca degradasyon yapmasını sağlar. Bu nedenle degradasyon ve korozyon yapan mikroorganizmalar petrol boru hatlarında önemli role sahiptir. Biyofilm oluşumu biyolojik bozunmaya, ısı transfer kayıplarına, ürün kalitesinde bozunmaya ve biyokorozyona neden olur. Heterojen bakteriler ve ekstrasellülerik polimerik yapılar (EPS) biyofilm oluşturur ve pH gradienti, çözünmüş oksijen ve klorür iyon değişimi gibi olaylarla lokal korozyona neden olur. Biyofilmler patojen mikroorganizmaların gelişmesi için besince zengin habitatlar oluşturur ve mikroorganizmaları biyosit etkisinden korur ve güçlü floklaşmaya neden olurlar. Yukarıda anlatılmış olan nedenlerle biyofilmler endüstride önemli role sahiptir. Mikrobiyal olarak uyarılan korozyon (MIC) biyofilm oluşumunun bir sonucudur. MIC mikrobiyal aktivite ve korozyon sürecinin interaksiyonunu içerir, mikroorganizmanın materyale tutunması ve korozyonun hızlanmasına neden olmaktadır (Beech 2004,

Videla ve Herrera 2005, Muthukumar *vd.* 2006, Santana Rodriguez *vd.* 2006, Ali 2007, Jianhua *vd.* 2007, Liu *vd.* 2007).

Mikroorganizmalar katı yüzeylerde tutunup koloni oluşturabilmektedir. Biyofilm koruyucu bir tabaka oluşturmakta ve katıyı çevresel etkenlerden korumaktadır. Bununla beraber aynı zamanda lokalize korozyon ve metal polimer ya da beton gibi substratın bozunmasına neden olmaktadır. Biyofilm oluşmuş yüzeyde metal-çözelti ara yüzünde zıt yönlerde iki farklı süreç gerçekleşmektedir. Bunlardan birisi metalin çözünmesiyle çözeltiye doğru korozyon ürün oluşumu ve diğeri çözeltiden metal yüzeyine doğru bozunma maddelerinin yığılmasıdır. Bu nedenle biyofilmde farklı mekanizmalar ile metal yüzeyinde biyofilm oluşur ve her çevresel koşula göre farklı korozyon ürünleri oluşmaktadır. Doğal sucul ortamlarda bulunan mikroorganizmalar metal ve alaşımların korozyonunu etkilemektedir. Metal yüzeyine bakterinin tutunması ve kolonize olması yüzeyin özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösteren, yüzey özellikleri metal yüzeyindeki serbest enerji, pürüzsüzlük, hidrofobisite ve metalürjik özelliklerdir. Mikrobiyal olarak indüklenen korozyonda elektrolit çözeltideki oksijen içeriği, pH, sülfür, asidik bileşenler veya oksitleyici ajanlar gibi agresif metaboliklerin değişimi rol oynamaktadır (Fang *vd.* 2002, Santana Rodriguez *vd.* 2006, Videla ve Herrera 2009).

MIC genellikle sabit ya da akışın az olduğu nehir ya da deniz sularında görülmektedir. Nükleer enerji üretim tesislerinde, kâğıt ve petrol endüstrilerinde sorunlara neden olmaktadırlar. Soğutma suyu sistemlerinde, atık üretim tesislerinde, yeraltı borularında ciddi hasarlara neden olmaktadır. Siyah FeS filmlerin çelik üzerinde oluşumu SRB varlığını göstermekte ve bu tabaka oluştuktan sonra çukurcuk korozyonu oluşmaktadır (İlhan-Sungur *vd.* 2007, El-Shamy *vd.* 2009, İlhan-Sungur ve Çotuk 2010).

Mikrobiyal yüzey ve EPS'nin biyokimyasal özellikleri biyofilm formasyonunda eşit derecede etkindir. EPS polisakkarit, üronik bileşenler ve proteinlerden oluşur, karboksilik asit ve amino asit gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu gruplarla metal iyonlarına bağlanabilmektedir. Böylece EPS metal yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerini etkilemekte ve metal korozyonunda önemli rol oynamaktadır (Fang *vd.* 2002).

Mikrobiyal olarak uyarılan korozyon, metalin korozyon prosesinde mikroorganizmaların direkt ve indirekt etkileri nedeniyle bozunmasıdır. Kimya, boru ve kâğıt endüstrilerinde, hidrolik sistemlerde, gemi, rafineri, denizcilik ve nükleer endüstrilerinde görülmektedir (Sarıoğlu *vd.* 1997).

Toprağın korozyonu hızlandırıcı etkisi ilk fark edildiğinden beri SRB varlığındaki anaerobik korozyonu açıklamak için bir kaç teori ortaya atılmıştır. Korozyon oranını arttıran stres korozyonu ve çukur korozyonuna asıl olarak SRB neden olur. SRB nedeniyle gerçekleşen korozyon neredeyse bir asırdır çalışılıyor olmasına rağmen korozyon mekanizması hala anlaşılamamıştır. Ancak konu ile ilgili olarak birkaç teori ortaya atılmıştır. Mikrobiyal olarak indüklenen korozyon, mikroorganizmalar aracılığı ile korozyon reaksiyonunun elektrokimyasal yapısı değişmeden başlaması veya hızlandırılmasıdır. Daha önce yapılan çalışmalara göre SRB kültürü korozyonu indükler ve çevresel koşulları MIC'ı etkileyebilecek şekilde değiştirebilir. Biyokorozyon çelik yüzeyinde %94'ü su kalan kısmı ise karbonhidratlar ve eksopolimerik proteinler olan biyofilm oluşumunun bir sonucudur. Biyofilm formasyonu, elektrostatik ve adezyon kuvvetlerinin mikroorganizmaları yüzeye dönüşsüz olarak bağlamasıyla oluşur, bu durumu ise EPS üretimi takip etmektedir. Olgun biyofilmde çelik yüzeyine en yakın yerde anaerobik mikroorganizmalar bulunur, ara yüzeyde fakültatif aeroblar ve biyofilm-çözelti ara yüzünde ise aerobik cinsler yerleşmektedir. Anaerobik koşullar altında heterojen bir yüzey oluşur ve bu besiyerinde karışmaya göre farklılıklar gösterebilir, sonuç olarak biyofilm oluşumu sürekli karıştırma ile engellenebilmektedir (Kuang *vd.* 2007, Perez *vd.* 2007, Gonzales *vd.* 2008, El-Shamy *vd.* 2009).

Mikrobiyal korozyon ile ilgili olarak iki problem literatürde öne çıkmaktadır. Bu problemler korozyon potansiyelinin yükselmesi ve sülfat indirgenmesinin sülfüre doğru olmasıdır. Biyokorozyon mekanizması, çevresel faktörlerle anodik reaksiyonun artması ve metalin çözünmesi veya daha sonra katotta indirgenecek protonların katodik reaksiyonları başlatmasıdır. Tüm bu değişimler korozyonu hızlandırır, koruyucu oksit tabakasının direncini düşürür ya da katodik akımı arttırır (Santana Rodriguez *vd.* 2006, Little *vd.*2008, Videla ve Herrera 2009).

Metal materyalin MIC durumunda anaerobik koşullarda birkaç mekanizma kabul görmüştür. Bunlar: katodik depolarizasyon teorisi, lokal korozyon mekanizmaları ve metalik materyalin korozyon davranışıdır. Mikrobiyolojik olarak uyarılan korozyon, materyallerin bozunmasının bakterilerin bulunması ve metabolizmasına bağlı olarak arttırılmasıdır (Keresztes *vd.* 1998, Liu *vd.* 2007, Wan *vd.* 2010).

Metal korozyonunda SRB biyofilmleri varlığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Korozyona neden olan bakteriler kendileri ve metal arasında galvanik bir çift oluşturmaktadır. Anaerobik koşullarda bakteriler katot gibi, metal ise anot gibi davranır ve elektronlar metalden bakteriye doğru akmaktadır. SRB katot üzerinde atomik hidrojen biriktirmekte ve sülfattan sülfür oluşturmaktadır. Porlar içeren elektrot yüzeyi biyofilm ile kaplanır. S^{-2} gibi korozif iyonlar SRB'nin metabolizması ile oluşmakta ve çapları küçük olduğu için elektrot yüzeyine difüze olarak ve lokal hücreler oluşturmaktadır. Elektrodun korozyonu aşağıdaki reaksiyonlarla hızlandırılmaktadır. Oluşan sülfür ferrus iyonlarla birleşerek FeS ve $Fe(OH)_2$ gibi korozyon ürünleri oluşturmaktadır (Liu *vd.* 2007, Videla ve Herrera 2009, Wan *vd.* 2010).

Anodik Reaksiyon $4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$

Su ayrışması $8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^-$

Katodik Reaksiyon $8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H <--> 4H_2$

SRB tarafından H_2 oksidasyonu $SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$

Sülfür çökelekleri $Fe^{+2} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$

Hidroksit oluşumu $3Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2$

Toplam reaksiyon $4Fe + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow FeS + 3Fe(OH)_2 + 2OH^-$ (Von Wolzogen *vd.* 1934)

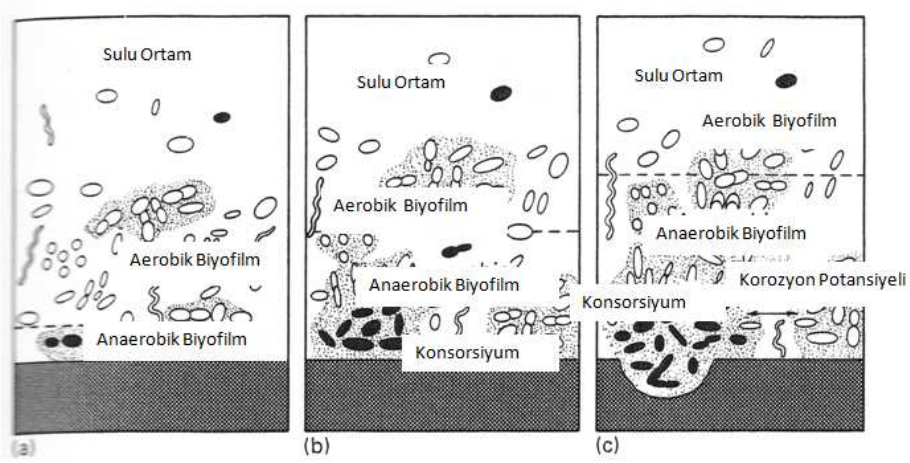
Denizlerde yapılan tesislerde oluşan biyofilmler *Ecorr'da* büyük bir kaymaya neden olabilmektedir. Teorik olarak *Ecorr* artışı çukurcuk korozyonunun başlamasını kolaylaştırmakta veya dirençli alaşımlarda yayılmasına neden olmaktadır (Little *vd.* 2008).

Biyofilmin oluştuğu koşullarda ve bakteri aktif olduğu müddetçe metalin açık devre potansiyeli yükselir ve pozitif değerlere doğru kayar. Korozif bakteriler SRB, nitrat indirgeyen bakteriler ve fototrofik bakterilerdir (Videla ve Herrera 2009).

2.2.3. SRB–Biyokorozyon İlişkisi

SRB bakır ya da demir alaşımlarında mikrobiyal olarak indüklenen korozyonda sıklıkla bulunmaktadır. SRB tarafından uyarılan korozyon MIC'ın esas nedenlerindendir. MIC endüstri ve çevre için son derecede zararlıdır. Metal ve binalardaki korozyon hasarlarının yaklaşık %20'sinden biyokorozyon sorumludur. SRB gemi yüzeylerinde, ısı dönüştürücülerinde, atık su borularında biyofilm oluşturarak biyokorozyon ve tıkanmalara neden olur. SRB'nin ürettiği sülfür katodik hidrojen depolarizasyonuna neden olur ve paslanmaz çeliğin anodik interaksiyonunu arttırarak pasiviteyi kırar (Fang *vd.* 2002, Liu *vd.* 2004, Çotuk *vd.* 2006, Santana Rodriguez *vd.* 2006, Javaherdashti *vd.* 2006).

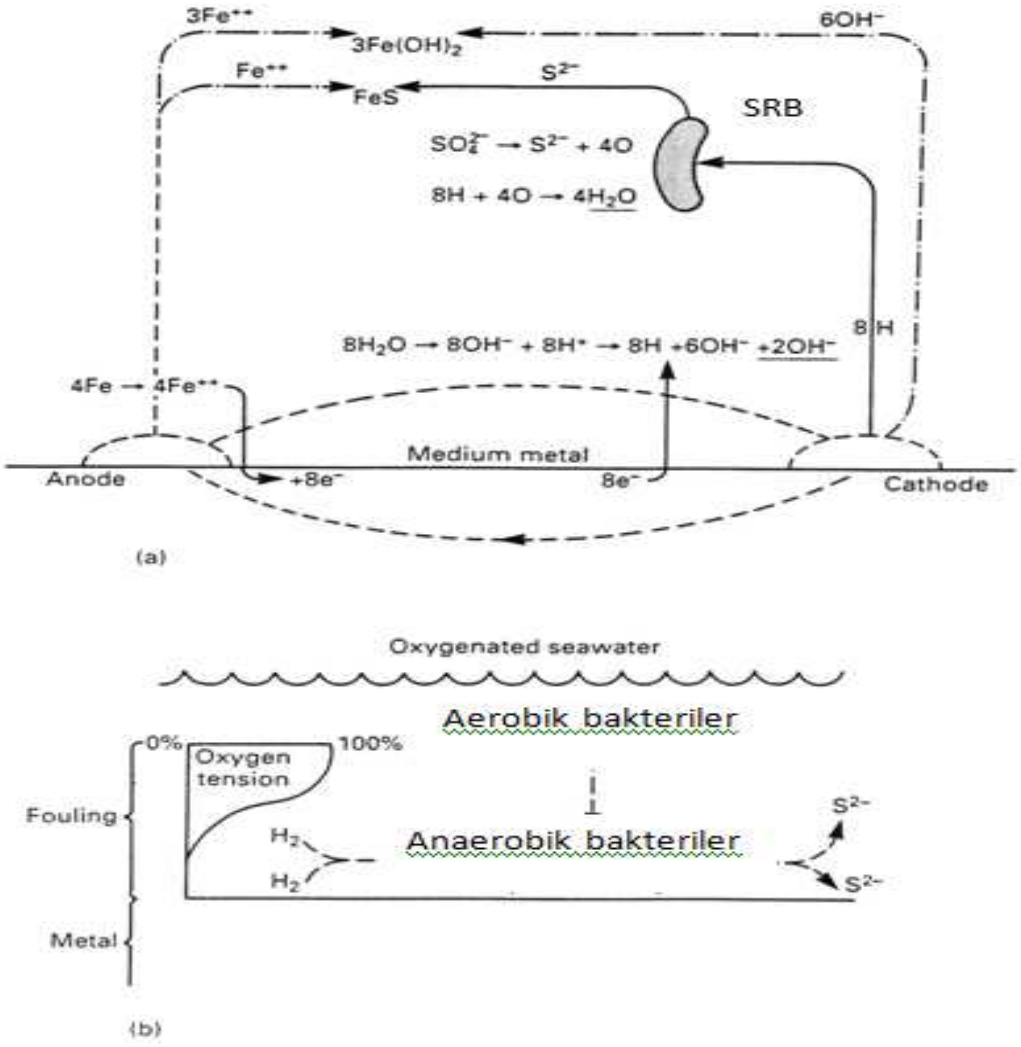
Şekil 2.8'de biyofilm oluşumunu takip eden biyokorozyon oluşumu şematize edilmiştir.



Şekil 2.8 Biyofilm gelişimi: a. yüzeyde kolonize olan farklı mikroorganizmalar b. koloni ve konsorsiyum oluşturan mikroorganizmalar c. pit oluşumuna neden olan elektrokimyasal hücre (Borenstein 1994)

SRB'nin korozyon mekanizmasını açıklamak için birkaç model ortaya atılmıştır. Bunlar Hidrojenaz enzimleri ile katodik depolarizasyon, korozif demir sülfür üretimi, sülfürle indirgenen stres korozyonu ve hidrojenle uyarılan kırılma ya da yırtılma modelleridir. SRB anaerobik koşullar altında yaşayan ve sülfatı son elektron alıcısı olarak kullanan bakterilerdir. Sülfatın indirgenmesinin yanı sıra sülfür ve tiyosülfat gibi yan ürünleri de üretir. SRB'nin uyardığı korozyon mekanizması için öngörülen modeller; metal yüzeyinin karakteristiklerini etkileyen biyofilmlerin oluşumu, demir sülfürler gibi korozyon ürünlerinin metal iyonlarına bağlanması, hidrojenazlarla katodik depolarizasyon, hidrojen sülfür gibi korozif bakteriyel metabolitler, uçucu fosfor bileşiklerinin üretilmesi ve koruyucu tabakanın degradasyonudur. Bazı sülfat indirgeyiciler hidrojenaz enzimlerine sahiptir ve bu sayede hidrojeni enerji kaynağı olarak kullanabilir. Bakteriyel korozyonda klasik teori hidrojenazlarla katodik depolarizasyondur. Metal yüzeylerde hidrojenazlarla H_2 giderimi gerçekleşir. Fakat bu etki son zamanlarda sadece çukur korozyonunda sekonder rol olarak görülmektedir (Keresztes *vd.* 1998, Raman *vd.* 2008, Starosvetsky *vd.* 2010).

MIC, anaerobik ve aerobik olarak iki kategoride incelenir. SRB anaerobik koşullarda en yıkıcı korozif etkiye sahip mikroorganizma grubudur. Sülfat indirgeyen bakteriler demir, karbon çeliği, düşük alaşımlı çelik, paslanmaz çelik, yüksek nikel alaşımları ve bakır alaşımları gibi metallerle ilişki kurar ve korozyona neden olur (Şekil 2.9) (Sarıoğlu *vd.* 1997, Çetin *vd.* 2007, El-Shamy *vd.* 2009).



Şekil 2.9 a. Sülfat indirgeyen bakterilerin demir korozyonuna etkisi b. biyofilmin kalınlığına bağlı olarak oluşabilecek farklılıklar (Borenstein 1994)

Santana-Rodriguez et al (2006), yaptığı çalışmada *Desulfovibrio desulfuricans'ın* AISI 304 paslanmaz çelik üzerindeki korozyon etkisini Postgate besi ortamında araştırmıştır. 21 günlük inkübasyon periyodunda *Desulfovibrio desulfuricans Icorr* değerini 51.37 nA/cm^2 değerinden 171.1 nA/cm^2 değerine yükseltmiştir. Aynı zamanda Rp değerini 826.6 kΩ değerinden 259 kΩ değerine düşürmüştür. Sonuç olarak *Desulfovibrio desulfuricans* AISI 304 paslanmaz çeliğinin korozyonunu yaklaşık üç kat arttırmıştır.

Seth ve Edyvean (2006), yaptıkları çalışmada BS 1452 çelik kuponlarında SRB'nin ağırlık kaybı etkisi ile biyokorozyonunu araştırmışlardır. Deneylerinde kullandıkları

kuponları eski ve yeni çelik örneklerinden hazırlamış ve sonuçta eski çelik örneğine ait kuponların bir aylık inkübasyon periyodunda SRB varlığından daha fazla etkilendiklerini tespit etmişlerdir.

2007 yılında Kuang *vd.* tarafından yapılan bir çalışmada SRB'nin inkübasyon periyodu boyunca gelişiminin karbon çeliğinin korozyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada SRB'nin eksponensiyal gelişme periyodunda *Ecorr* değerinin -730 mV değerine düştüğü ve durağan fazda aynı seviyede kaldığı bulunmuştur. Dolayısıyla SRB üstel gelişme döneminde korozyonu arttırmış ve daha sonraki inkübasyon periyodunda korozyon oranını yaklaşık aynı değerde tutmuştur.

SRB'nin Q235 çeliğinin korozyonu üzerindeki etkisi Postgate besi ortamında 14 gün boyunca azotla doyurulmuş, hava ile doyurulmuş ve oksijen ile doyurulmuş ortamlarda araştırılmıştır. Yapılan araştırma sonucunda SRB'nin en çok azot ile doyurulmuş ortamda geliştiği ve dolayısıyla korozyonu arttırdığı bulunmuştur (Wan *vd.* 2010).

2.3. Biyositler

Biyositler, organizmalara karşı zehirli etki gösteren kimyasal bileşiklerdir, inorganik veya sentetik organik bileşikler materyalleri koruma amacıyla yüzey temizleyicisi olarak kullanılmaktadırlar (Borenstein 1994, Neville *vd.* 1998, Chapman 2003).

Korozyon inhibisyonu, korozyon inhibitörleri ile korozyon reaksiyonunun yavaşlatılmasıdır. İnhibitörler düşük konsantrasyonlarda eklendiklerinde çevrenin metal üzerindeki olumsuz etkisini düşürmektedirler. MIC kontrolünde ve korunmada genellikle fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. MIC'ı azaltmak için biyositlerin inhibitör olarak kullanımı etkili bir yöntemdir. Disinfektant kimyasalların eklenmesi SRB gelişimiyle mücadelede en etkin yollardan birisidir (Freiter 1992, Rajasekar *vd.* 2007, Chang *vd.* 2008, Raman *vd.* 2008, Videla ve Herrera 2009).

Korozyon kontrolü endüstriyel ekipmanın ömrünü uzatmak için çok önemlidir, ayrıca toksik metallerin çözünmesini önleyerek çevresel etkiyi de azalmaktadır. Bozunma ve korozyon kontrolü için inhibitör uygulaması devamlı olarak, biyosit uygulanması ise haftada bir kez ya da birkaç günde bir kez yapılmalıdır. Korozyon inhibitörleri de aynı korozyon gibi elektrokimyasal reaksiyonları azaltarak etkinlik göstermektedirler. Korozyon inhibitörünün etkinliği, çözelti ile yüzey arasında koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Bu süreç geri dönüşlüdür ve inhibitör tabakanın dayanıklı olduğu minimum konsantrasyon korunmalıdır. Mikrobiyal gelişmenin etkilerinden kurtulmak için biyositlerle gelişmeyi sınırlama pek çok alanda kullanılmaktadır (Ramesh *vd.* 2003, Ramesh *vd.* 2004, Ramesh ve Rajeswari 2004, Rajasekar *vd.* 2005, Videla ve Herrera 2009).

Biyositler inorganik veya sentetik organik bileşiklerdir, yüzeyleri veya objeleri sterilize ederek mikrobiyal gelişmeyi kontrol altında tutarlar. Bakır, arsenat, hidantoin ve izotiyoazolonlar gibi farklı heterosiklik bileşikler biyosit olarak kullanılabilmektedir (Chapman 2003).

Biyofilmde yer alan bakteriler birçok ekosisteme etkindirler. Biyofilmlerin neden olduğu biyobozunma ya da biyokorozyon gibi hasarları önlemek için biyosit uygulamaları sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat biyofilmdeki mikroorganizmalar antibiyotiklere çok hassas değildirler ve bu nedenle sonuçlar çok tatmin edici değildir. Bununla beraber, biyositlerin endüstriyel kullanımı çevre kirliğine neden olabilir ve bu nedenle kullanılan konsantrasyonu bir kaç ppm'i geçmemelidir. Biyofilmin neden olduğu problemlerden ötürü oksitleyici ve oksitleyici olmayan biyositler koruma amaçlı kullanılırlar. Oksitleyici biyositler kolay kullanıldıklarından dolayı çok yaygın kullanılırlar. Oksitleyici olmayan biyositler ise mikroorganizma korozyonda aktif olarak rol alıyorsa ya da mikrobiyal yolla alternatif reaksiyon artıyorsa daha çok tercih edilmektedir (Ali 2007, El-Shamy *vd.* 2009).

Biyositlerin metabolizmayı etkileme yolları dört grupta toplanabilir: Hızlı öldürücü ajanlar olan klor ve peroksitler; organik materyali okside eden oksidant gruptur. Gümüş, bakır, civa gibi inorganik iyonları ve formaldehit ya da izotiyoazolonlar gibi organik

maddeleri içeren elektrofilik ajanlar hücresel nükleofiller ile bağlantı kurarak enzimi inaktive etmektedir. Bunun sonucunda serbest intrasellüler radikallerin oluşumunu hızlandırır. Klorhekzidin ve kuaterner amonyum bileşikleri gibi katyonik membran aktif biyositler ve fenoksi etanol gibi alkoller membran destabilizasyonu ile hücre lizisine neden olmaktadır. Sorbik ya da benzoik asit gibi zayıf asitler hücre membranının pH dengesini bozmakta, bu nedenle hücre içi daha asitli hale gelmekte ve metabolizma bozulmaktadır (Chapman 2003).

Canlı hücrelerin hücre zarı serbest amino grupları içerir ve bu bölgeler biyosit etkisine açıktır. Hücre yüzeyinde kompleks çapraz bağlar oluşur ve temel hücre fonksiyonları gerçekleştirilemediği için hücre ölmektedir. Biyositler anaerobik bakterilere ve sülfür tarafından inhibe edilmedikleri zaman SRB'lere etkindir. Etki mekanizmaları ise hücre dışı proteinlerle çapraz bağ kurarak hücre geçirgenliğini arttırıp hücrenin yapısını bozarak gerçekleşmektedir (Ali 2007).

Biyositlerin etki mekanizması

Antimikrobiyal etki, mikrobiyal hücre ile etken maddenin interaksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Biyositlerin etkinlikleri ve bakteriler üzerindeki etki mekanizmaları, 3 grupta toplanmaktadır:

a) Membranları etkileyen biyositler (MA): MA içeriği mikroorganizmaların tutunmasını sağlayan hücre duvarını kaplamaktadır. Bu proses dış membranı değiştirmekte, böylece bariyer bütünlüğünü kaybeder ve biyosit molekülleri sitoplazmik membrana erişmekte ve letal etkisini göstermektedir. Sitoplazmada enzim lokasyonlarını inhibe etmekte, enzim bileşenlerinin dağılmasına ve hücre bütünlüğünün kaybına neden olmaktadır.

b) Elektrokimyasal olarak aktif ajanlar: Bu maddelerin antimikrobiyal etkileri karbonil grubundaki karbon atomunun elektrofilik karakterlerine bağlı olarak nükleofilik bileşenlerle ilişki kurmasına dayanmaktadır.

c) Şelatlara dönüşen aktif bileşenler: Etkileri hücre metabolizması için gerekli olan metal katyonlarla kompleks oluşturmalarına dayanmaktadır. Mikroorganizma üzerinde ilk etkisi bakteri yüzeyinde geri dönüşlü olarak tutunmasıdır. Küçük lipofilik moleküller hücre duvarının ve sitoplazma zarının yapısını bozmaktadır. Bakteriyostatik koşullarda biyositler oksidatif fosforilasyonu durdurur ya da ADP'nin fosforilasyonunu korumakta, sonuçta metabolik ürünlerin sentezi engellenmektedir. Letal etkiye sahip konsantrasyonlarında ise ATP oluşumundan sorumlu enzimler geri dönüşsüz olarak inaktive edilmektedir.

Ayrıca biyosit sesil hücrelerde zayıf etki göstermektedir. Bu durum bakterinin biyofilm oluştururken viskoz yapıda ekstrasellüler biyopolimerleri ve bazı resinler ile bir arada bulunması ve biyositlerin bu yapıyı etkileyememesidir (El-Shamy *vd.* 2009).

Franklin *vd.* yaptığı çalışmada klorür ve bromür maddeleriyle karbon çeliği ve biyofilm üzerinde biyosit uygulamaları gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 16 ppm biyosit 2 saat boyunca biyofilme uygulanmış ve devam eden 24 saatte 2 ppm uygulanmaya devam etmiştir (1991).

Tabakova *vd.* 1998'de yaptığı çalışmada tetradimetilditiooksamid maddesinin biyosit olarak uygulanmasını konu eden araştırmasında, çeşitli aerobik bakteriler ve mayalar üzerinde etkin konsantrasyon olarak 10, 25, 50 ve 100 mg/L konsantrasyonlarda 30 günlük periyotlarda kullanılmıştır.

Gluteraldehitin biyosit olarak SRB üzerindeki etkisinin belirlendiği araştırmada *Desulfovibrio desulfuricans* subsp. *aestuarii* ATCC 14563 izolatı kullanılmıştır. Bu çalışmada gluteraldehitin 10 ppm'den 30 ppm'e doğru artan konsantrasyonlarının biyofilm oluşumunu geciktirdiği ve bakterinin durağan faza geçme süresini uzattığı bulunmuştur (Wen *vd.* 2009).

2.3.1. Sürfektanlar

Oksitleyici olmayan kuaterner amonyum bileşikleri SRB inhibitörü olarak kullanılabilmektedir. Biyositin kimyasal yapısı hücre zarına tutunmasını ve hücreye verdiği zararı değiştirmektedir (Laopaiboon *vd.* 2002, Ali 2007).

Bakteriyel yüzeyin hidrofobisitesi ve bakteriyel yüzey yükü yüzeye mikrobiyal tutunmayı sağlayan özelliklerdir ve sürfektanlar kullanılarak manipüle edilebilmektedir. Sürfektanlar yapılarındaki lipofilik ve hidrofilik gruplarla kendilerini hidrofobik yüzeye bağlar ve hidrofilik gruplar sulu faza yönelmektedir. Bu durum hidrofobik interaksiyonların oluşumunu uzatmaktadır. Ara yüze tutunma ile sürfektanlar elektriksel çift tabaka ile bakteriyel yüzey arasında değişimi sağlamaktadır (Ali 2007).

Dodesiletildimetil amonyum bromür (katyonik), polioksietilenglikol dodesil eter ve polietilen glikol p-izooktilfenil eter (anyonik), sürfektan maddeleri *Serratia marcescens* ACE2 ve *Bacillus cereus* ACE 4 mikroorganizmalarına karşı biyosit olarak kullanılmış ve inkübasyon periyodunun sonunda bakteriyel gelişimi engellememiş, ancak petrol kontaminasyonunun önüne geçebilmiştir (Muthukumar *vd.* 2007).

Splendiani *vd.* yüzeyde gelişen biyofilmlerin kontrolünde birkaç sürfektan madde ile biyofilm oluşumunun önlenmesine yönelik denemeler yapmıştır. Dodesiltrimetil amonyum bromür bu sürfektan maddelerden bir tanesidir, ancak inhibisyon etkinliği hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır (2006).

Dört adet kuaterner amonyum bileşiği, sürfektan maddelerin SRB üzendeki biyosidal aktivitelerinin araştırıldığı çalışmada, sentezlenmiş olan bu sürfektan maddelerin 10^{-3} M konsantrasyonda, denenmiş olan her iki izolat üzerinde de tamamen öldürücü etkiye sahip olduğu görülmüştür (Ali 2007).

2.3.2. Ağır Metaller

Toksik metal ve kimyasalların endüstriyel atıkları SRB'nin gelişimini etkileyebilmektedir. Birçok ağır metal mikroorganizmaların enzimlerinde fonksiyonel grupları deaktive ederek, proteinleri denature ederek ya da katyonlarla birleştirerek toksik etki göstermektedir. Bu grup bakterilerin ağır metalleri immobilize etmeleri metalin çözeltideki konsantrasyonuna bağlıdır ve bu metabolik aktivitenin düşüşü hatta bakterilerin ölümü ile sonuçlanabilmektedir. Ağır metallerin belirlenmiş toksik etkileri birkaç ppm'den başlayıp 100 ppm'e kadar çıkabilmektedir (Fang *vd.* 2002, Utgikar *vd.* 2002, Cabrera *vd.* 2006, Pruden *vd.* 2007, Min *vd.* 2008).

Petrol endüstrilerinde SRB gelişimi nitrat, nitrit, molibdat iyonları gibi farklı biyositlerin eklenmesiyle kontrol edilebilmektedir (Chang *vd.* 2008, Videla ve Herrera 2009).

SRB'yi etkileyen kimyasalların etkilerinin toksik ya da inhibitör olup olmadığının belirlenmesi gerekmektedir. Bazı kimyasallar toksik, bazıları inhibitör bazıları hem toksik hem inhibitöre etki gösterebilmektedir. Bu çalışmada metallerin hem toksik hem de inhibitör etki gösterdikleri bulunmuştur (Utgikar *vd.* 2002).

Çözünmeyen ağır metal sülfürleri SRB aktivitesini inhibe etmektedir. İnhibisyonun mekanizması doğada fiziksel olarak da görülmektedir. Metal sülfürler SRB hücre yüzeyinde birikmekte ve organik bileşiklerin ya da enzimlerin ilişki kurmasını önleyerek bakteriyel gelişimi inhibe etmektedir (Utgikar *vd.* 2002).

Fang et al (2002), yaptığı çalışmada toksik metal ve kimyasalların biyofilm ve biyokorozyon üzerindeki etkilerini belirlemiştir. Bu çalışmada sekiz toksik metal ve kimyasalın SRB üzerindeki etkisi biyofilm gelişimi takip edilerek araştırılmıştır. Kullanılmış olan toksik metal ve kimyasallar Cd (II), Cu (II), Pb II), Zn (II), Al (III), Cr (III), gluteraldehit ve fenoldür. Bu maddelerin toksisite gösterdikleri konsantrasyonlar ise sırasıyla 10, 20, 50, 20, 27, 50, 10 ve 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Cd %52, Cu

%5, Pb %73, Zn %17, Cr %38, gluteraldehit %25, fenol ise %58 oranında toksik aktivite göstermiştir. Ağır metallerin ve toksik kimyasal maddelerin biyokorozyon etkisi ise ağırlık kaybı yöntemi ile belirlenmiştir.

Sülfat indirgenmesinde molibdat inhibisyonu, Isa ve Anderson (2005) tarafından yapılan bir çalışmada araştırılmış ve 2.5 ppm molibdat konsantrasyonunun SRB'nin sülfat indirgeme kapasitesini düşürdüğünü bulmuşlardır.

Yapılan bir çalışmada bakırın *Desulfovibrio* türlerine 20-50 ppm, kurşunun karışık SRB kültürüne 75-80 ppm, kadmiyumun yine karışık SRB kültürüne 4-20 ppm oranlarında toksik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir (Utgikar *vd.* 2003).

Utgikar *vd.* (2004) tarafından yapılan bir başka metal toksisitesi çalışmasında çinko ve bakırın *V. fischeri* üzerindeki toksik aktivitesini belirlemiştir. Çinkonun EC50 dozunun 15 dakika için 1.48 mg/L, bakırın EC50 dozunun yine aynı süre için 0.5 mg/L olduğu tespit edilmiştir.

Maden endüstrilerinde, atık deşarj suyunda bulunan mangan ve kadmiyum varlığında sülfat indirgeyen bakterilerin gelişme oranları belirlenmiş ve SRB'nin bu metalleri çöktürmüştür. Kadmiyum SRB'nin bölünme süresini 50 saate kadar, mangan ise SRB'nin bölünme süresini 6 saate kadar uzatmıştır (Medircio *vd.* 2007).

2.3.3. Organik biyositler

Ağır metal inhibitörleri sucul yaşam ve hayvan hayatı için toksik etki gösterdiklerinden dolayı popülerliğini yitirmektedir. Bu nedenle ağır metaller yerine azot, oksijen ve sülfür atomlarını içeren organik bileşiklerin korozyon inhibitörü olarak kullanımı önerilmektedir. Film oluşturan inhibitörler gaz ve petrol endüstrilerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Petrol ve gaz endüstrilerinde genellikle katyonik ve anyonik tipte imidazolin, primer aminler, diaminler, trimer asitler, naftanelik asitler, fosfat esterler ve

dodesil benzen sülfonik asitler gibi organik film oluşturan inhibitörler kullanılmaktadır (Muthukumar *vd.* 2006, Gonzales *vd.* 2008, Videla ve Herrera 2009).

Korozyon inhibisyon etkinliği organik bileşiklerin adsorpsiyon özellikleriyle ilgilidir. Organik inhibitörlerin adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar bağlanmanın molekül özellikleri, fonksiyonel gruplarına, olası sterik etkilerine ve verici ortamın yoğunluğuna bağlıdır. Çoklu bağları nedeniyle adsorpsiyon özellikleri yüksektir. Adsorpsiyon aynı zamanda inhibitörün p orbitalleri ile yüzey atomlarının d orbitalleri arasındaki ilişkiye bağlıdır. Bu inhibitör molekülün çeliğe daha iyi bağlanmasına ve korozyondan koruyucu bir tabaka oluşturmasına neden olmaktadır (Gonzales *vd.* 2008).

Korozyon koruma sistemleri, triazoller, molibdatlar ve o-fosfatlar gibi çevreyle uyumlu kimyasalları içermelidir. Fenil, azometin, fosfonat gruplarını bir arada içeren, çevreyle uyumlu multi bileşenli inhibitörler korozyon inhibisyonu için geliştirilmektedir. Son zamanlarda inhibitör madde olarak çevreyle dost yeşil kimyasalların kullanımı yaygınlaşmaktadır (Ramesh ve Rajeswari 2004).

Organik bileşikler korozyon inhibitörü olarak kullanılabilmektedir. Azot, oksijen, kükürt ve fosfor gibi heteroatomlar ya da çoklu bağlar veya aromatik halkalar metal yüzeyine bağlanır ve aktif bölgeleri bloke eder ve böylece korozyon oranı düşürmektedir (Gonzales *vd.* 2008). Ayrıca materyalleri biyokorozyon ve yüzey bozunmalarından koruyan ve aynı zamanda çevreye ve insan ve hayvan sağlığına zarar vermeyen yapılarından ötürü polimerik biyositler dikkat çekmektedir. Polimer biyositler kalıcı olarak bağlanan biyosidal gruplar nedeniyle farklı sınıflardan olabilmektedir. Bu bileşikler bakteriyel gelişimi etkin olarak durdurmakta ve düşük moleküler ağırlığı nedeniyle çevreye toksik bileşenler bırakmamaktadır (Mizerska *vd.* 2009).

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan sentetik organik bileşiklerde en yaygın kullanım alanına sahip olan bileşik grubu triazol türevi bileşiklerdir. Ramesh *vd.* yaptığı çalışmada VATP, AATP ve bu sentetik bileşiklerin molibdat ile birlikte kullanımı ve korozyon inhibisyon oranlarını belirlemiş ve VATP için %76.87, AATP için %76.25 olarak tespit etmiştir. Yapılan çalışmada aynı zamanda molibdatlı ortamda VATP'nin

inhibisyon etkinliği %79.37 ve AATP'nin inhibisyon etkinliği % 78.12 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmalara ilaveten CTAB'nin (setil trimetil amonyum bromür) inhibisyon etkinliği %77.50 olarak bulunmuştur. VATP, molibdat ve CTAB'nin bir arada bulunduğu ortamda ise %81, AATP, molibdat ve CTAB'nin bir arada bulunduğu ortamda ise %80 inhibisyon etkinliği tespit edilmiştir. Bu çalışmada VATP 4 ppm, molibdat 5 ppm, CTAB 15 ppm konsantrasyonda kullanılmıştır (2004).

Ramesh ve Rajeswari yaptığı başka bir çalışmada BATP, PBATP, SATP sentetik maddelerinin tek başlarına, molibdat varlığında, CTAB ve molibdat varlığındaki korozyon inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Sentetik bileşiklerin tek başlarına %56-69 oranlarında etki gösterdikleri, molibdatın ise bu maddelerin etkinliklerini %77-86 oranlarına yükselttiği, CTAB maddesinin ise sentetik bileşiklerin etkinliklerini % 73-90 oranlarına yükselttiği bulunmuştur. Sentetik organik bileşikler içinde en etkin olan madde ise BATP olarak tespit edilmiştir (2004).

Gonzales-Rodriguez *vd. Desulfovibrio vulgaris'e* imidazol bileşiklerinin biyosidal etkisini ve korozyon inhibisyon etkinliklerini belirlemiştir. 5 ppm konsantrasyonda %86, 20 ppm konsantrasyonda %77, 50 ppm konsantrasyonda %84, 100 ppm konsantrasyonda % 98 ve 200 ppm konsantrasyonda %89 inhibisyon etkinliği göstermiştir (2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Tez çalışmasında kullanılan bakteriyel izolatlar

Yapılan tez çalışmasında, TPAO Adıyaman, Türkiye petrol kuyularından izole edilen, Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuarı kültür koleksiyonuna ait *Desulfotomaculum* cinsine ait iki izolat (B2-1 ve B2-2) kullanılmıştır (Çetin *vd.* 2007). Adı geçen izolatlar 63a besiyerinde geliştirilmiş ve iki aylık aralıklarla kültürel yenilemeler yapılmıştır (http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium63a.pdf).

63a Besiyeri İçeriği

1. Çözelti

K_2HPO_4	0.5 gr
NH_4Cl	1.0 gr
Na_2SO_4	1.0 gr
$CaCl_2x2H_2O$	0.1 gr
$Mg_2SO_4x7H_2O$	2.0 gr
Na - Piruvat	5.0 gr
Na - Asetat	2.0 gr
Maya Özütü	1.0 gr
Resasurin	1.0 mg

Bileşenler 980 mL distile suda çözülmüştür.

2. Çözelti

$FeSO_4x7H_2O$	0.5 gr

Bileşen 10 mL distile suda çözülmüştür.

3. Çözelti

Na - tiyoglikolat	0.1 gr
Askorbik Asit	0.1 gr

Bileşenler 10 mL distile suda çözülmüştür.

Birinci çözelti hazırlanıp, kaynatılmış ve azot gazı altında soğutulmuştur. Çözelti soğutulduktan sonra ikinci ve üçüncü çözeltiler eklenmiş ve pH 7.2'ye ayarlanmıştır. Besiyerleri anaerobik tüplere paylaştırılmış, azot gazından geçirilip besiyerinde bulunan çözünmüş oksijen giderilmiş ve otoklavlanarak steril edilmiştir.

3.1.2. Tez çalışmasında kullanılan elektrotlar

Çalışma elektrodu: Gerçekleştirilen tez çalışmasında çalışma elektrodu kullanılmak üzere BOTAŞ Yumurtalık, Türkiye tesisinden, doğalgaz boru hattında kullanılan API SL x65 kodlu çelik borudan bir parça temin edilmiştir. Temin edilen çelikten 5 mm çapında parçalar çalışma elektrodu olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Hazırlanan çelik numuneler, bakır tel ile birleştirilerek cam boru içine yerleştirilmiş ve reaksiyona girmeyen dolgu maddesi ile kaplanarak çalışma elektrodu haline getirilmiştir. Çalışma elektrodu yüzeyi sırasıyla 600, 1200 ve 2000'lik zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır. Elektrot yüzeyi zımparalandıktan sonra distile su ve %70'lik alkol ile temizlenmiş ve açık havada kurutulmuştur.

x65 çeliğinin madde analizinin belirlenmesi amacıyla, çelikten 5x5 cm boyutunda bir parça Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne gönderilmiş ve çeliğin niteliği belirlenmiştir.

Referans elektrot: Çok yaygın olarak kullanılan referans elektrot doygun kalomel elektrottur. Bu elektrot civa (I) klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisiyle temasta olan civa havuzundan ibarettir. Platin tel diğer iletkenle elektriksel temas sağlamak üzere civaya batırılmış ve ikinci elektrolite uzanan tuz köprüsü devreyi tamamlamaktadır (Skoog 1998).

Karşıt elektrot: Gerçekleştirilen tez çalışmasında platin levhadan yapılmış karşıt elektrot kullanılmıştır (Skoog 1998).

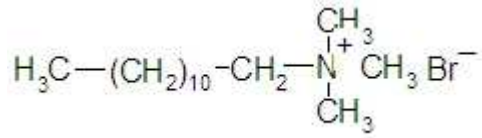
3.1.3. Biyosidal aktivitesi belirlenen maddeler

Yapılan çalışmada, üç farklı grup maddenin (sürfektan maddeler, ağır metal tuzları ve sentezlenmiş organik bileşikler) *Desulfotomaculum* sp. izolatları üzerindeki biyosidal aktiviteleri ve bu bakteriler nedeniyle oluşan biyokorozyon üzerindeki inhibitör etkinlikleri araştırılmıştır.

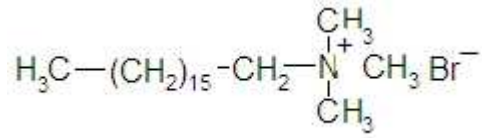
Sürfektan maddeler: Çalışmada üç tanesi katyonik özellikte, bir tanesi ise anyonik özellikte olmak üzere dört adet sürfektan madde kullanılmıştır. Dodesiltrimetil amonyum bromür (DTMAB) (Fluka), heksadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB) (Fluka), setil piridinyum klorür monohidrat (CPCM) (Sigma) katyonik yapıda, sodyum dodesilbenzen sülfonat (DBS-Na) (Fluka) ise anyonik yapıda maddelerdir (Şekil 3.1).

Ağır metaller: Yapılan tez çalışmasında altı adet ağır metal tuzunun *Desulfotomaculum* sp. izolatları üzerindeki biyosidal etkisi belirlenmiştir. Yapılan deneylerde kadmiyum sülfat ($CdSO_4.8H_2O$) (Carlo Erba), kobalt nitrat ($CoNO_3.6H_2O$) (Sigma), bakır sülfat ($CuSO_4.5H_2O$) (Merck), sodyum molibdat ($NaMoO_4.2H_2O$) (Merck), kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) (Merck), gümüş sülfat (Ag_2SO_4) (Merck) ağır metal tuzları kullanılmıştır.

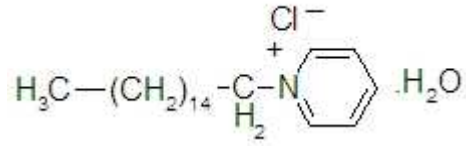
Sentezlenmiş organik bileşikler: Bu çalışmada kullanılmış olan organik bileşikler Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ danışmanlığında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma laboratuarında sentezlenmiştir. Tez çalışmasında kullanılan sentetik organik bileşikler 2-aminopirimidin grubuna ait 2-amino-4-kloro-6-metilpirimidin (AMP1), 2-amino-4-kloro-6-morfolin pirimidin (AMP3), 2-amino-4-kloro-6-(4-metilpiperazin-1-yl)pirimidin (AMP8) ve 2-amino-4-morfolin-6-metilpirimidin (AMP11) dir.



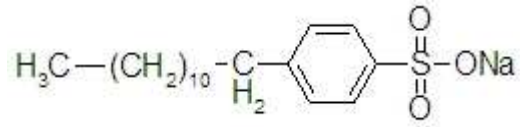
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.1 Sürfektan maddelerin moleküler yapıları a. DTMAB, b. HDTMAB, c. CPCM,d. DBS – Na

3.2. Yöntem

3.2.1. Bakteriyel Gelişme Koşulları

Desulfotomaculum sp. izolatları anaerobik koşullar altında 63a besiyerinde geliştirilmiştir. Hazırlanan besiyerlerine bakteriyel kültür aktarımları steril şırıngalar ile yapılmıştır. Kültürler 15 mL'lik vidalı kapaklı Hungate tüplerine 10 mL besiyeri konularak, 1/10 v/v oranında inokülasyon yapılarak 30 ^{o}C'de inkübe edilmiştir.

Çalışmalarda 24 saatlik aktif kültürler kullanılmıştır. Stok kültürler, iki aylık periyotlarda yenilenerek +4 ^{o}C'de saklanmıştır.

3.2.2. x65 çeliği korozyonunun belirlenmesi

Korozyon çalışmalarında, standart korozyon hücresine 100 mL besiyeri konularak 1/10 (v/v) hacimde Hungate tüplerinden alınan aktif kültür aktarılmıştır. Dört adet korozyon hücresi hazırlanarak birinci korozyon hücresi 24 saat, ikinci korozyon hücresi 72 saat, üçüncü korozyon hücresi 120 saat ve dördüncü korozyon hücresi 168 saat boyunca 30 ^{o}C'de inkübe edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan cam korozyon hücresi otoklav ile, çalışma elektrodu ise UV ile sterilize edilmiştir. (Şekil 3.1).



Şekil 3.2 Tez çalışmasında kullanılan cam korozyon hücreleri ve sterilizasyon

3.2.3. Biyosidal Etkilerin Belirlenmesi

Etkin konsantrasyon seçimi

Gerçekleştirilen tez çalışmasında kullanılmış olan biyosit maddelerin biyosidal aktiviteleri Hungate tüplerinde 24 saat, 30 ^{o}C'de takip edilerek belirlenmiştir. Hungate tüplerindeki mikrobiyal gelişim, *Desulfotomaculum* cinsine özgü demir presipitatlarının oluşup oluşmaması ile belirlenmiştir.

Sürfektan maddeler 10 gr/L stok derişimde distile su ile hazırlanmış ve biyosidal aktivitelerinin belirlenmesi için 10, 20, 40, 60 mg/L konsantrasyonlarda Hungate tüplerindeki 10 mL 63a besiyerine eklenmiştir.

Ağır metallerin 10 gr/L stok derişimde distile su ile hazırlanmış, biyosidal etkilerinin belirlenmesi için 10, 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mg/L konsantrasyonlarda Hungate tüplerindeki 10 mL 63a besiyerine eklenmiş ve *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının gelişimi takip edilmiştir.

AMP1 ve AMP3 maddelerine ait stok çözeltiler 10 gr/L konsantrasyonda etanol ile hazırlanmıştır. Buna ilaveten AMP8 ve AMP11 maddelerine ait stok çözeltiler 10 gr/L konsantrasyonda DMSO-distile su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltilerden, Hungate tüplerindeki 10 mL 63a besiyerine 25, 50, 100 ppm derişimlerde eklenmiş ve *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının gelişimi takip edilmiştir.

Korozyon inhibisyon aktivitelerinin belirlenmesi

Biyositlerin *Desulfotomaculum* cinsine ait izolatlarının gelişmininin engellendiği etkin konsantrasyonlar belirlendikten sonra, bu konsantrasyonlardaki korozyon inhibisyon etkinlikleri ise standart korozyon hücresinde 100 mL besiyeri konularak 1/10 v/v

hacimde Hungate tüplerinden alınan aktif kültür aktarımı yapıldıktan sonra 168 saat 30 ^{o}C'de inkübe edilerek belirlenmiştir.

Desulfotomaculum cinsine ait izolatların hücre sayısının belirlenmesi için inkübasyon periyodunda her bir korozyon hücresinden örnekler alınmış ve Petroff-Hausser lamı ile Nikon Eclipse 50i mikroskobu kullanılarak sayım yapılmıştır. Örnekler %1'lik formalin ile seyreltilmiştir.

3.2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal analizler standart korozyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak ise platin elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanmış ve elektrokimyasal denemeler yapılmıştır. *Desulfotomaculum* cinsine ait iki izolatın biyokorozyon etkisi, etkin konsantrasyonu belirlenmiş olan biyosidal bileşiklerin korozyon inhibisyon etkisi, açık devre potansiyeli, doğrusal taramalı voltametri, Tafel ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri ile belirlenmiş ve adı geçen analizler CH Instruments 660B ile yapılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Tez çalışmasında kullanılan Ch Instruments 660B ve deney düzeneği

Desulfotomaculum cinsine ait biyokorozyon davranışının belirlenmesi ve biyosidal bileşiklerin korozyon inhibisyonlarının tespiti için dört adet korozyon hücresi hazırlanmış ve 0, 24, 72, 120 ve 168. saatlerde sözü geçen analizler yapılmıştır.

Açık devre potansiyelinin (OCP) belirlenmesi

Elektrokimyasal analizlerde ilk olarak OCP değerleri belirlenmiştir. Deney başlangıcında sistemin denge potansiyelinin belirlenmesi amacıyla OCP, 7200 saniye boyunca takip edilmiştir. Devam eden deney sürecinde ise OCP 1800 saniye takip edilerek bu süre sonundaki potansiyel değerinde diğer elektrokimyasal analizler yapılmıştır.

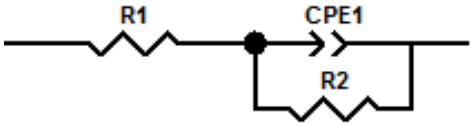
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) belirlenmesi

Empedans parametrelerinin belirlenmesi için tespit edilen OCP değerinde 0.005 – 100000 Hz aralığında 0.005 genlik ile EIS analizleri yapılmıştır. Toplam empedans, çözelti direnci, yük transfer direnci gibi empedans parametreleri ZsimDemo3.22d demoversion, 1999-2007 EChem Software, Zview Version 3.2, 1990-2009, Scribner Associates Inc. ve EIS Spectrum Analyser Beta Release 2001-2008 programları kullanılarak hesaplanmıştır. Nyquist grafiklerine uygun olan eşdeğer devreler ise Zview Version 3.2, 1990-2009, Scribner Associates Inc. programı ile çizilmiştir.

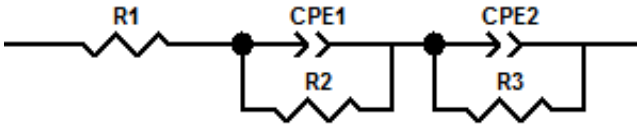
Mikrobiyal korozyonda polorizasyon direnci ve yüzeyde oluşan yığının kapasit etkisinin belirlenebilmesi için EIS çalışmalarıyla eş değer devrenin bulunması önemlidir. Eşdeğer devre belirlenmesinde oluşan biyofilm kalınlığı ve mikroskobik analiz yapılması önem taşımaktadır. Yapılan literatür taramasında bu durumda dikkate alınarak pek çok devrenin önerildiği görülmüş ve en çok önerilen 5 eş değer devre ile geçekleştirilen tez çalışmasında elde edilen EIS verilerinden teorik hesaplamalar yapılmıştır (Hladky *vd.* 1980, Baboian 1986, Silverman ve Carrico 1988, Silverman 1989, Silverman 1990, Silverman 1991, Silverman *vd.* 1995, Silverman 2000, Yuan *vd.* 2007).

Yapılan tez çalışmasında elde edilen deneysel veriler aşağıdaki devreler kullanılarak, ZsimDemo3.22d demoversion, 1999-2007 EChem Software, Zview Version 3.2, 1990-2009, Scribner Associates Inc. ve EIS Spectrum Analyser Beta Release 2001-2008 programları ile teorik olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.4'de gösterilen devrelerde çözelti direnci (Rs) R1, polarizasyon direnci (Rp) R2, yük transfer direnci (Rct) R3 ve R4 dirençleri ile belirtilmektedir. CPE1, polarizasyon yükü (CPEp), CPE2, cift tabaka yükü (CPEdl) olarak adlandırılmıştır.

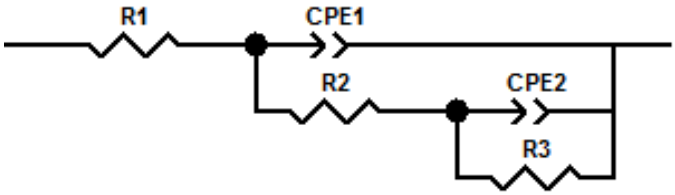
1. Eşdeğer Devre:



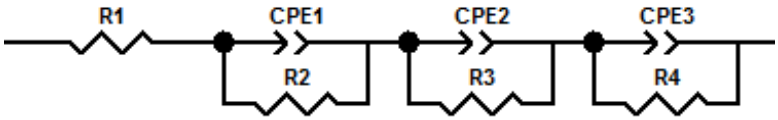
2. Eşdeğer Devre:



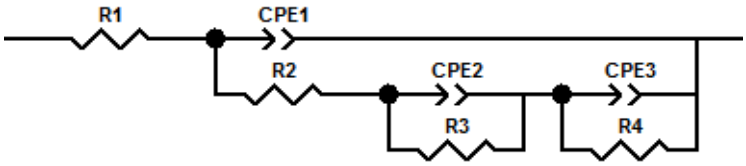
3. Eşdeğer Devre:



4. Eşdeğer Devre:



5. Eşdeğer Devre:



Şekil 3.4 Teorik hesaplamalarda kullanılan eşdeğer devre şekilleri

Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve Tafel ekstrapolasyon grafiklerinin çizilmesi ve kullanılan biyosit bileşiklerin inhibisyon etkinliklerinin hesaplanması:

Tafel polarizasyon eğrileri -1.4 – 0.15 potansiyel aralığında 0.001 (mV) tarama hızı ile çizilen LSV grafiklerinden elde edilmiştir. Tafel polarizasyon grafiklerinden korozyon potansiyeli (*Ecorr* mV), m korozyon akımı (*Icorr* $\mu A/cm^2$), yıllık korozyon oranı (K.Oranı) hesaplanmıştır. Kullanılan bileşiklerin korozyon inhibisyon etkinlikleri, Tafel polarizasyon grafikleri ile tespit edilen *Icorr* değerlerinden aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$IE\% = [(Icorr - Iinh)/Icorr] * 100$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Gerçekleştirilen tez çalışmasında *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarının x65 çeliğinin korozyonuna etkisi belirlenerek, çeşitli biyositlerin bu bakteriler nedeniyle oluşan biyokorozyona karşı gösterdikleri korozyon inhibisyon aktiviteleri araştırılmıştır.

4.1. x65 Çeliğine Ait Analiz Sonucu

Çalışma elektrodu olarak kullanılmak üzere BOTAŞ Yumurtalık, Türkiye tesisleri boru hattında kullanılmakta olan API SL x65 kodlu çelik borudan numune temin edilmiştir. Bu numuneden 5x5 cm boyutlarında bir parça hazırlanmış ve madde analizi için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne gönderilmiştir. Yapılan analiz sonucunda x65 çeliğinin içeriği aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 x65 çeliğinin metal analiz sonuçları

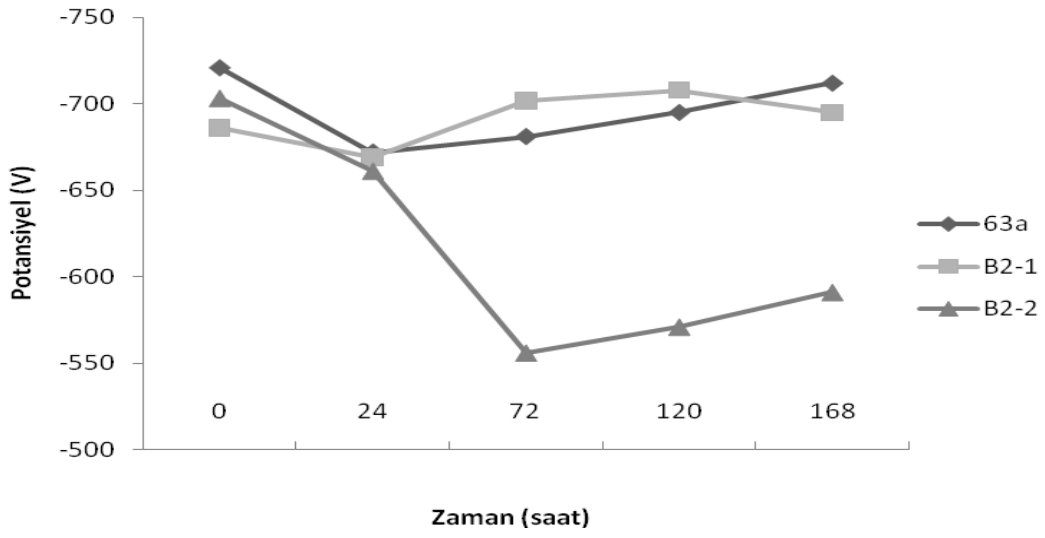
Madde	%	Madde	%
Demir (Fe)	98.3	Vanadyum (V)	0.0031
Karbon (C)	0.074	Tungsten (W)	<0.010
Silikon (Si)	0.243	Kurşun (Pb)	<0.0030
Mangan (Mn)	1.18	Magnezyum (Mg)	<0.0010
Fosfor (P)	0.013	Bor (B)	0.0008
Kükürt (S)	0.0047	Kalay (Sn)	<0.0010
Krom (Cr)	0.014	Çinko (Zn)	<0.0020
Nikel (Ni)	0.021	Arsenik (As)	0.0059
Molibden (Mo)	<0.0020	Bizmut (Bi)	<0.0020
Aliminyum (Al)	0.037	Kalsiyum (Ca)	0.0004
Bakır (Cu)	0.030	Seryum (Se)	<0.0030
Kobalt (Co)	0.0095	Zirkonyum (Zi)	0.0022
Titanyum (Ti)	0.014	Lantanum (La)	<0.0010
Niobyum (Nb)	0.030		

4.2. *Desulfotomaculum* Cinsine Ait İzolatların x65 Çeliğinin Biyokorozyonuna Etkisi

Gerçekleştirilen tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuarı kültür koleksiyonunda bulunan *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-1 ve B2-2 izolatları kullanılmıştır.

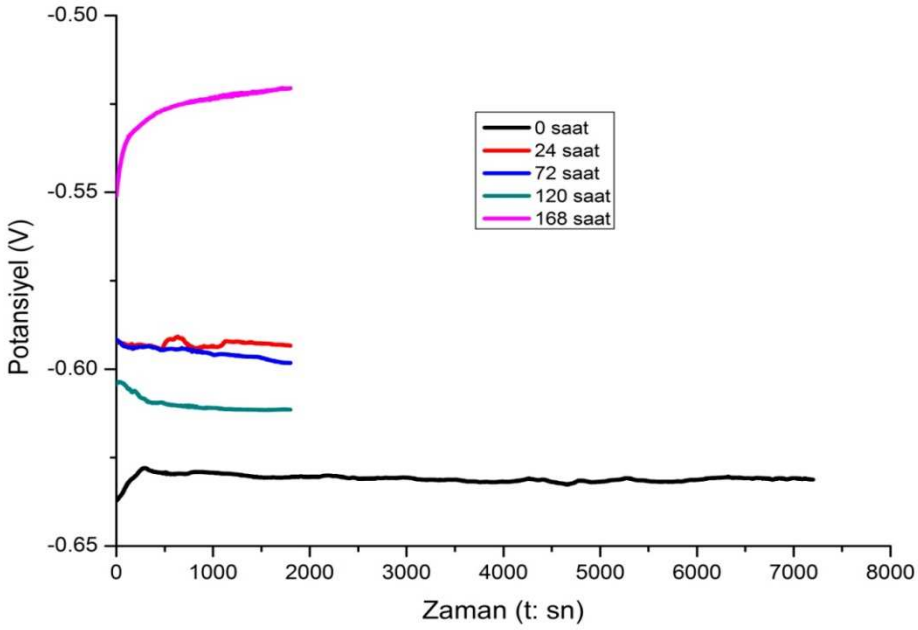
4.2.1. *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının x 65 çeliğinin açık devre potansiyeli (OCP) üzerine etkileri

Yapılan tez çalışmasında *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarına ve steril besiyerine ait OCP değerleri deney başlangıcında 7200 ve diğer günlerde ise 1800 saniye takip edilmiştir (Şekil 4.1). *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatları ve 63a besiyeri için inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri Şekil 4.2 - 4.4'de gösterilmiştir.

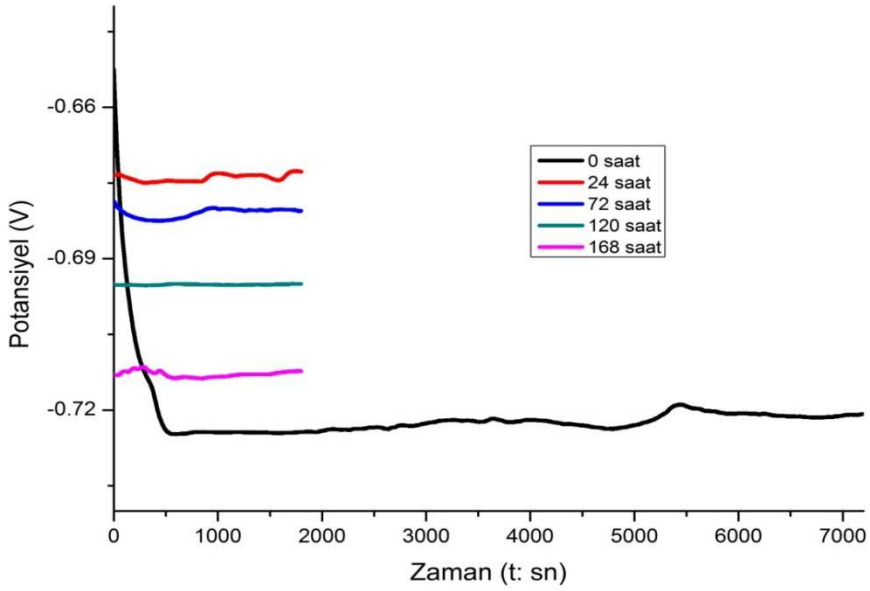


Şekil 4.1 63a besi ortamı ve *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarının OCP'ne etkisi (T:30 ^{o}C)

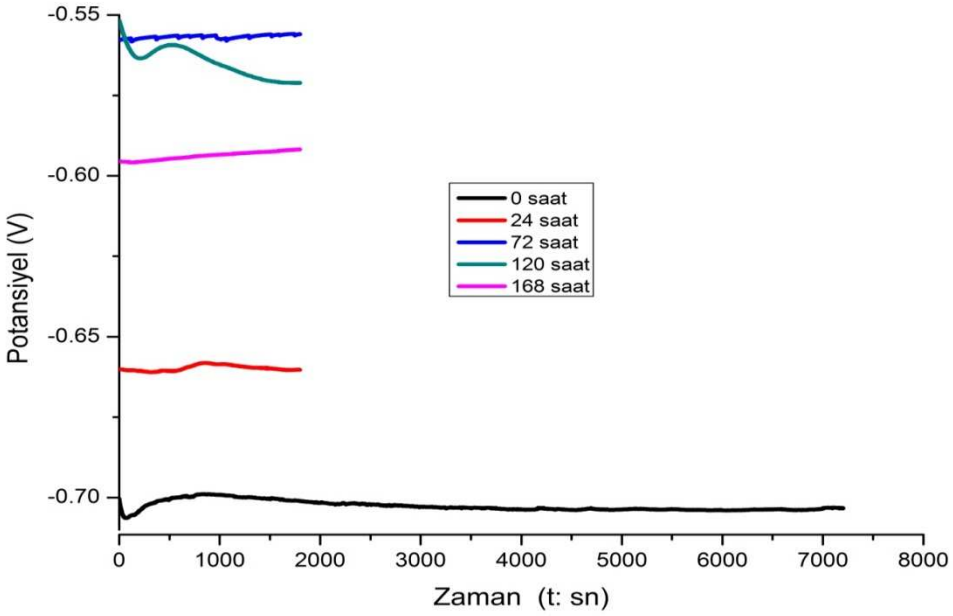
Gerçekleştirilen tez çalışmasında bakteriyel izolatların x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Yukarıdaki şekilden de anlaşıldığı üzere, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı OCP'yi *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatında daha pozitif bir değere doğru kaydırmıştır. Tez çalışmasında kullanılan 63a besi ortamı ise inkübasyon periyodu başında ve sonunda çeliğin OCP değerini değiştirmemiştir. İnkübasyon periyodu sonunda *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı için -695 mV, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı için -591 mV, 63a besiyeri için ise -712 mV olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.2 63a besi ortamının inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri (T:30 ^{o}C)



Şekil 4.3 *Desulfotomaculum sp.* B2-1 izolatının inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri (T:30 ^{o}C)



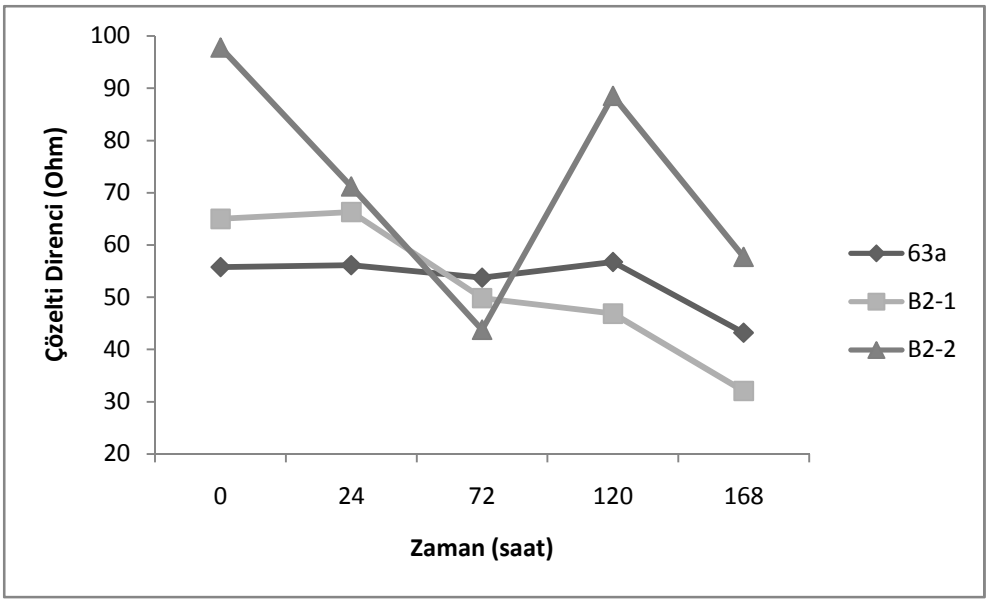
Şekil 4.4 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının inkübasyon periyodu boyunca elde edilen OCP grafikleri (T:30 ^{o}C)

4.2.2. *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının x65 çeliğinin yüzey özelliğinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmesi

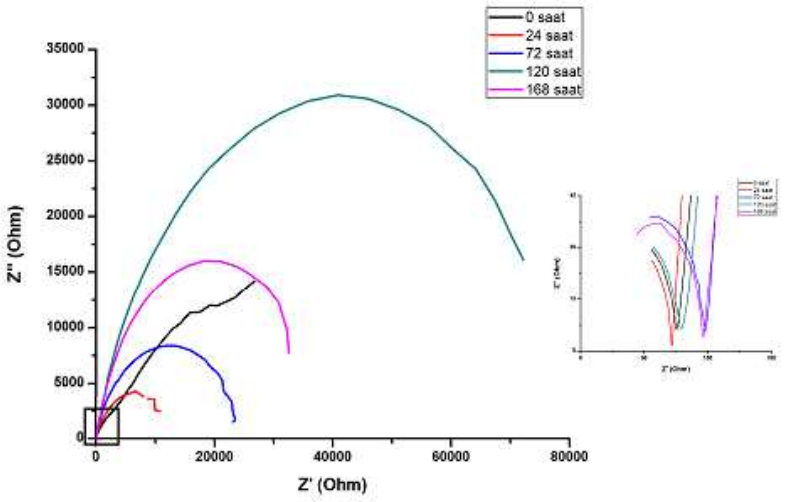
Gerçekleştirilen tez çalışmasında 63a besiyerinin ve *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının x65 çeliğinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları ile direnç ve yük değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla EIS grafikleri CH instruments 660b ile çizilmiştir. EIS verilerinde çözelti direnci Rs ile ifade edilirmiş ve Rs değerindeki düşüş metalin korozyonundaki artışı göstermektedir.

Tez çalışmasında EIS ile ilgili çizelgelerde verilen Rs değerleri daha önce belirtilmiş olan programlar ile eş değer devrelere uygun olarak hesaplanmış, eşdeğer devrelere göre yapılan bu hesaplarda programların verdiği Rs sonuçlarında ±10 Ω'luk farklılıklar görülmüştür.

Şekil 4.5'da görüldüğü üzere inkübasyon periyodu boyunca 63a besiyeri çözelti direncini değiştirmemiştir. Inkübasyon periyodunun başlangıcında x65 çeliğinin Rs değeri 55.74 ohm, 24. saattte 56.14 ohm, 72. saatte 53.72 ohm, 120. saatte 56.73 ohm olarak belirlenmiştir, bunun yanında inkübasyon periyodunun sonunda Rs değeri 43.78 ohm değerine düşmüştür. Şekil 4.6'de ise 63a besiyerinin EIS grafikleri görülmektedir. Sekil 4.6'da ise EIS grafiklerinden anlaşıldığı üzere 63a besi ortamının x65 çeliğinin Rs değerlerine 120 ve 168 saatlerde benzer biçimde etki göstermiştir.



Şekil 4.5 x65 çeliğinin Rs değerlerine 63a besiyeri, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarının zamana bağlı etkisi (T:30 ^{o}C)



Şekil 4.6 63a besi ortamının x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.2'de 63a besiyerinin EIS verileri ile birinci, ikinci ve üçüncü devreye göre yapılan teorik hesaplamalar ve Rs, Rct değerleri verilmiştir. 63a besiyerine ait Rs değerleri ve Rct değerlerinin inkübasyon periyodu başında ve sonunda yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.2 63a besiyerinin x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEdl (μF)	n1	Rp (Ω)
0	72.301	125.03	0.62169	30181
24	68.058	377.07	0.7892	11124
72	87.815	74.269	0.81508	23180
120	75.615	61.445	0.79958	84093
168	84.497	183.5	0.82479	41588

(b)

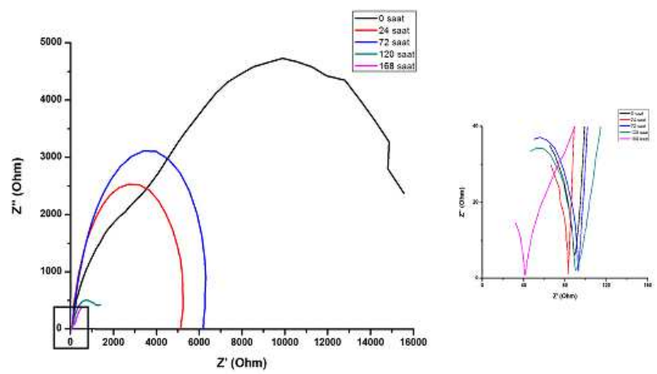
Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (μF)	n1	Rp (Ω)	CPEdl (μF)	n2	Rct (Ω)
0	69.352	234.6	0.67297	40639	63.223	0.82778	2664.4
24	71.41	0.00584	0.98375	92.994	435.08	0.79151	12057
72	88.683	943	1	9813.6	7.4424	0.82941	13642
120	73.698	67.854	0.8354	77665	496.64	0.65676	3223.9
168	82.774	412	0.71061	8015.1	311.17	0.96405	28863

(c)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (μF)	n1	Rp (Ω)	CPEdl (μF)	n2	R3(Ω)
0	70.778	44.157	0.79841	3914.1	193.01	0.58811	52521
24	9.889	269.56	0.88131	3384	456.09	0.80593	8212.3
72	88.938	65.237	0.84433	16312	289.67	0.95885	74444.4
120	74.615	61.454	0.79958	8249.5	$8.43x10^{-13}$	0.00618	75844
168	84.497	183.5	0.82479	39438	440.48	$5.68x10^{-15}$	40620

Desulfotomaculum sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin EIS grafikleri üzerindeki etkisi Şekil 4.7'de ve bu verilerden yapılan teorik hesaplama sonuçları ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Desulfotomaculum sp. B2-1 izolatının inkübasyon periyodu boyunca Rs değerini 64.97 ohm'dan 32.05 ohm değerine düşürmüştür. Bunun yanında *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı ise x65 çeliğinin başlangıçta 97.79 ohm olan Rs değerini 72. Saatte 43.71 ohm değerine düşürmüştür, inkübasyon periyodu sonunda çeliğin Rs değeri 57.70 ohm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin empedansına etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.3 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar, b. 2. Devreye göre yapılan hesaplamalar, c. 3. Devreye göre yapılan hesaplamalar,d. 4. Devreye göre yapılan hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEdl (µF)	n1	Rp (Ω)
0	78.293	97.759	0.68968	13008
24	81.764	285.15	0.92274	5363.9
72	86.637	319.85	0.88172	6662.30
120	$1.11x10^{-12}$	500	0.22352	137.03
168	39.868	500	1	91.178

(b)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (µF)	n1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	n2	Rct (Ω)
0	12.75	0.01491	0.98987	70.602	284.13	0.92574	5352.1
24	81.249	478.2	1	2.117	284.2	0.92608	5350.90
72	16.046	316.63	0.89323	6599.90	0.0352	0.97177	77.39
120	$8.22x10^{-5}$	500	0.40188	13.567	499.95	0.27579	129.07
168	$1.54x10^{-12}$	500	0.27064	62.455	0.00504	0.384	$1.01x10^{-13}$

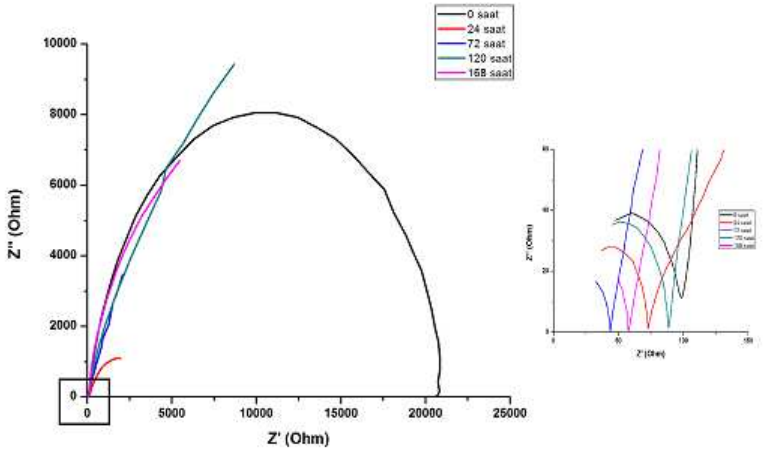
(c)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (µF)	n1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	n2	R3
0	85.22	39.82	0.8514	3935.3	254.05	0.69181	13773
24	81.872	272.68	0.93258	1578.8	30.65	0.59326	3833.2
72	16.093	0.04	0.97225	77.368	316.60	0.89323	6599.80
120	76.609	499.41	0.95313	1.40	500.00	0.081	345090
168	$5.72x10^{-12}$	500.00	0.27065	57.262	499.81	0.02536	5.21

(d)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	R3: (Ω)	Q3 (µF)	F3	R4: (Ω)
120	17.25	3164.8	0.85876	972.6	45.384	0.9623	72.54	12039	0.47437	$2.03x10^{6}$
168	8.461	4481.8	0.58625	244	0.02239	1.027	31.72	64686	0.97457	749.3

Desulfotomaculum sp. B2-2 izolatının x65 çeliğinin EIS grafikleri üzerindeki etkisi Şekil 4.8'da ve bu verilerden yapılan teorik hesaplama sonuçları ise Çizelge 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.8'de görülen grafiklerden anlaşıldığı üzere *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı inkübasyon periyodu boyunca Rs değerini düşürmüştür.



Şekil 4.8 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının x65 çeliğinin empedansına etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.4 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının direnç ve yük değerleri a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalard. 4. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEdl (µF)	n1	Rp (Ω)
0	84.783	20.915	0.86249	20726
24	71.18	500	1	179.32
72	43.71	460.24	0.68256	530000
120	81.861	500	0.88421	7285.3
168	54.563	500	1	121.63

Çizelge 4.4 *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının direnç ve yük değerleri a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (b) 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalard. 4. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(b)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (µF)	n1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	n2	Rct (Ω)
0	19.969	0.03594	0.98357	78.164	19.662	0.8802	20439
24	40.39	499.45	0.84961	$1.00x10^{6}$	499.99	0.49869	824550
72	17.065	496.38	0.47715	$1.40x10^{-7}$	500	0.65665	995320
120	66.69	500	0.5944	$1.00x10^{6}$	499.79	0.86215	0.00044
168	$1.23x10^{-12}$	0.01093	0.99718	55.01	500	1.00	121.39

(c)

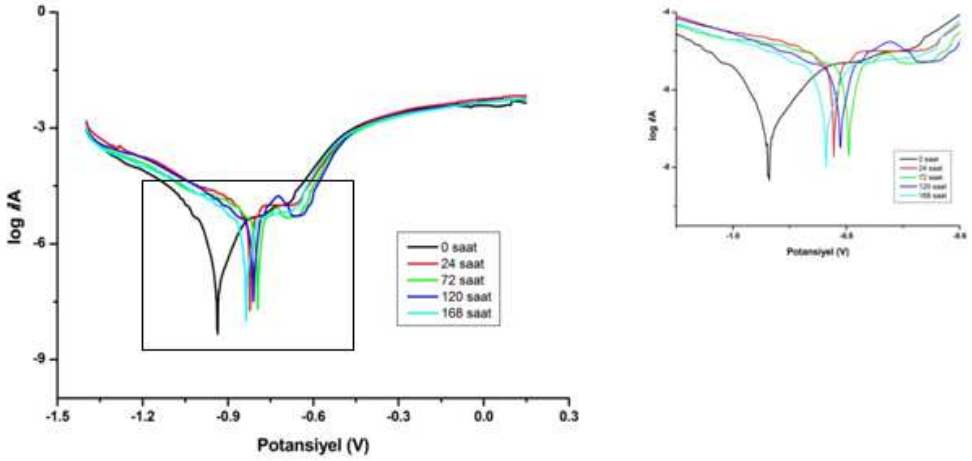
Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (µF)	n1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	n2	Rct (Ω)
0	84.783	20.92	0.86249	18216	$1.26x10^{-10}$	0.285	66874
24	55.574	500	0.49423	22.373	500	0.93888	351.74
72	39.737	500	0.94271	1422	500	0.37199	919360
120	82.383	500	0.90482	$3.41x10^{-7}$	332.49	0.51829	77968
168	48.697	457.51	0.54959	18.142	500	1	$1.00x10^{6}$

(d)

Zaman (saat)	Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	R3: (Ω)	Q3 (µF)	F3	R4 (Ω)
24	16.62	1843.2	0.83319	25.72	0.038279	1.001	55.82	3174.2	0.6954	3699
72	6.452	6432.5	0.78165	484.3	0.031009	0.99272	36.98	4293.1	0.79931	34691
120	15.18	1395.7	0.83741	2561	0.030944	0.99073	73.25	1558.9	0.85217	31291
168	12.78	13579	0.53493	$1.69x10^{14}$	0.014696	1.014	44.42	2127.9	0.88666	16325

4.2.3. *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının doğrusal taramalı voltametri (Lineer Scan Voltammetry, LSV) yöntemi ile x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin belirlenmesi

Doğrusal taramalı voltametri (LSV) grafikleri çalışma elektrodunun korozyona uğrama hızı hakkında bilgi vermektedir. LSV çalışmalarından elde edilen sayısal veriler kullanılarak Tafel ekstrapolasyon grafikleri çizilmiştir. Tafel grafiklerinden ise korozyon potansiyeli (*Ecorr*), korozyon akımı (*Icorr*) ve yıllık K. oranı hesaplanmıştır. Korozyon potansiyelinin düşmesi buna karşılık akım yoğunluğunun artması korozyonun arttığını göstermektedir.



Şekil 4.9 x65 çeliğinin 63a besi ortamında elde edilen Tafel ektrapolasyon eğrileri (T:30 ^{o}C, t:168 saat)

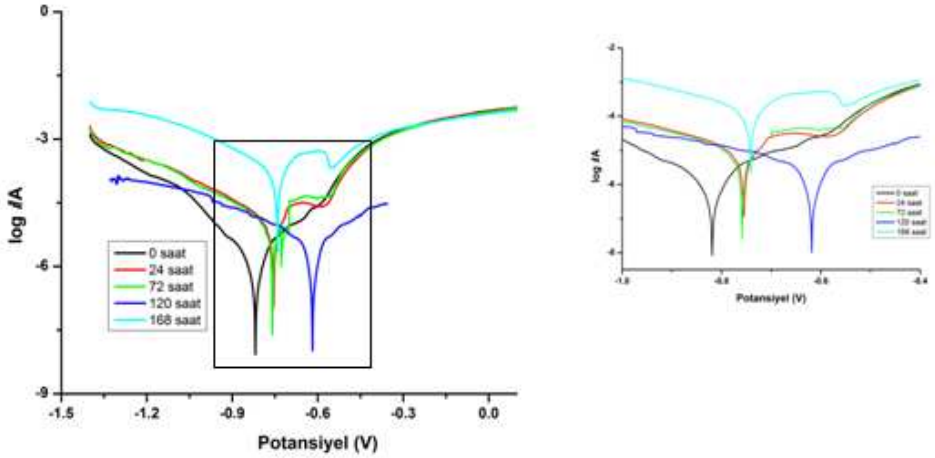
Gerçekleştirilen tez çalışmasında 63a besiyerine ait LSV eğrilerinden yapılan tafel hesaplarına ait grafik Şekil 4.9'da ve bu hesaplar ile elde edilen *Ecorr*, *Icorr*, K. oranı sonuçları Çizelge 4.5'de görülmektedir. Korozyon potansiyelinin inkübasyon periyodunda 100 mV pozitife doğru kaydığı görülmüştür. Korozyon akım yoğunluğunun ise 1.51 µA/cm^2 değerinden 13.44 µA/cm^2 değerine arttığı bulunmuştur. Korozyon akımından hesaplanan K. oranının da benzer olarak inkübasyon periyodu sonunda yükseldiği bulunmuştur. Ancak çizelgede özetlenmiş olan sonuçlardan

anlaşıldığı üzere korozyon verilerindeki artış zaman içinde daha fazla artmamakta, 120 saatlik inkübasyondan sonra yaklaşık olarak aynı değerlerde kalmaktadır.

Çizelge 4.5 63a besiyerinin x65 çeliğinin *Ecorr*, *icorr*, K. oranlarına etkisi (T:30 ^{o}C, t:168 saat)

Zaman (saat)	*Ecorr* (V)	*icorr* (μA)	*Icorr* (μA/cm^2)	K. oranı (mil/yıl)
0	-0.937	0.30	1.51	0.692
24	-0.823	22.66	115.61	52.860
72	-0.796	6.90	35.21	16.100
120	-0.811	2.60	13.28	6.071
168	-0.837	2.63	13.44	6.143

Desulfotomaculum sp. B2-1 izolatına ait Tafel ekspolasyon grafikleri ve ilgili *Ecorr*, *Icorr*, K. oranı değerleri Şekil 4.10 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Yapılan tez çalışmasında inkübasyon periyodunda B2-1 izolatı, korozyon potansiyelini -819 mV değerinden -741 mV değerine yükseltmiş, buna ilaveten inkübasyon periyodu sonunda akım yoğunluğu 2618.88 μA/cm^2 değerine yükseltmiştir. İnkübasyon periyodu sonunda B2-1 izolatının yıllık korozyon oranı yıllık 1200 mil olarak bulunmuştur.

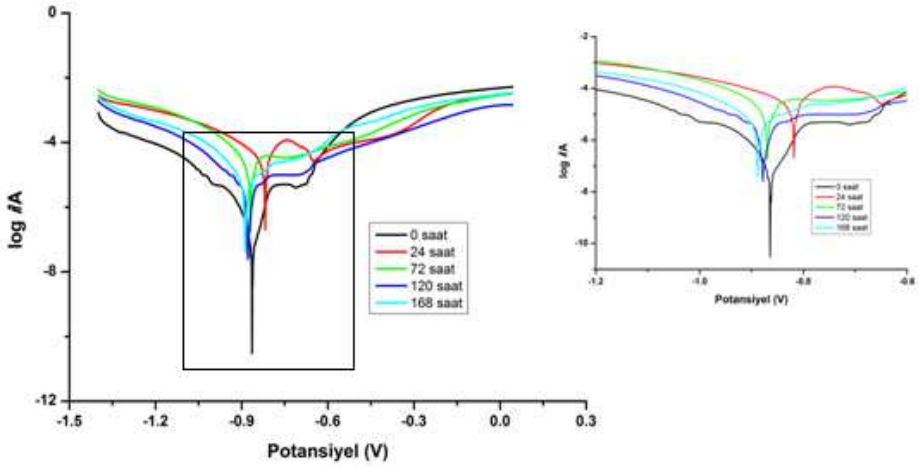


Şekil 4.10 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında x65 çeliğinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri (T:30 ^{o}C, t:168 saat)

Çizelge 4.6 *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-1 izolatının x65 çeliğinin *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranlarına etkisi (T:30 ^{o}C, t:168 saat)

Zaman (saat)	*Ecorr* (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* (µA/cm^2)	K.oranı (mil/yıl)	Hücre Sayısı (x10^9 hücre/ml)
0	-819	1.23	6.27	0.00287	
24	-755	33.59	171.38	77.8	1.44
72	-759	27.78	141.73	64.8	0.71
120	-618	2.65	13.49	6.17	0.71
168	-741	513.30	2618.88	1200	1.33

Desulfotomaculum sp. B2-2 izolatı varlığında inkübasyon periyodu boyunca elde edilen Tafel estrapolasyon grafikleri Şekil 4.11'de ve ilişkili teorik hesaplamalar ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. Yapılan deney sonunda *Ecorr* değeri -888 mV, *Icorr* ise 59.95 µA/cm^2 olarak bulunmuştur. İnkübasyon periyodu sonunda *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı nedeniyle oluşan yıllık korozyon oranı ise 27.4 mil olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 x65 çeliğinin *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.7 *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-2 izolatının x65 çeliğinin mikrobiyal korozyonunda *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranlarına etkisi (T:30 ^{o}C, t:168 saat)

Zaman (saat)	*Ecorr* (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* (µA/cm^2)	K.oranı (mil/yıl)	Hücre sayısı (x10^9 hücre/ml)
0	-864	0.66	3.37	1.539	
24	-818	65.09	332.09	151.8	0.45
72	-870	58.75	299.74	137	0.87
120	-878	4.52	23.04	10.53	0.97
168	-888	11.75	59.95	27.4	0.41

Yapılan tez çalışmasında deneyler için kullanılan *Desulfotomaculum* cinsine ait iki izolat x65 çeliğinin korozyonunu benzer şekillerde etkilemişlerdir.

4.3. Sürfektan Maddelerin Biyosidal Aktiviteleri ve Korozyon İnhibisyon Etkileri

Sürfektan maddeler yüzey gerilimini düşürerek bakteriyel hücrelerin yüzeye tutunmasını engelleyerek korozyon oluşumunu önler ve korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir. Yapılan tez çalışmasında üç tane katyonik bir tane anyonik özellikte olmak üzere dört farklı sürfektan madde kullanılmıştır. Bu katyonik sürfektan maddeler dodesiltrimetil amonyum bromür (DTMAB) (Fluka), heksadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMAB) (Fluka), setil piridinyum klorür monohidrat (CPCM) (Sigma), anyonik sürfektan madde ise sodyum dodesil benzen sülfonattır (DBS-Na) (Fluka).

Yapılan tez çalışmasında öncelikle sürfektan maddelerin *Desulfotomaculum* sp. izolatları üzerine biyosidal aktiviteleri belirlenmiştir. Bu amaçla 5, 10, 20, 40 ve 60 mg/L konsantrasyonlarda, 10 mL besiyerine eklenen sürfektan madde varlığında *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının gelişimi karakteristik demir presipitatlarının oluşturduğu siyah renk ile 24 saat takip edilmiştir.

Çizelge 4.8 Sürfektan maddelerin biyosidal etki konsantrasyonları

		5	10	20	40	60
DTMAB	B2-1	+	+	+	+	+
	B2-2	+	±	-	-	-
HDTMAB	B2-1	+	+	+	+	+
	B2-2	±	±	±	-	-
CPCM	B2-1	+	+	+	+	+
	B2-2	±	±	-	-	-
DBS-Na	B2-1	+	+	+	+	+
	B2-2	±	±	±	-	-

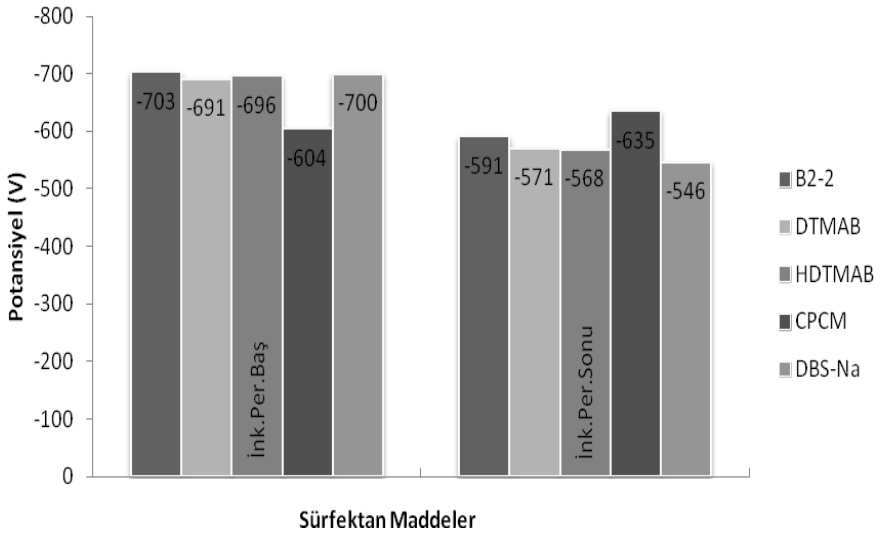
Çizelge 4.8'de görülen sonuçlardan anlaşıldığı üzere sürfektan maddeler *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının gelişimini engellememiştir. Buna karşılık tez çalışmasında kullanılan diğer izolat olan *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının gelişimi üzerinde 20 mg/L konsantrasyonda etki göstererek, gelişimi azaltmıştır. Bu nedenle sürfektan maddelerin korozyon inhibitör etkilerinin belirlenmesi için *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı ve 20 mg/L sürfektan konsantrasyonu kullanılmıştır.

4.3.1. Sürfektanların *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin OCP'i üzerine etkileri

Yapılan tez çalışmasında kullanılan *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının en yüksek korozyon oranına inkübasyon periyodunun sonunda, yani yedinci günde en yüksek değere ulaşmış olmalarından dolayı tezin bundan sonraki kısmındaki analizler inkübasyon periyodunun başlangıcında ve sonunda yapılmıştır.

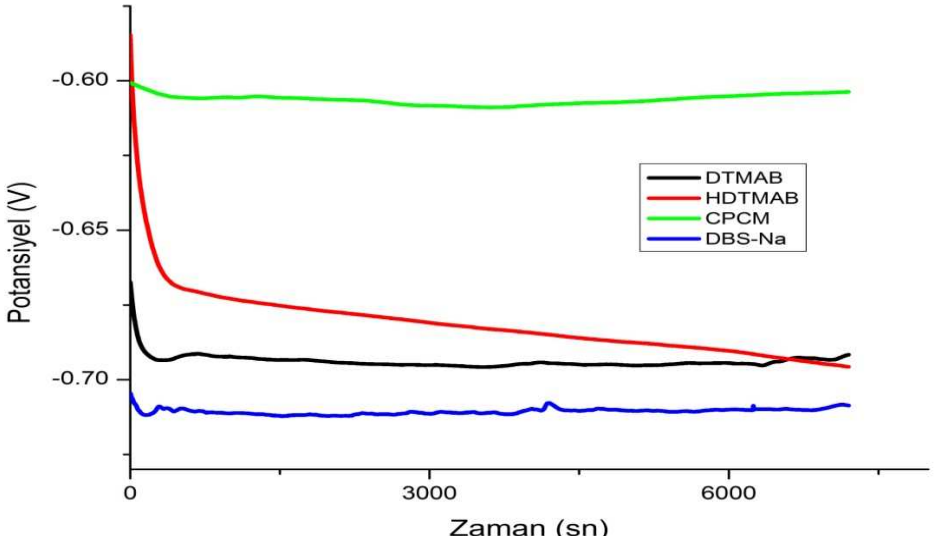
Korozyonun tespit edilmesinde OCP belirlenmesi ilk yapılan elektrokimyasal analiz yöntemidir. *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının OCP değerleri inkübasyon periyodunun başlangıcı ve sonunda sırasıyla -703 mV ve -591 mV olarak belirlenmiştir.

DTMAB ve HDTMAB Şekil 4.12'de görülen değerlere göre benzer sonuçlar göstermiş ve deney başlangıcında -703 mV olan OCP değerini sırasıyla -691 ve -696 mV değerlerine yükseltmiştir. DBS-Na deney başlangıcında OCP değerini değiştirmemiştir. Buna karşılık CPCM OCP'sini -604 mV değerine yükseltmiştir.

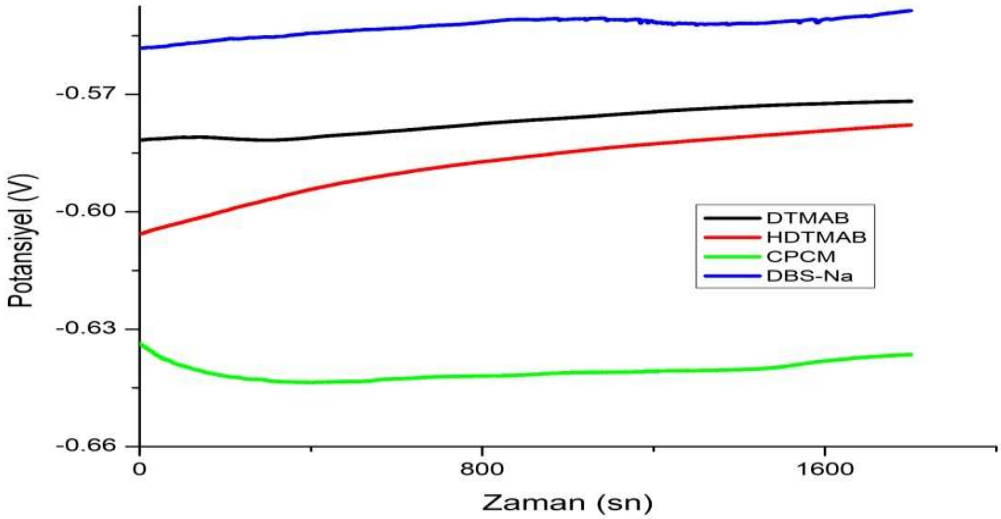


Şekil 4.12 Sürfektan maddelerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında, x65 çeliğinin OCP'ne etkisi (T:30 ^{o}C)

Sürfektan maddeler ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında x65 çeliğinin OCP değeri Şekil 4.12'de görülmektedir. İnkübasyon periyodunun başlangıcında -703 mV'dan inkübasyon periyodunun sonunda -591 mV'a düşmüştür. Sürfektan maddeler ise çeliğin OCP değerini, inkübasyon periyodunun başında sırasıyla -691, -696, -604, -700 mV değerlerine doğru değiştirmiştir. İnkübasyon periyodunun sonunda ise kaydedilen OCP değerleri DTMAB, HDTMAB, CPCM; DBS-Na için sırasıyla -571, -568, -635, -546 mV olmuştur. Sürfektan maddeler varlığında kaydedilen OCP grafikleri ise Şekil 4.13'de verilmiştir.



(a)

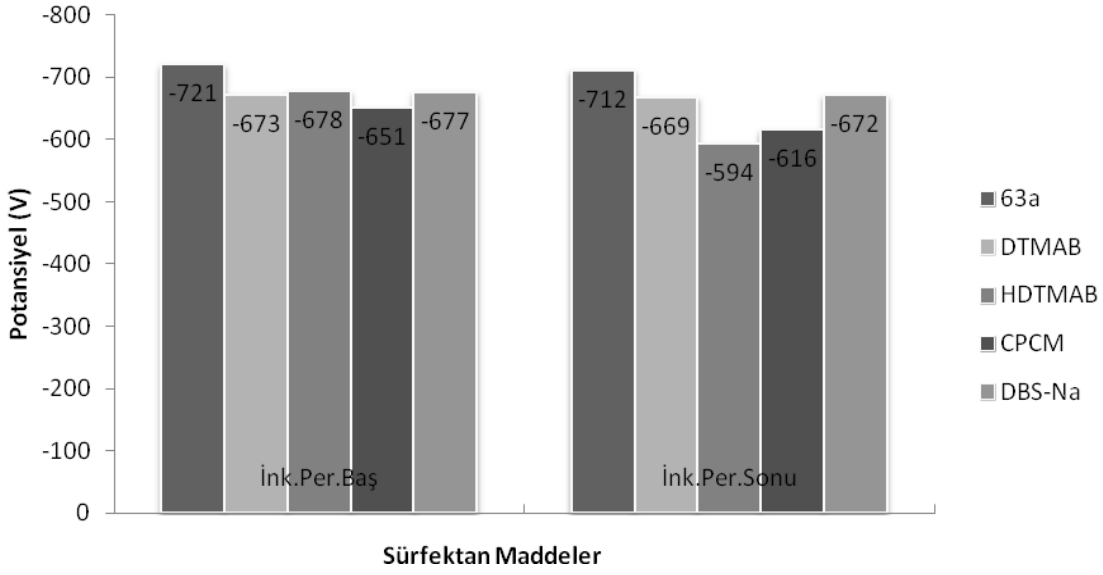


(b)

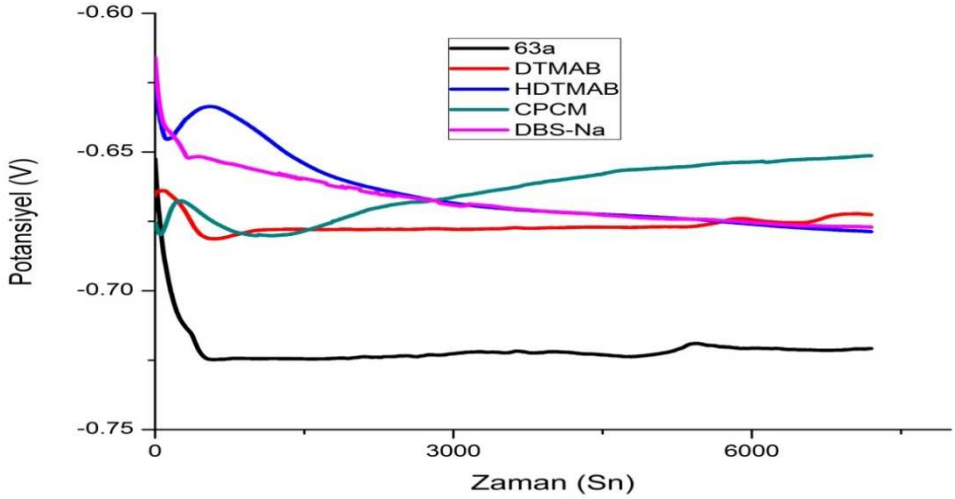
Şekil 4.13 Sürfektan maddeler ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında elde edilen OCP grafikleri a. inkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.3.2. Sürfektanların abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkileri

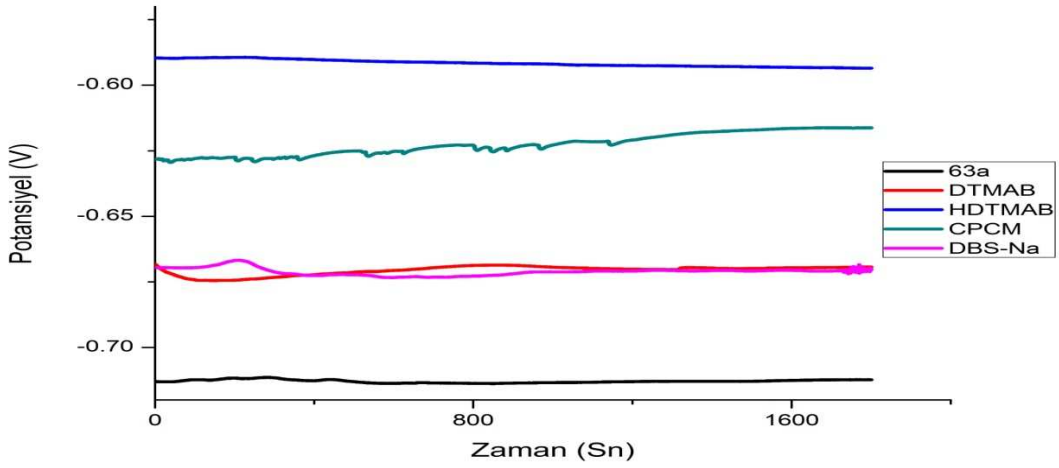
Şekil 4.14'de görüldüğü üzere inkübasyon periyodunun başlangıcında, OCP değerleri DTMAB, HDTMAB, CPCM, DBS-Na için sırasıyla -673, -678, -651, -677 mV iken inkübasyon periyodunun sonunda -669, -594, -616, -672 mV olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında sürfektan maddelerin x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi abiyotik ortamlarda da kaydedilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)



(a)



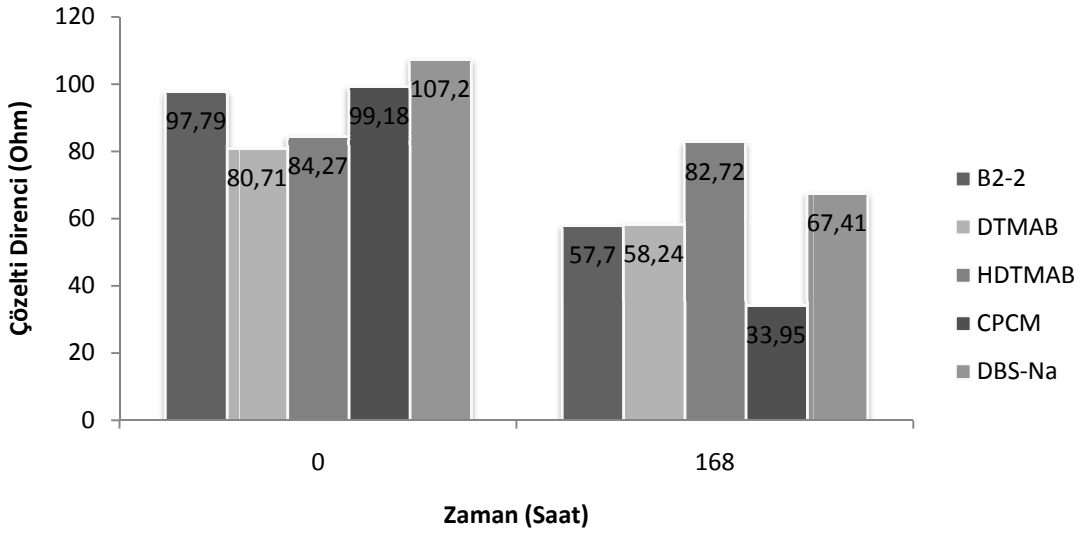
(b)

Şekil 4.15 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda elde edilen OCP grafikleri a. inkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.3.3. Sürfektanların *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi

İnkübasyon periyodunun başlangıcında *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının Rs değeri 97.79 ohm olarak belirlenmiştir. Sürfektan maddeler varlığında, inkübasyon periyodu başlangıcında sürfektan maddeler, Rs değerini DTMAB, HDTMAB, CPCM, DBS-Na için sırasıyla 80.71, 84.27, 99.18, 107.2 ohm olarak değiştirmiştir. İnkübasyon periyodu sonunda ise Rs değerleri DTMAB, HDTMAB, CPCM, DBS-Na için sırasıyla 58.24, 82.72, 33.95, 67.41 ohm olarak belirlenmiştir. Rs değerleri Şekil 4.16'de verilen grafikte görülmektedir.

Sürfektan maddeler varlığında elde edilen EIS grafikleri Şekil 4.17'de ve bu verilere dayanılarak yapılan teorik hesaplamalar Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Sürfektan maddelerin çözelti direncine etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.9 Sürfektan maddelerin *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının bulunduğu ortamda x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkileri a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

		Rs (Ω)	CPEdl (μF)	F	R2(Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-2	84.783	20.915	0.86249	20726
	DTMAB	42.969	210.03	0.50578	196440
	HDTMAB	73.033	362.41	0.63951	9716.5
	CPCM	87.747	184.47	0.60184	5941.5
	DBS-Na	99.68	17.1	0.84207	55105
inkübasyon periyodu sonu	B2-2	54.563	500	1	121.63
	DTMAB	$1.83x10^{-13}$	499.95	0.21657	76.394
	HDTMAB	58.804	500	0.46702	460.62
	CPCM	52.249	25.518	0.63819	$1.00x10^{6}$
	DBS-Na	$1.81x10^{-14}$	500	0.29964	109.94

(b)

		Rs (Ω)	CPEp (μF)	F	R2(Ω)	CPEdl (μF)	F	R3(Ω)
inkübasyon periyodu başı	B2-2	19.969	0.03594	0.98357	78.164	19.662	0.8802	20439
	DTMAB	17.385	202.41	0.53389	90126	0.073109	1	43.406
	HDTMAB	71.935	361.95	0.64032	9691.5	289.7	0.99735	0.40702
	CPCM	5.8812	175.87	0.61681	5712.7	0.011119	1	86.356
	DBS-Na	99.922	34.505	0.79208	49332	22.403	0.99004	11742
inkübasyon periyodu sonu	B2-2	$1.23x10^{-12}$	0.01093	0.99718	55.01	500	1.00	121.39
	DTMAB	35.853	499.09	1	45.629	132.45	0.4072	21.664
	HDTMAB	9.1979	500	0.45918	838070	500	0.61942	0.00351
	CPCM	5.0872	500	0.2944	$1.00x10^{6}$	26.114	0.72208	$1.00x10^{6}$
	DBS-Na	22.157	500	0.59557	614290	22.969	0.63829	11.047

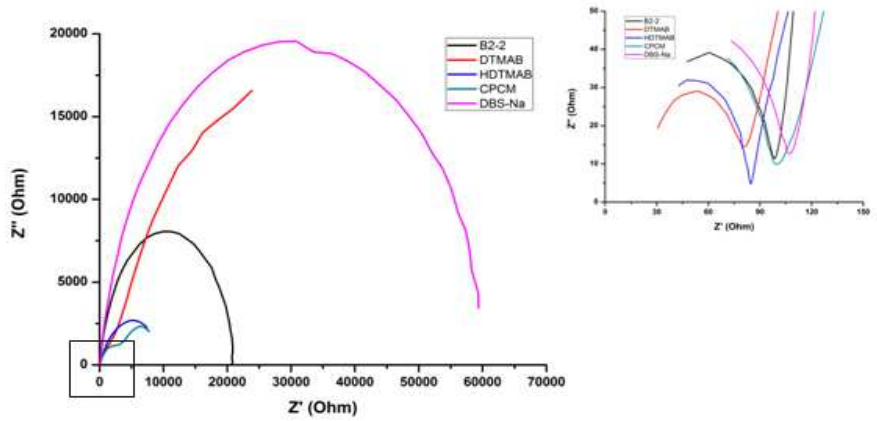
Çizelge 4.9 Sürfektan maddelerin *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının bulunduğu ortamda x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkileri a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(c)

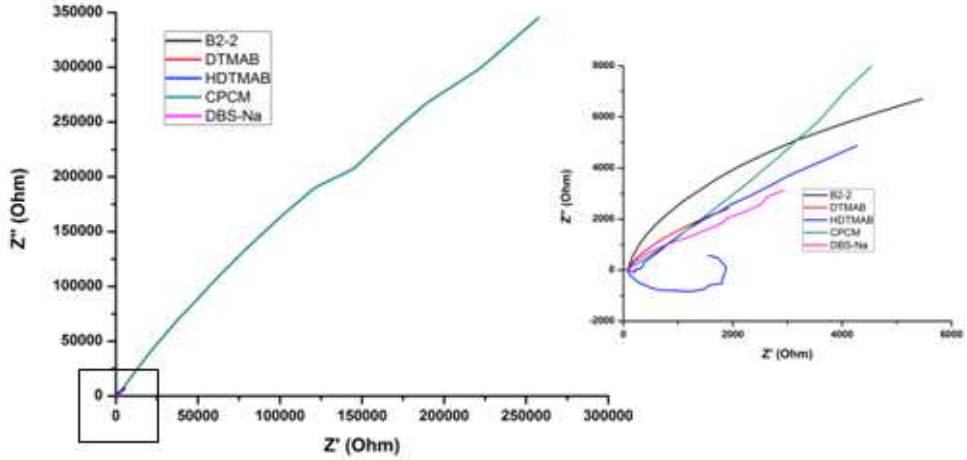
		Rs (Ω)	CPEp (μF)	F	R2(Ω)	CPEdl (μF)	F	R3(Ω)
inkübasyon periyodu başı	B2-2	84.783	20.92	0.8625	18216	$1.26x10^{-10}$	0.285	66874
	DTMAB	46.969	155.06	0.5564	12106	256.63	1	52410
	HDTMAB	72.033	362.41	0.6395	9564.6	1.5535	$1.17x10^{-5}$	151.393
	CPCM	94.036	96.874	0.7218	1933.2	500	0.30592	45232
	DBS-Na	101.18	14.656	869975	$6.53x10^{-9}$	20.102	0.077786	936130
inkübasyon periyodu sonu	B2-2	48.697	457.51	0.5496	18.142	500	1	$1.00x10^{6}$
	DTMAB	16.974	500	0.4035	55.28	500	0.87288	933230
	HDTMAB	8.9985	500	0.4591	808770	367.3	0.9832	166.31
	CPCM	36.227	500	0.6896	0.001994	280.03	0.52243	$1.00x10^{6}$
	DBS-Na	36.227	500	0.6896	0.001994	280.003	0.52243	$1.00x10^{6}$

(e)

	Rs (Ω)	Q1(μF)	F1	R2(Ω)	CPEdl (μF)	F2	R3(Ω)	Q3 (μF)	F3	Rct (Ω)
CPCM İnk. Per. Başlangıcı	94.301	81.781	0.7425	183.49	297.44	0.18861	685630	344.15	0.74686	118.18
CPCM İnk. Per. Sonu	16.865	0.038	1	61.638	58.143	0.87307	993060	41.075	0.5905	85610
DBS-Na İnk. Per Başlangıcı	101.23	14.679	0.8701	$3.87x10^{-9}$	382.64	1	8655.8	21.332	0.04501	814880



(a)



(b)

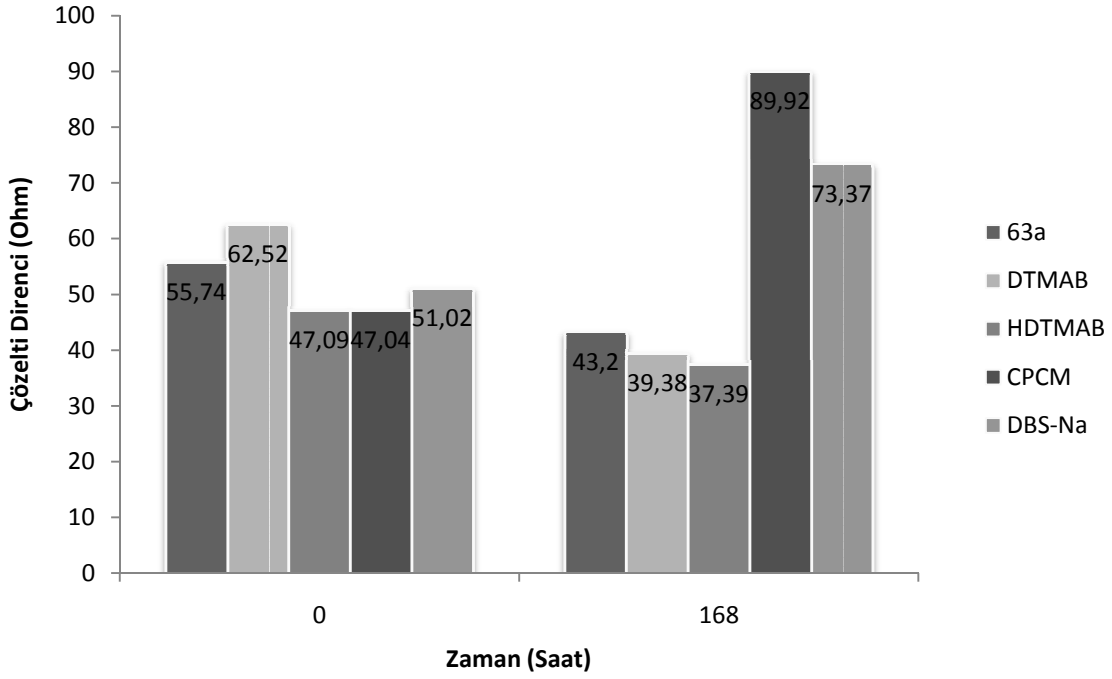
Şekil 4.17 Sürfektan maddelerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında, x65 çeliği EIS grafikleri a. İnkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodu sonu (T:30 ^{o}C)

4.3.4. Sürfektanların abiyotik ortamda x65 çeliğinin EIS'i üzerindeki etkileri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sürfektan maddelerin abiyotik ortamdaki etkileri de araştırılmıştır. Bu amaçla sürfektan maddelerin abiyotik ortamlardaki EIS grafikleri kaydedilmiştir. Şekil 4.18'de belirtilmiş olan sonuçlara göre DTMAB, HDTMAB, CPCM, DBS-Na sürfektan maddelerinin bulunduğu ortamda, inkübasyon periyodu başlangıcında Rs değerleri sürfektan maddeler için sırasıyla 62.52, 47.09, 47.04, 51.02

ohm olarak, inkübasyon periyodu sonunda ise 39.38, 37.38, 89.92, 73.37 ohm olarak belirlenmiştir.

Abiyotik ortamda sürfektan maddeler varlığında, inkübasyon periyodu başlangıcında elde edilen EIS grafikleri Şekil 4.19'de, bu grafiklere dayanılarak yapılan teorik hesaplar ise Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.18 Sürfektan maddelerin abiyotik ortamda Rs değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.10 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkileri a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

		Rs (Ω)	CPEdl (µF)	F	Rp (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	72.301	125.03	0.62169	30181
	DTMAB	66.6	143.84	0.52674	53361
	HDTMAB	76.426	175.74	0.51796	$1.00x10^{6}$
	CPCM	85.313	29.386	0.67259	161320
	DBS-Na	82.382	121.75	0.61896	8345.3
inkübasyon periyodu sonu	63a	84.497	183.5	0.82479	41588
	DTMAB	71.615	163.9	0.73777	84126
	HDTMAB	74.585	76.9	0.7219	$1.00x10^{6}$
	CPCM	99.332	60.711	0.67259	$1.00x10^{6}$
	DBS-Na	99.117	29.614	0.90438	83262

(b)

		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	69.352	234.6	0.67297	40639	63.223	0.82778	2664.4
	DTMAB	69.47	196.7	0.51203	142250	122.69	0.84399	1532.2
	HDTMAB	43.782	249.61	0.77837	42594	500	0.32968	593200
	CPCM	$7.86x10^{-13}$	1.8271	0.48579	183.06	25.563	0.734	131780
	DBS-Na	83.22	74.0580	0.94347	1089.3	229.69	0.56387	9297.5
inkübasyon periyodu sonu	63a	82.774	412	0.71061	8015.1	311.17	0.96405	28863
	DTMAB	68.247	500	0.58322	841090	244.09	0.86299	37426
	HDTMAB	41.342	500	0.36204	892230	93.60	0.89619	451950
	CPCM	$4.61x10^{-12}$	499.92	0.23601	526.11	58.27	0.69535	364400
	DBS-Na	96.286	500	0.63052	6505.2	30.77	0.94518	75885

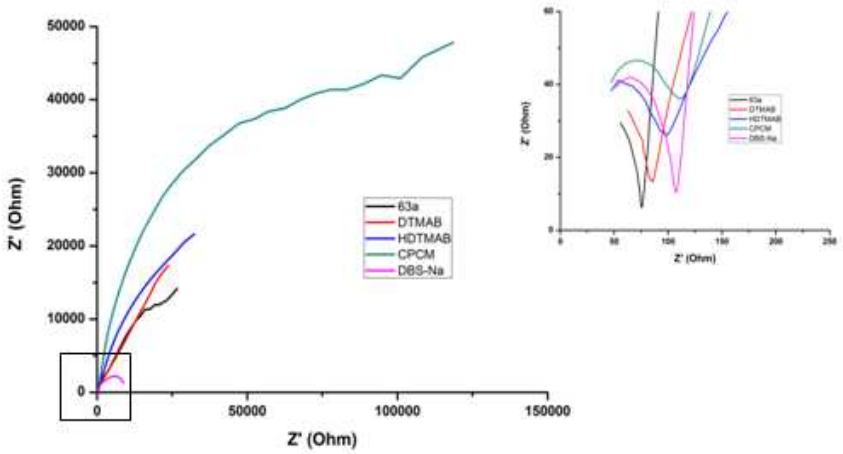
Çizelge 4.10 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkileri a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(c)

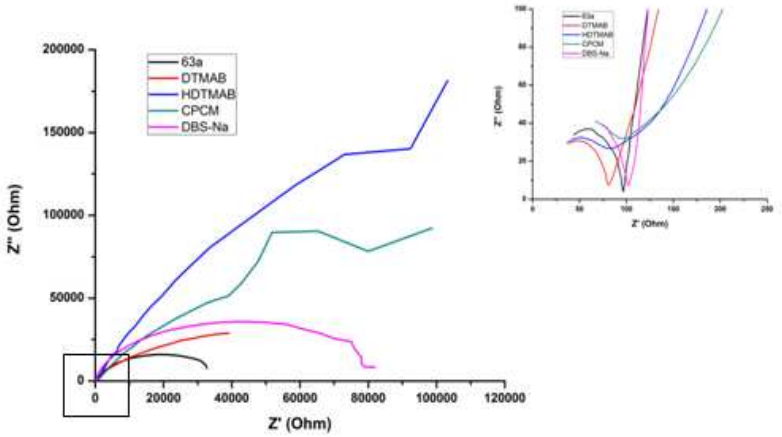
		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	70.778	44.157	0.79841	3914.1	193.01	0.58811	52521
	DTMAB	25.579	125.11	0.3599	96.391	723820	0.72382	$1.00x10^{6}$
	HDTMAB	77.42	175.76	0.51793	$1.00x10^{6}$	68.794	$2.57x10^{-5}$	998650
	CPCM	$5.50x10^{-13}$	3.4543	0.60972	168.8	22.881	0.7315	139120
	DBS-Na	87.409	77.373	0.70009	4337.3	500	0.6684	5444
inkübasyon periyodu sonu	63a	84.497	183.5	0.82479	39438	440.48	$5.68x10^{-15}$	40620
	DTMAB	71.839	160.81	0.7433	73668	499.97	0.5659	$1.00x10^{6}$
	HDTMAB	74.447	77.272	0.71956	983390	0.00276	0.19291	$1.00x10^{6}$
	CPCM	42.571	7.45	0.60465	151.64	51.20	0.65852	615070
	DBS-Na	99.117	29.6	0.90438	79944	299.91	$3.15x10^{-15}$	671690

(e)

	Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	R3(Ω)	Q3 (µF)	F3	Rct (Ω)
HDTMAB İnk. Per. Sonu	13.554	0.037	0.9852	49.131	500	0.36413	269.35	77.113	0.79964	$1.00x10^{6}$
CPCM İnk. Per. Sonu	32.877	0.1520	0.8603	85.483	58,18	0.71073	323000	81.036	0.587	343



(a)



(b)

Şekil 4.19 Sürfektan maddelerin, abiyotik ortamda, elde edilen x65 çeliğine ait EIS grafikleri a. İnkübasyon periyodu başlangıcı b. İnkübasyon periyodu sonu (T:30 ^{o}C)

4.3.5. *Desulfotomaculum* sp. varlığında sürfektan maddelerin x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin LSV yöntemi ile belirlenmesi

Yapılan deneylerde son olarak LSV eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden Tafel ekspolasyon grafikleri çizilmiştir. Tafel ekspolasyon grafiklerinden elde edilen veriler Çizelge 4.11 ve Şekil 4.20'de gösterilmektedir.

DTMAB sürfektan maddesi inkübasyon periyodu başlangıcında *Ecorr* değerini -921 mV değerine düşürmüştür. Yine bu madde *Icorr* değerini 2.01 $\mu A/cm^2$ değerine düşürmüş ve %40.35 inhibisyon aktivitesi göstermiştir. Yine bu madde inkübasyon periyodu sonunda ise *Ecorr* değerini -971 mV değerine düşürmüş, bunun yanında *Icorr* değerinin 462.19 $\mu A/cm^2$'ye yükselmesine engel olamamıştır. DTMAB maddesinin inkübasyon periyodu sonunda inhibisyon aktivitesi bulunmadığı gözlenmiştir.

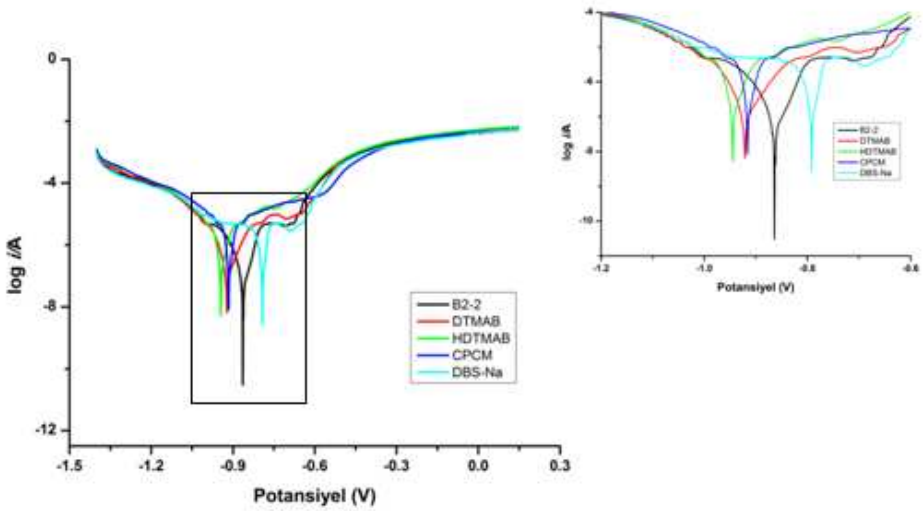
Çizelge 4.11 Sürfektanların *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının varlığında x65 çeliğinin *Ecorr, Icorr*, K.oranı üzerindeki etkileri (T:30 ^oC)

		Ecorr (mV)	*icorr* (μA)	*Icorr* ($\mu A/cm^2$)	K.oranı (mil/yıl)	Hücre sayısı (x10^9 hücre/ml)	%IE
İnkübasyon periyodu başlangıcı	B2-2	-864	0.66	3.37	1.539		
	DTMAB	-921	0.39	2.01	0.920		40.35
	HDTMAB	-945	1.18	6.00	2.743		-
	CPCM	-916	2.58	13.14	6.007		-
	DBS_NA	-792	9.23	47.11	21.540		-
İnkübasyon periyodu sonu	B2-2	-888	11.75	59.95	27.400		
	DTMAB	-971	90.59	462.19	211.300	0.44	-
	HDTMAB	-947	24.11	123.01	56.230	0.68	-
	CPCM	-922	1.28	6.52	2.980	1.01	89.57
	DBS_NA	-911	18.56	94.69	43.290	0.73	-

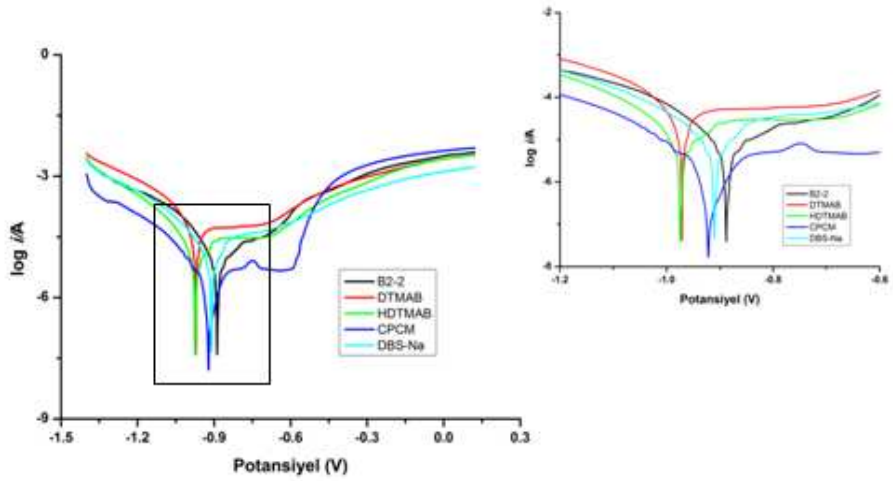
HDTMAB maddesi inkübasyon periyodu başlangıcında korozyon potansiyelini -945 mV değerine düşürmüştür, bunun yanında inkübasyon periyodu sonunda ise korozyon potansiyeli -947 mV olarak belirlenmiştir. Korozyon akım yoğunluğu ise inkübasyon periyodu başlangıcında 6 $\mu A/cm^2$ ve inkübasyon periyodu sonunda 123.01 $\mu A/cm^2$ olarak hesaplanmaktadır. HDTMAB maddesi *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu engellememiştir.

CPCM maddesinin varlığında inkübasyon periyodunun başlangıcında ve inkübasyon periyodunun sonunda *Ecorr* değeri sırasıyla -916mV ve -922 mV olarak ölçülmüştür. Ayrıca *Icorr* değeri inkübasyon periyodu başlangıcında 13.14 $\mu A/cm^2$ ve inkübasyon periyodu sonunda 6.52 $\mu A/cm^2$ olarak hesaplanmıştır. *Icorr* değerinden hesaplanan inhibitör aktivitesi ise %89.57 olarak bulunmuştur.

DBS-Na sürfektan maddesi anyonik özellikte bir maddedir. Korozyon potansiyelini inkübasyon periyodu başlangıcında -792 mV değerine yükseltmiştir ancak inkübasyon periyodu sonunda *Ecorr* değeri -911 mV olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte *Icorr* değeri inkübasyon periyodu başlangıcı ve sonunda sırasıyla 47.11 $\mu A/cm^2$ ve 94.69 $\mu A/cm^2$ olarak hesaplanmıştır. DBS-Na *Icorr* değerinin yükselmesini engellememiştir ve x65 çeliğinin biyokorozyonunda inhibisyon aktivitesi göstermemiştir.



(a)



(b)

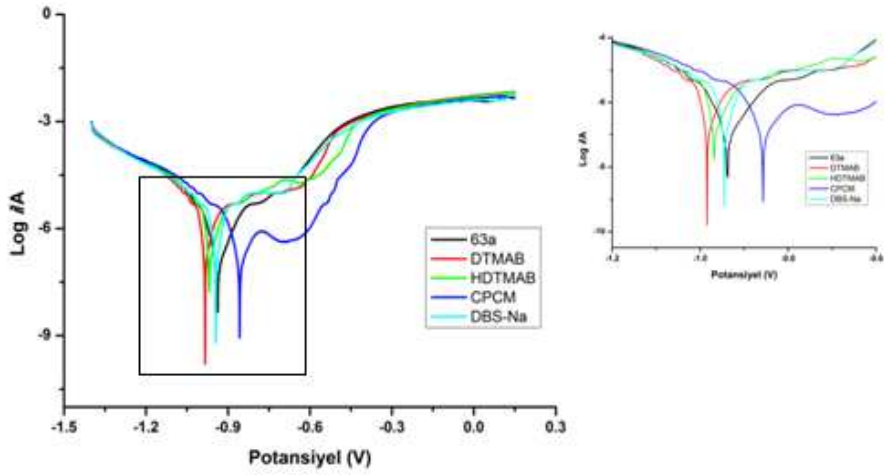
Şekil 4.20 Sürfektan maddeler (20 mg/L) ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında x65 çeliğinin Tafel ekstrapolasyon eğrileri a. İnkübasyon periyodu başlangıcı, b. İnkübasyon periyodu sonu (T:30 ^{o}C)

4.3.6. Sürfektanların abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonu üzerine etkileri

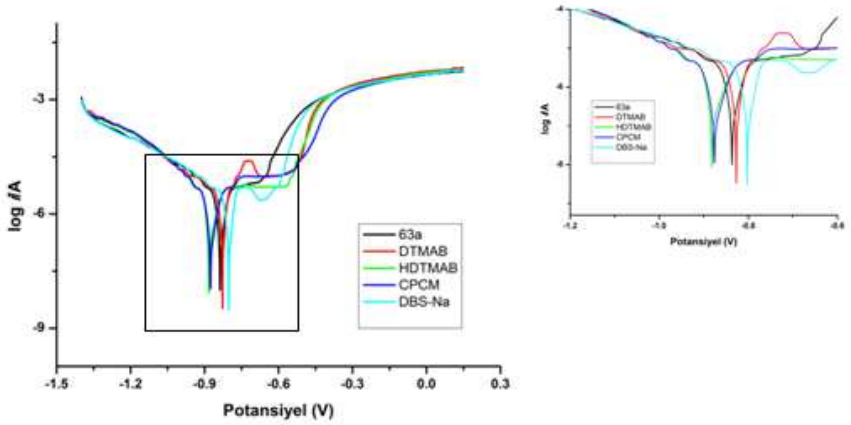
Gerçekleştirilen tez çalışmasında sürfektan maddelerin abiyotik ortamda korozyon inhibisyon etkinlikleri de araştırılmıştır. Çizelge 4.12'den anlaşıldığı üzere sürfektan maddeler inkübasyon periyodu başında korozyon inhibitör aktivitesi göstermemiştir. Buna karşılık inkübasyon periyodu sonunda ise DTMAB maddesi herhangi bir etki gösterememiş buna karşılık HDTAMB, CPCM, DBS-Na maddeleri *Icorr* değerini sırasıyla 10.70 $\mu A/cm^2$, 6.14 $\mu A/cm^2$, 8.93 $\mu A/cm^2$ değerlerine düşürmüş ve %20.38, %54.31, %33.55 oranında inhibisyon aktivitesi göstermişlerdir. sürfektan maddelerinin abiyotik ortamda elde edilen Tafel ekstrapolasyon grafikleri ise Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12 x65 çeliğinin sürfektan maddelerin (20 mg/L) bulunduğu 63a besi ortamında *Ecorr*, *Icorr*, K.oranı değerlerine etkileri (T:30 ^oC)

		Ecorr (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* ($\mu A/cm^2$)	K.oranı (mil/yıl)	%IE
İnkübasyon periyodu başlangıcı	63a	-937	0.30	1.51	0.692	
	DTMAB	-984	1.41	7.18	3.283	-
	HDTMAB	-968	1.29	6.57	3.004	-
	CPCM	-857	0.58	2.94	1.344	-
	DBS_Na	-945	1.47	7.51	3.433	-
inkübasyon periyodu sonu	63a	-837	2.63	13.44	6.143	
	DTMAB	-827	4.38	22.34	10.210	-
	HDTMAB	-882	2.10	10.70	4.890	20.38
	CPCM	-876	1.20	6.14	2.806	54.31
	DBS_Na	-802	1.75	8.93	4.082	33.55



(a)



(b)

Şekil 4.21 Sürfektan maddelerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin Tafel ekstrapolasyon grafiklerine etkisi a. İnkübasyon periyodu başlangıcında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.4. Ağır Metal Tuzlarının Biyosidal Aktiviteleri ve Korozyon İnhibisyon Etkileri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında altı adet ağır metal tuzunun biyosidal ve korozyon inhibitör etkileri araştırılmıştır. Deneylerde kadmiyum sülfat ($CdSO_4.8H_2O$), kobalt nitrat ($CoNO_3.6H_2O$), bakır sülfat ($CuSO_4.5H_2O$), sodyum molibdat ($NaMoO_4.2H_2O$), kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$, gümüş sülfat (Ag_2SO_4) ağır metal tuzları kullanılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* cinsine ait B2-1 ve B2-2 izolatlarına biyosit aktiviteleri belirlenmiştir. Bu amaçla 10 – 120 mg/L konsantrasyonlarda eklenen ağır metal çözeltileri varlığında *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının gelişimi 24 saat takip edilmiştir. Bakteriyel gelişme bu cinse ait demir çökeleklerinin oluşması ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.13'de verilen sonuçlardan ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının gelişmesini azaltmadığı, diğer taraftan B2-1 izolatının gelişmesini ise her bir metal çözeltisi için farklı konsantrasyonlarda etkilediği görülmektedir. Kurşun nitrat çözeltisinin *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının gelişmesini 100 mg/L konsantrasyonda durdurduğu, buna karşılık kadmiyum nitrat ve sodyum molibdat çözeltilerinin ise 20 mg/L konsantrasyonlarda biyosidal aktiviteye sahip oldukları görülmektedir. Diğer taraftan gümüş sülfat ve bakır sülfat çözeltileri ise 40 mg/l konsantrasyonlarda bakteriyel gelişimi inhibe edici etkiye sahiptirler. Kobalt nitrat çözeltisi ise 60 mg/L konsantrasyonda etkindir.

Çizelge 4.13 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. izolatları üzerindeki etkin biyosidal konsantrasyonları

		10	20	40	60	80	100	120
Ag	B2-1	+	+	-	-	-	-	-
	B2-2	+	+	+	+	+	+	+
Cd	B2-1	+	-	-	-	-	-	-
	B2-2	+	+	+	+	+	+	+
Co	B2-1	+	+	±	-	-	-	-
	B2-2	+	+	+	+	+	+	+
Cu	B2-1	+	±	-	-	-	-	-
	B2-2	+	+	+	+	+	+	+
Mo	B2-1	±	-	-	-	-	-	-
	B2-2	+	+	+	+	+	+	+
Pb	B2-1	+	+	+	+	+	-	-
	B2-2	+	+	+	+	+	+	+

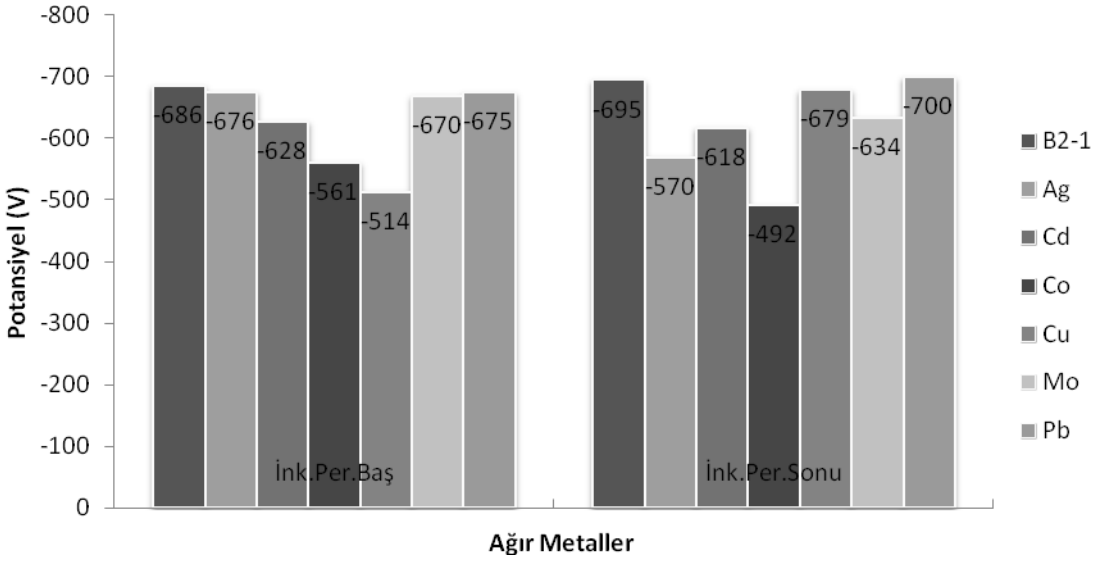
Tez çalışmasında ağır metal tuzlarının etkin konsantrasyonları belirlendikten sonra bu konsantrasyon değerlerinde korozyon inhibitör etkileri elektrokimyasal yöntemlerle çalışılmıştır.

4.4.1. Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin OCP'i üzerine etkileri

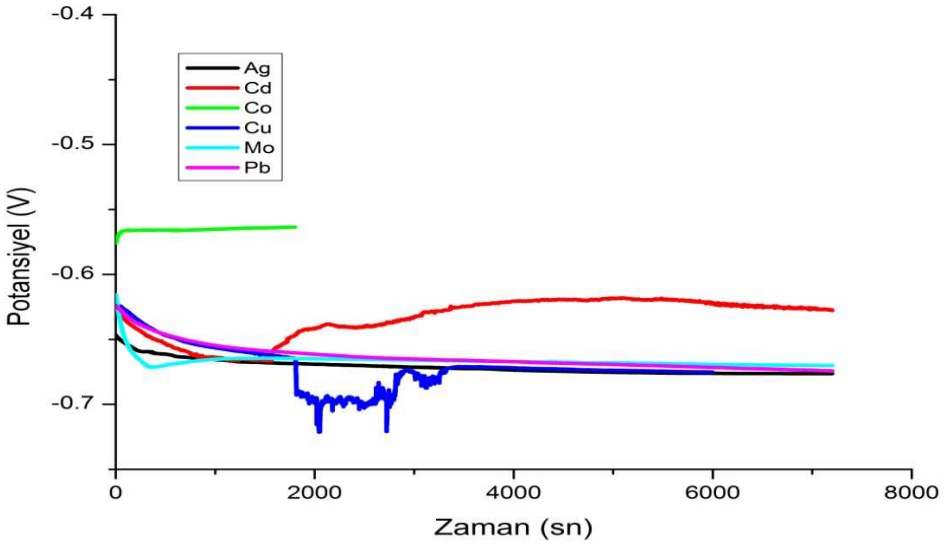
Elektrokimyasal analizlerde ilk olarak ağır metal tuzlarının OCP üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla daha önce belirlenen konsantrasyonlarda ağır metal tuzları korozyon hücresine konan besiyerine eklenmiş ve *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının inokülasyonu yapıldıktan sonra deney başlangıcında ve deneyin yedinci gününde OCP değerleri kaydedilmiştir.

Ağır metal tuzları *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında, inkübasyon periyodu başlangıcında AG, Cd, Co, Cu, Mo, Pb için kaydedilen OCP değerleri sırasıyla -676, -628, -561, -514, -670, -675 mV'dur. İnkübasyon periyodu sonunda ise OCP değerleri -570, -618, -492, -676, -634, -700 mV olarak belirlenmiştir (Şekil 4.22). Şekil 4.23'de

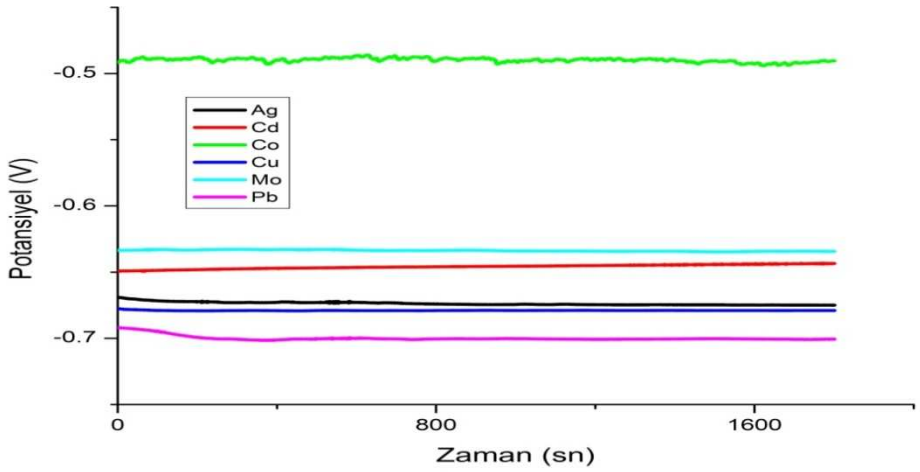
ise *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında ağır metal tuzlarının OCP grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.22 Ağır metal tuzlarının, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 varlığında, x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)



(a)

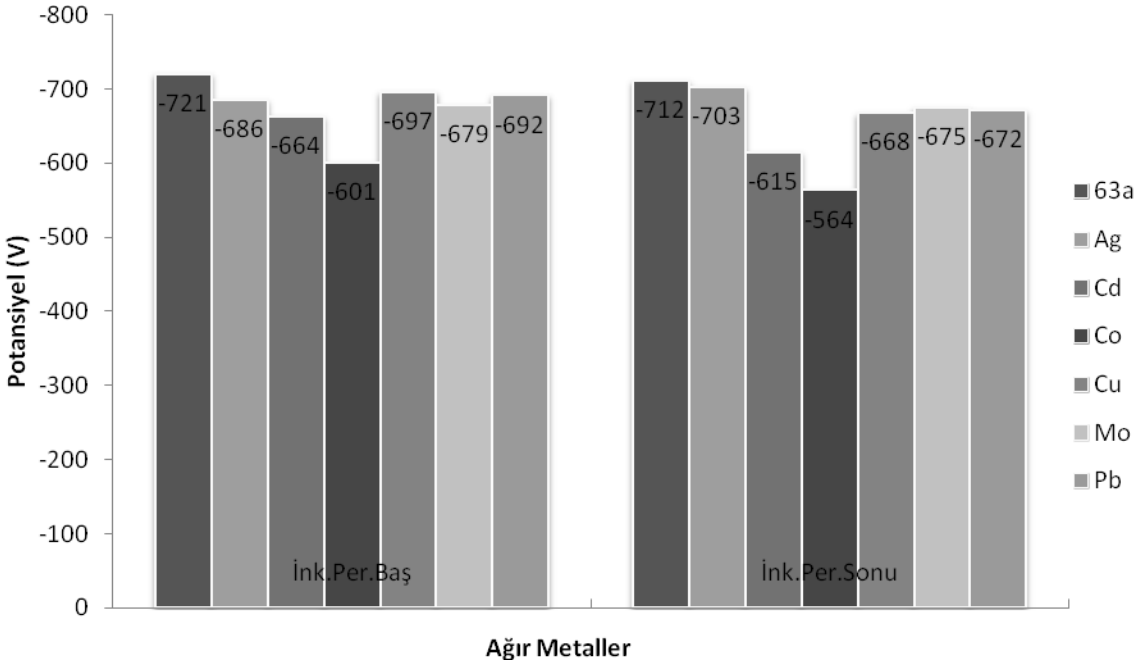


(b)

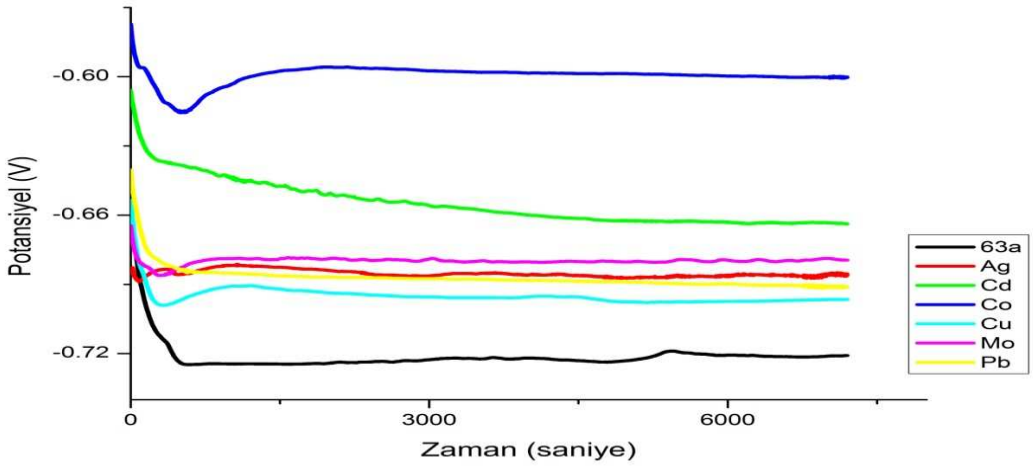
Şekil 4.23 Ağır metal tuzlarının, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında elde edilen OCP grafikleri a. İnkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.4.2. Ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkileri

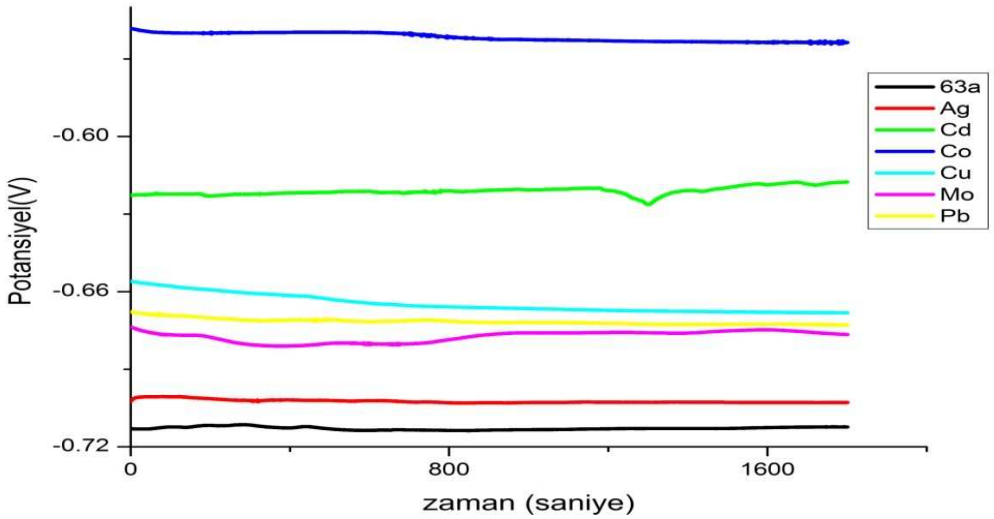
Gerçekleştirilen tez çalışmasında ağır metal tuzlarının abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi de belirlenmiştir. Yapılan deneylere göre aşağıdaki Şekil 4.24'de aşağıdaki grafik ve Şekil 4.25'da görülen OCP kayıtları elde edilmiştir.



Şekil 4.24 Ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)



(a)

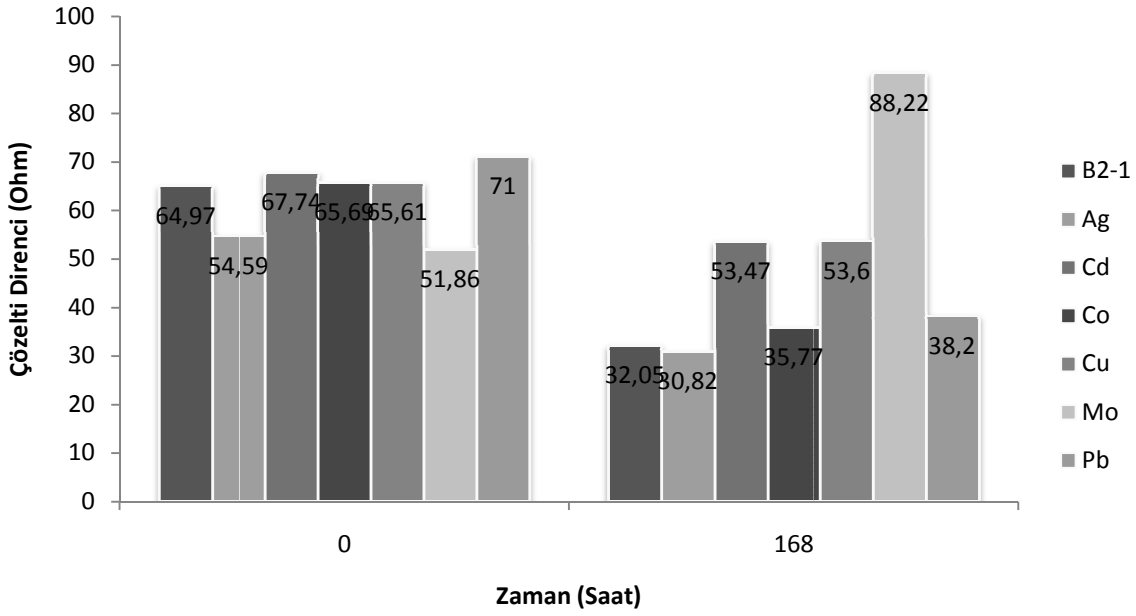


(b)

Şekil 4.25 Ağır metallerin, abiyotik ortamda elde edilen OCP grafikleri a. İnkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.4.3. Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi

Elektrokimyasal analizlerin ikinci aşamasında ağır metal tuzlarını EIS üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla bir önceki analiz ile belirlenmiş olan OCP değerlerinde EIS analizleri yapılmıştır. Sözü geçen EIS analizlerine ait grafikler Şekil 4.27 ve bu analizler ile yapılan teorik hesaplamalar Çizelge 4.14'de verilmiştir. Şekil 4. 26'da ise *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı ve ağır metal tuzları varlığında belirlenen Rs değerleri görülmektedir.



Şekil 4.26 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında 63a besi ortamında x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.14 Ağır metallerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

		Rs (Ω)	CPEdl (µF)	F	Rp (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	78.293	97.759	0.68968	13008
	Ag	75.678	169.810	0.53088	8862.4
	Cd	96.435	500.000	0.44885	460.77
	Co	82.422	139.340	0.8413	24450
	Cu	7.89E-14	211.550	0.27849	198.71
	Mo	60.865	59.063	0.77596	30217
	Pb	76	500.000	0.38265	1260.6
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	39.868	500	1	91.178
	Ag	57.406	500.000	0.89158	41185
	Cd	98.47	500.000	1	2357.6
	Co	51.288	500	0.95652	4795.1
	Cu	69.214	67.277	0.84582	37815
	Mo	168.26	500.000	0.48329	30731
	Pb	67.322	110.930	0.90911	20591

(b)

		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F1	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	12.75	0.01491	0.98987	70.602	284.13	0.92574	5352.1
	Ag	82.007	361.83	0.4923	15751	37.26	0.92874	1029.7
	Cd	11.773	500	0.61104	440.2	0.33752	0.76991	126.91
	Co	83.347	422.2	0.88635	1337.9	171.07	0.8709	23251
	Cu	$6.80\text{x}10^{-13}$	0.78297	0.69058	125.31	105.28	0.80205	67.136
	Mo	62.63	499.81	1	18600	48.765	0.81897	15531
	Pb	0.021349	0.01155	0.99999	86.751	500	0.40148	1229.5
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	$1.54\text{x}10^{-12}$	500	0.27064	62.455	0.00504	0.38445	$1.01\text{x}10^{-13}$
	Ag	44.346	500	0.91806	$1.00\text{x}10^{6}$	431.07	0.79537	1029.70
	Cd	67.932	499.34	0.32683	29.303	500	0.77774	978930
	Co	12.162	500	0.95985	4773.1	0.035041	1	41.032
	Cu	67.732	74.908	0.89997	33722	496.73	0.6625	2800
	Mo	36.605	416.53	0.19204	211.4	500	0.40148	$1.00\text{x}10^{6}$
	Pb	64.55	3.6296	0.001032	2.7718	110.93	0.90911	20591

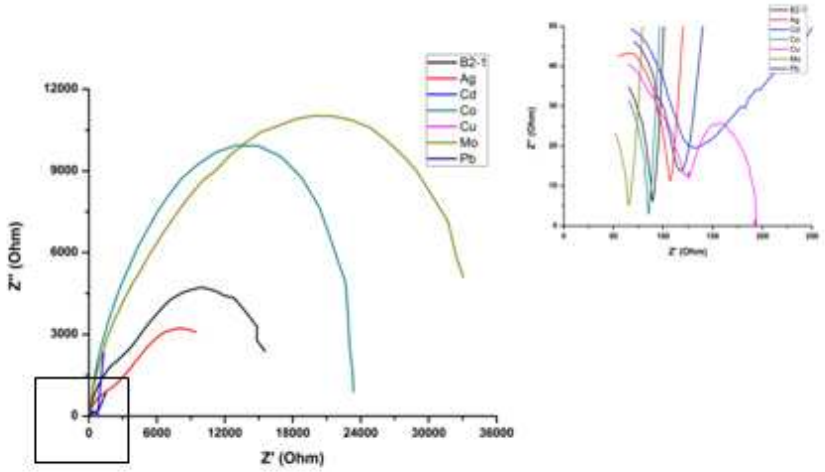
Çizelge 4.14 Ağır metallerin, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(c)

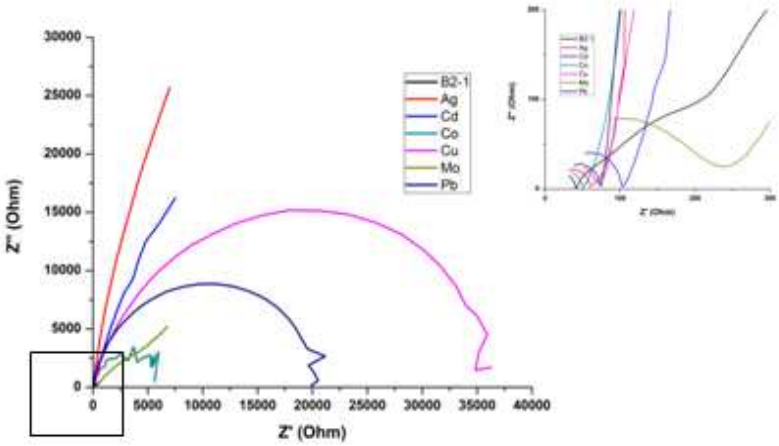
		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	85.22	39.82	0.8514	3935.3	254.05	0.69181	13773
	Ag	90.029	48.094	0.73603	2219.2	476.62	0.53598	13873
	Cd	0.000624	500	0.2079	251.19	474.29	0.62861	565.77
	Co	82.99	129.67	0.86045	18347	496.72	1	6203.4
	Cu	$2.66x10^{-6}$	499.63	$2.50x10^{-5}$	$1.09x10^{-14}$	211.52	0.2785	221
	Mo	63.871	36.532	0.86523	10185	107.57	0.71744	26727
	Pb	$7.72x10^{-13}$	500	0.21317	236.32	8.4522	9.84E-01	1200
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	$5.72x10^{-12}$	500.00	0.27065	57.262	499.81	0.025362	5.21
	Ag	55.359	495.57	0.80017	61.923	419.54	1.00	$1.00x10^{6}$
	Cd	90.45	500	0.78227	247090	499.91	0.995	$1.00x10^{6}$
	Co	48.183	497.28	0.78831	45.056	290.13	0.991	6965.1
	Cu	69.239	67.017	0.8468	35614	433.42	0.0368	13801
	Mo	168.87	500	0.48506	21312	348.11	0.46245	$1.00x10^{6}$
	Pb	67.322	110.93	0.90911	18574	$7.19x10^{-9}$	$7.19x10^{-13}$	977340

(e)

	Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	R3(Ω)	Q3 (µF)	F3	Rct (Ω)
B2-1_Cd İnk. Per. Sonu	91.282	500	0.77622	0.00593	439.61	0.31962	6584	17.212	0.5649	982950
B2-1_Mo İnk. Per. Sonu	160.07	500	0.45573	337120	0.00085	0.6802	11491	23.049	0.00027	996380



(a)

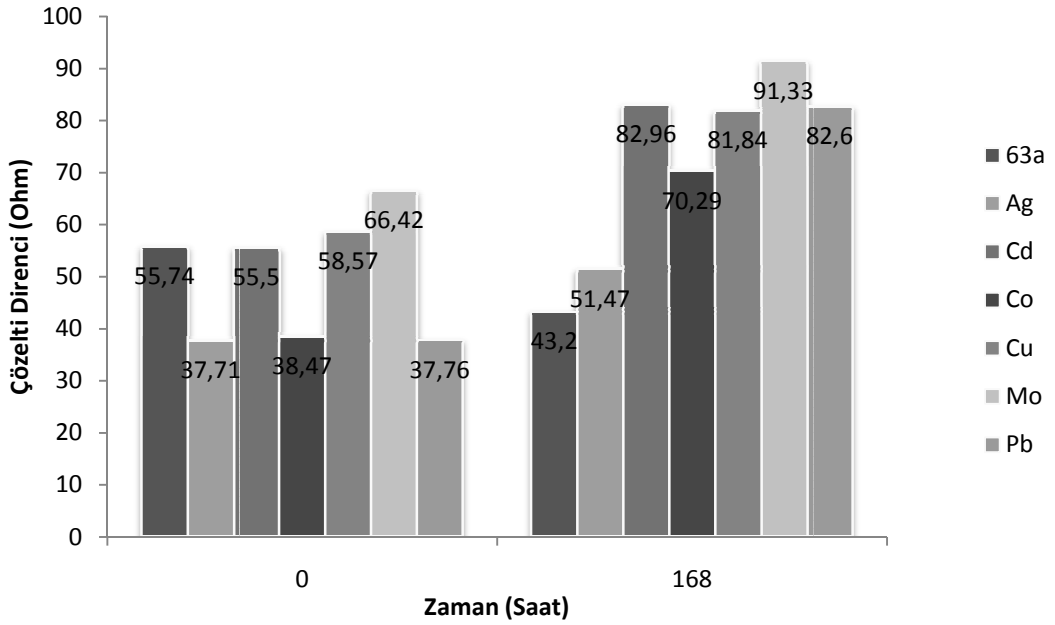


(b)

Şekil 4.27 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında x65 çeliğinin empedans eğrileri üzerine etkileri a. İnkübasyon periyodu başlangıcı, b. İnkübasyon periyodu sonu (T:30 ^{o}C)

4.4.4. Ağır metal tuzlarının abiyotik ortamda x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkileri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında kullanılmış olan ağır metal tuzlarının x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine olan etkisi abiyotik ortamda denenmiş, hesaplanan Rs değerleri, Şekil 4.28'de, elde edilen EIS grafikleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Çizelge 4.15'de ise EIS grafiklerinden yapılan teorik hesaplamalardan elde edilen veriler gösterilmiştir.



Şekil 4.28 Ağır metal tuzlarının abiyotik ortamda x65 çeliğinin Rs değerleri (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.15 Ağır metallerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar, b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar, c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalard. 4. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

		Rs (Ω)	CPEdl (μF)	F	Rp (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	72.301	125.03	0.62169	30181
	Ag	58.253	64.337	0.70454	22.353
	Cd	86.399	155.940	0.61075	6325.1
	Co	61.936	92.646	0.717	16878
	Cu	78.98	62.831	0.7872	21058
	Mo	77.353	89.485	0.65766	31413
	Pb	59.107	84.166	0.67286	45648
inkübasyon periyodu sonu	63a	84.497	183.5	0.82479	41588
	Ag	97.445	345.090	0.90313	21101
	Cd	128.7	123.090	0.75362	3857.3
	Co	100.1	500	1	340.59
	Cu	119.03	110.800	0.76803	43189
	Mo	199.01	271.650	0.57058	93294
	Pb	130.6	130.550	0.65899	82876

b.

		Rs (Ω)	CPEp (μF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (μF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	69.352	234.6	0.67297	40639	63.223	0.82778	2664.4
	Ag	61.562	44.306	0.77293	10135	492.56	0.9983	15805
	Cd	85.968	388.76	0.52008	9636.8	100.24	0.89582	1226.6
	Co	63.264	246.43	0.64905	26620	67.819	0.92726	3676.6
	Cu	75.205	102.87	0.92251	3054.8	103.89	0.75827	20252
	Mo	83.134	69.772	0.77747	4170.4	181.43	0.71995	35890
	Pb	62.13	118.45	0.67064	56594	5.1881	0.9917	2094
inkübasyon periyodu sonu	63a	82.774	412	0.71061	8015.1	311.17	0.96405	28863
	Ag	103.6	343.66	0.91669	20650	1.3611	1	6.9795
	Cd	143	86.797	1	1388.4	436.3	0.64205	3016
	Co	92.895	499.99	0.5983	15.835	500	0.99993	334.16
	Cu	104.94	133.04	0.94916	31331	499.36	0.48918	7159.9
	Mo	0.19665	262.22	0.6305	42716	0.08276	0.83839	260.9
	Pb	107.25	173.25	0.86009	40128	500	0.41046	513390

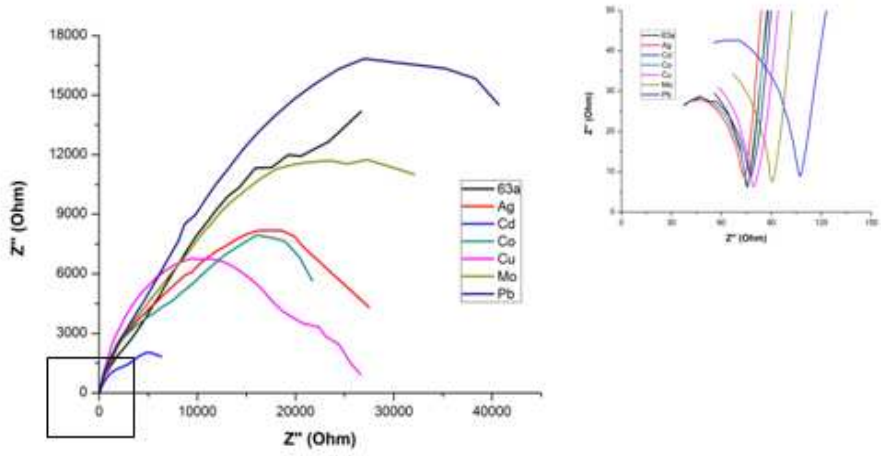
Çizelge 4.15 Ağır metallerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar, b. 2. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar, c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar d. 4. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(c)

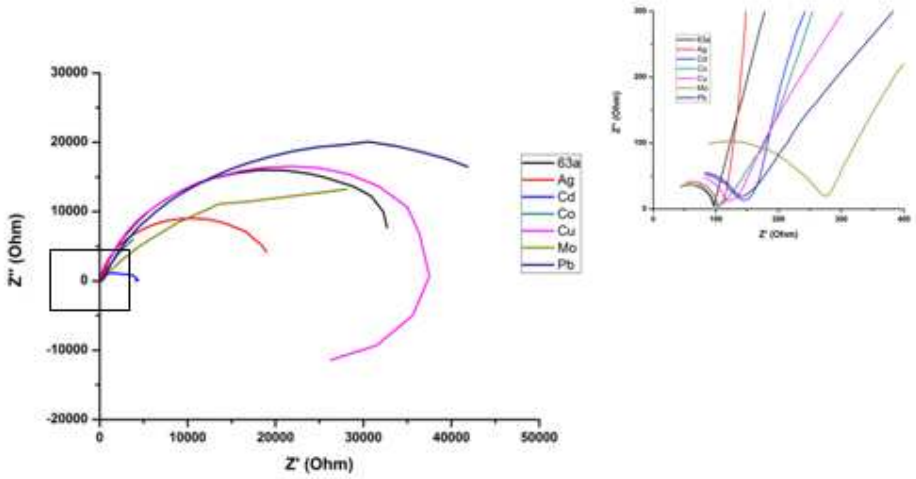
		Rs (Ω)	CPEp (μF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (μF)	F1	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	70.778	44.157	0.79841	3914.1	193.01	0.58811	52521
	Ag	62.73	34.971	0.80879	7777.8	157.35	0.68122	22828
	Cd	91.677	92.552	0.7052	2833	492.03	0.50822	7739.6
	Co	65.463	57.504	0.80843	7723.8	329.48	0.66559	23585
	Cu	75.517	54.78	0.81036	$9.09x10^{-11}$	51.743	0.085338	200450
	Mo	84.649	39.511	0.79743	4245.7	110.19	0.53675	48121
	Pb	64.404	44.001	0.78746	8916.3	123.97	0.7043	47821
inkübasyon periyodu sonu	63a	84.497	183.5	0.82479	39438	440.48	$5.68x10^{-15}$	40620
	Ag	97.445	345.09	0.90312	8007.7	2.2883	0.00038	13498
	Cd	128.4	122.26	0.75431	3603.2	154.68	1	253.29
	Co	96.324	500	0.83714	$9.28x10^{-9}$	500	0.496	995760
	Cu	119.03	110.8	0.76803	43189	468.95	0.32514	$7.26x10^{-5}$
	Mo	274	114.47	0.72307	1642.8	123.97	0.43289	95294
	Pb	130.6	130.55	0.65899	80488	416.53	$2.57x10^{-15}$	444580

(d)

	Rs (Ω)	Q1(μF)	F	R2(Ω)	CPEdl (μF)	F2	R3(Ω)	Q3(μF)	F3	Rct (Ω)
Co İnk. Per. Sonu	13.02	12001	0.257	$9.96x10^{19}$	0.0202	0.97243	81.54	2106.6	0.775	39538



(a)



(b)

Şekil 4.29 x65 çeliğinin ağır metal tuzlarının varlığında, 63a besi ortamında, abiyotik koşullarda elde edilen empedans eğrileri a. İnkübasyon periyodu başlangıcında b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.4.5. Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. izolatının varlığında LSV yöntemi ile x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin belirlenmesi

Ağır metal tuzlarının LSV ve Tafel ekstrapolasyon hesapları üzerindeki etkileri Çizelge 4.16 ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.16 Ağır metallerin *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının x65 çeliğinin *Ecorr*, *icorr*, korozyon oranına etkisi ve inhibisyon etkinlikleri (T:30 ^{o}C)

		Ecorr (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* (µA/cm^2)	K.oranı (mil/yıl)	Hücre sayısı (x10^9 hücre/ml)	%IE
İnkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	-819	1.23	6.27	0.00287		
	Ag	-918	1.27	6.48	2.96		-
	Cd	-797	95.61	487.81	223.70		-
	Co	-661	1.64	8.36	3.82		-
	Cu	-918	12.83	65.46	29.93		-
	Mo	-844	0.75	3.83	1.75		38.91
	Pb	-948	4.47	22.79	10.42		-
İnkübasyon periyodu sonu	B2-1	-741	513.30	2618.88	1197	1.33	
	Ag	-984	40.30	205.61	94.01	0.35	92.14
	Cd	-981	30.80	157.14	71.85	0.5	93.99
	Co	-583	94.97	484.54	221.50	0.91	81.49
	Cu	-796	14.65	74.74	33.96	0.94	97.14
	Mo	-820	8.36	42.67	19.51	0.58	98.37
	Pb	-822	11.12	56.73	25.95	0.64	97.83

Gümüş sülfat korozyon potansiyelini inkübasyon periyodu başlangıcında -918 mV değerine, inkübasyon periyodu sonunda ise -984 mV değerine düşürmüştür. Buna karşılık korozyon akımı inkübasyon periyodu başlangıcında 6.48 µA/cm^2, inkübasyon

periyodu sonunda ise 205.61 μA/cm^2 olarak ölçülmüştür. Buna göre gümüş sülfatın inkübasyon periyodu sonunda %92.14 oranında inhibitör aktivite göstermiştir.

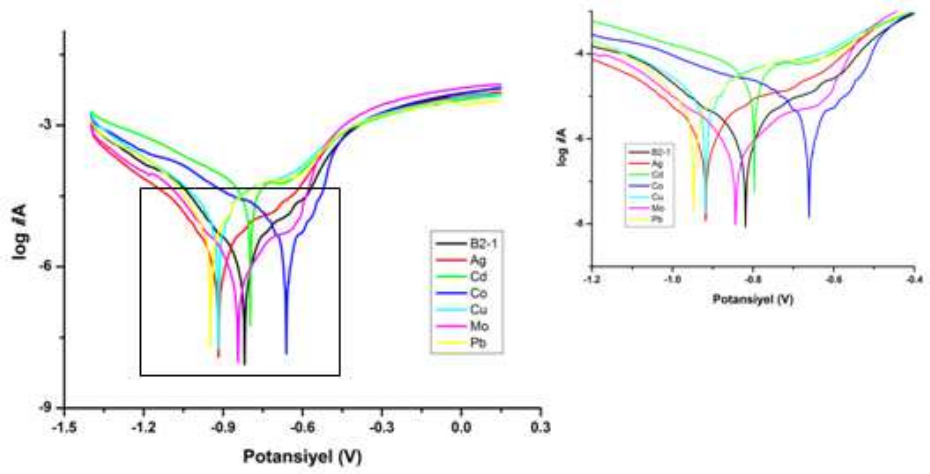
Kadmiyum sülfat inkübasyon periyodu başlangıcı ve sonunda *Ecorr* değerini sırasıyla -797 ve -981 mV değerlerine değiştirmiştir. *Icorr* değerleri ise inkübasyon periyodu başlangıcında 487.81 ve inkübasyon periyodu sonunda 157.14 μA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Kadmiyum sülfatın *Desulfotomaculum* sp. B2-1 nedeniyle oluşan korozyonu %93.99 oranında düşürdüğü bulunmuştur.

Kobalt nitrat *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının korozyon potansiyelini -661 mV değerine yükseltmiştir, bununla birlikte inkübasyon periyodu sonunda *Ecorr* değeri -583 mV olarak belirlenmiştir. *Desulfotomaculum* sp. ve kobalt nitrat varlığında x65 çeliğinin korozyon akım değerleri ise inkübasyon periyodu başlangıcında 8.36 μA/cm^2 ve inkübasyon periyodu sonunda ise 484.56 μA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Kobalt nitratın korozyon inhibisyon etkisi ise %81.49 olarak hesaplanmıştır.

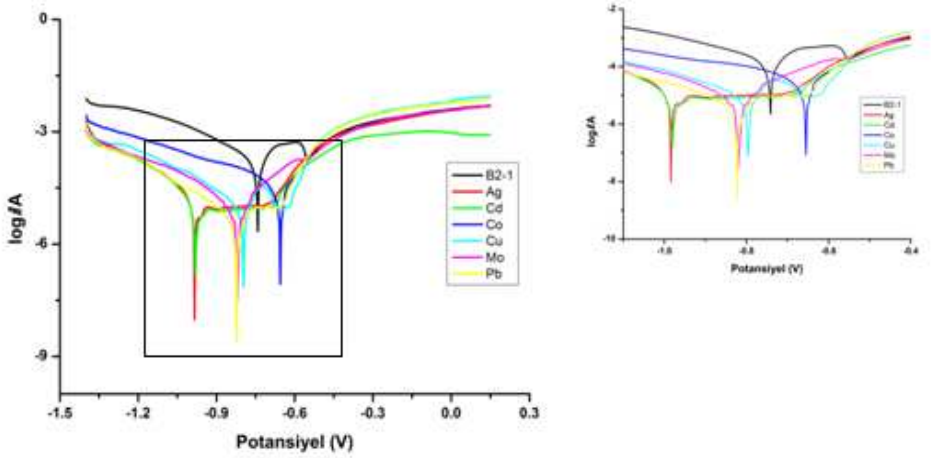
Bakır sülfat x65 çeliğinin *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının varlığında korozyon potansiyeli inkübasyon periyodunun başlangıcında -918 mV, inkübasyon periyodunun sonunda ise -796 mV olarak ölçülmüştür. *Icorr* değeri ise inkübasyon periyodu başlangıcında 65.46 μA/cm^2, inkübasyon periyodu sonunda ise 74.74 μA/cm^2 olarak ölçülmüştür. Bakır sülfatın *Desulfotomaculum* sp. B2-1 nedeniyle oluşan korozyonu %97.14 oranında engellemiştir.

Sodyum-molibdat çeliğin korozyon potansiyelini inkübasyon periyodu başlangıcında ve sonunda sırasıyla -844 mV ve -820 mV değerine düşürmüştür. Korozyon akım yoğunluğu ise inkübasyon periyodu başlangıcında 3.81 μA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Buna göre sodyum molibdat inkübasyon periyodu başlangıcında mikrobiyal korozyonu %38.91 oranında inhibe etmiştir. Bunlara ilaveten sodyum-molibdat inkübasyon periyodu sonundaki *Icorr* değerini 42.67 μA/cm^2 değerine düşürmüş ve %98.37 inhibisyon etkinliği göstermiştir.

Kurşun nitrat varlığında x65 çeliğinin *Ecorr* değeri inkübasyon periyodu başlangıcında -948 mV ve inkübasyon periyodu sonunda -822 mV olarak ölçülmüştür. Buna ilaveten *Icorr* değeri ise inkübasyon periyodu başlangıcında ve sonunda sırasıyla 22.79 $\mu A/cm^2$ ve 56.73 $\mu A/cm^2$ olarak hesaplanmıştır. Kurşun nitratın *Icorr* değerlerinden hesaplanan korozyon inhibisyon oranı ise %97.83'dür.



(a)



(b)

Şekil 4.30 Ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının Tafel ekstrapolasyon grafikleri üzerindeki etkisi a. İnkübasyon periyodu başlangıcı, b. İnkübasyon periyodu sonu (T:30 ^{o}C)

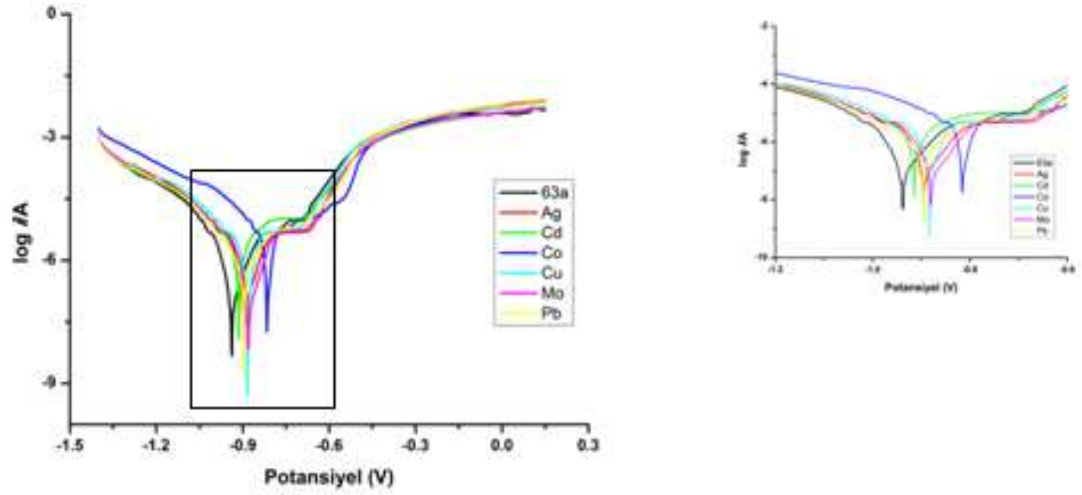
4.4.6. Ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonuna etkileri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında biyosidal aktiviteleri belirlenen ağır metallerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonuna etkileri de belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan korozyon verileri Çizelge 4.17'de, abiyotik ortamda elde edilen grafikleri ise Şekil 4.31'de verilmiştir.

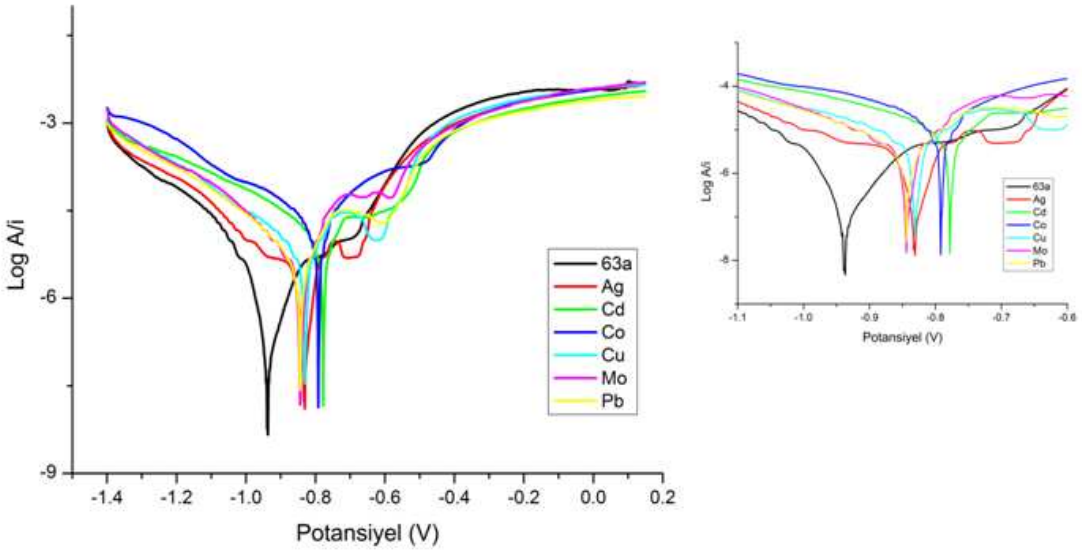
Çizelge 4.17 Ağır metallerin abiyotik ortamda *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranı üzerindeki etkileri (T:30 ^{o}C)

		Ecorr (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* (µA/cm^2)	K.oranı (mil/yıl)	%IE
İnkübasyon periyodu başlangıcı	63a	-937	0.30	1.51	0.692	
	Ag	-895	0.59	3.00	1.372	-
	Cd	-914	2.56	13.07	5.976	-
	Co	-816	2.60	13.27	6.064	-
	Cu	-883	1.45	7.38	3.376	-
	Mo	-88	0.47	2.41	1.102	-
	Pb	-895	1.10	5.62	2.568	-
inkübasyon periyodu sonu	63a	-837	2.63	13.44	6.143	
	Ag	-831	1.67	8.50	3.885	36.75
	Cd	-778	29.81	152.09	69.530	-
	Co	-792	24.09	122.91	56.200	-
	Cu	-831	9.87	50.37	23.030	-
	Mo	-844	3.02	15.43	7.053	-
	Pb	-844	6.30	32.15	14.700	-

Gümüş sülfat, abiyotik ortamda inkübasyon periyodu başlangıcında *Ecorr* değerini -895mV ve 168. Saatte -831 mV değerine değiştirmiştir. Buna ilaveten korozyon akım değerini 168. Saatte 13.44 µA/cm^2 değerinden 8.5 µA/cm^2 değerine düşürmüş ve %36.75 inhibisyon aktivitesi göstermiştir. Bunun dışında diğer ağır metal tuzları *Icorr* değerini ve x65 çeliğinin korozyonun azaltmamış ve korozyon inhibisyon aktivitesi gösterememişlerdir.



(a)



(b)

Şekil 4.31 Ağır metallerin abiyotik ortamda korozyon etkileri a. İnkübasyon periyodu başlangıcında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.5. Sentetik Organik Bileşiklerin Biyosidal Aktiviteleri ve Korozyon İnhibisyon Aktiviteleri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sentezlenmiş organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* cinsine ait izolatlar üzerindeki biyosidal aktiviteleri ve biyosit aktivitesi gösterdikleri konsantrasyonlarda korozyon inhibisyon aktiviteleri araştırılmıştır. Tez çalışmasında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuarında (Prof. Dr. Mustafa Güllü danışmanlığında) sentezlenmiş olan 2-aminopirimidin türevi organik bileşikler bu amaçla kullanılmıştır.

Diğer grup maddelerde olduğu gibi sentezlenmiş organik bileşiklerinde ilk önce etkin biyosidal aktivite gösterdikleri konsantrasyon belirlenmiştir. Bu amaçla bileşikler 25 - 100 mg/L konsantrasyonlarda 10 mL besiyerine eklenmiş ve bakteriyel gelişim karakteristik demir presipitatlarının oluşup oluşmamasına göre takip edilmiştir.

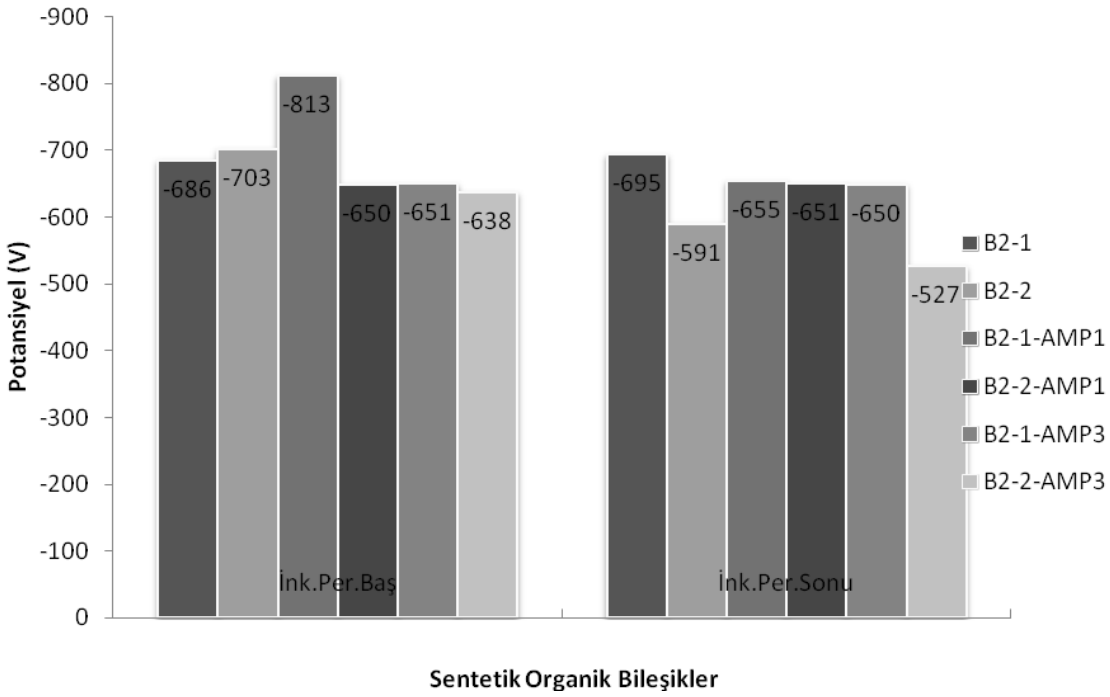
Çizelge 4.18'de görülen sonuçlara göre AMP8 ve AMP11 sentez bileşikleri *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının gelişimi üzerinde biyosidal aktivite göstermemiştir. Diğer taraftan AMP1 ve AMP3 maddeleri her iki izolatın gelişimini de 25 mg/l konsantrasyonlarda inhibe etmiştir. Bu nedenle tez çalışmasının bundan sonraki kısmında AMP1 ve AMP3 bileşiklerinin *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatları üzerindeki korozyon inhibisyon aktiviteleri araştırılmıştır.

Çizelge 4.18 Sentezlenmiş organik bileşiklerin etkin konsantrasyonları (T:30 ^{o}C)

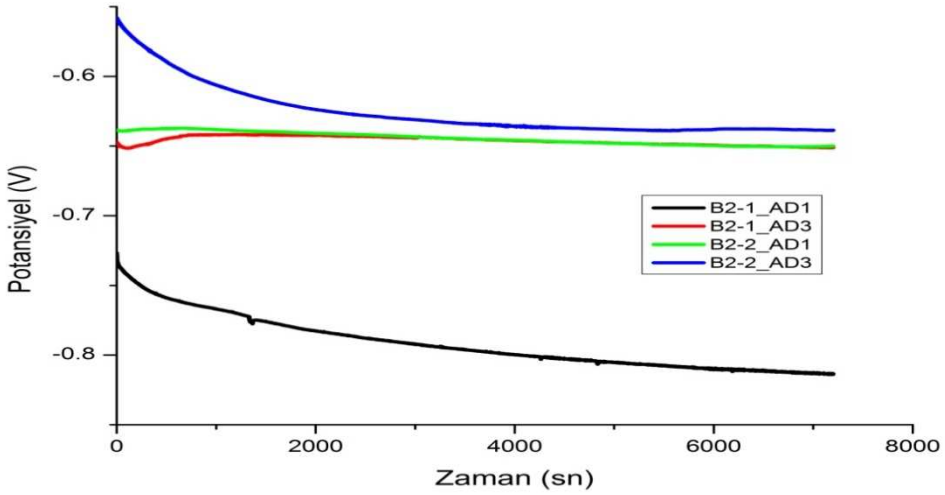
		25	50	100
AMP1	B2-1	±	-	-
	B2-2	±	-	-
AMP3	B2-1	±	-	-
	B2-2	±	-	-
AMP8	B2-1	+	+	+
	B2-2	+	+	+
AMP11	B2-1	+	+	+
	B2-2	+	+	+

4.5.1. Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin OCP'i üzerine etkileri

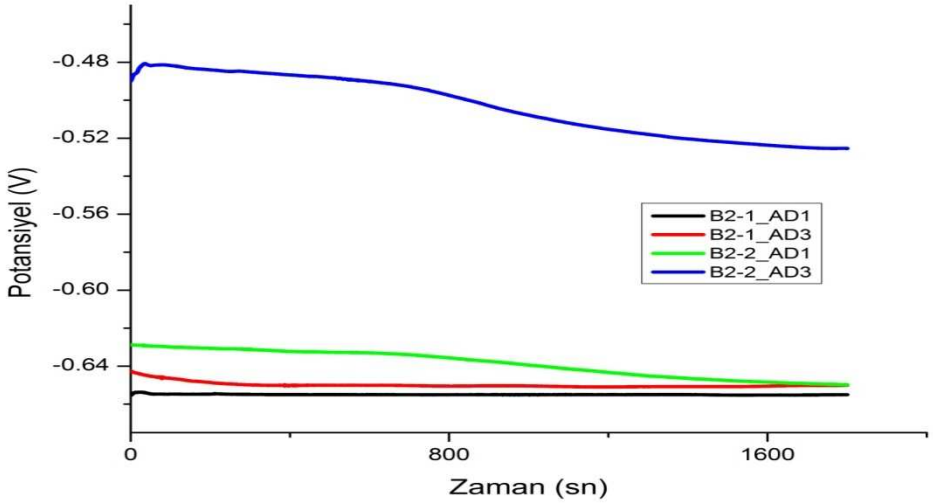
Sentetik organik bileşiklerden AMP1 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatına ait OCP değerlerini 168. saatte benzer şekilde etkilemiş ve -650 mV civarına yükseltmiştir. AMP3 sentez maddesi ise B2-1 izolatının OCP değerini AMP1 gibi -650 mV değerine yükseltmiştir, ancak diğer taraftan B2-2 izolatının OCP değeri ise -527 mV olarak belirlenmiştir (Şekil 4.32). 2-aminopirimidinler ve *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında kaydedilen OCP'ler Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 4.32 Sentetik organik bileşiklerin, *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında, x65 çeliğinin OCP'ne etkisi (T:30 ^{o}C)



(a)

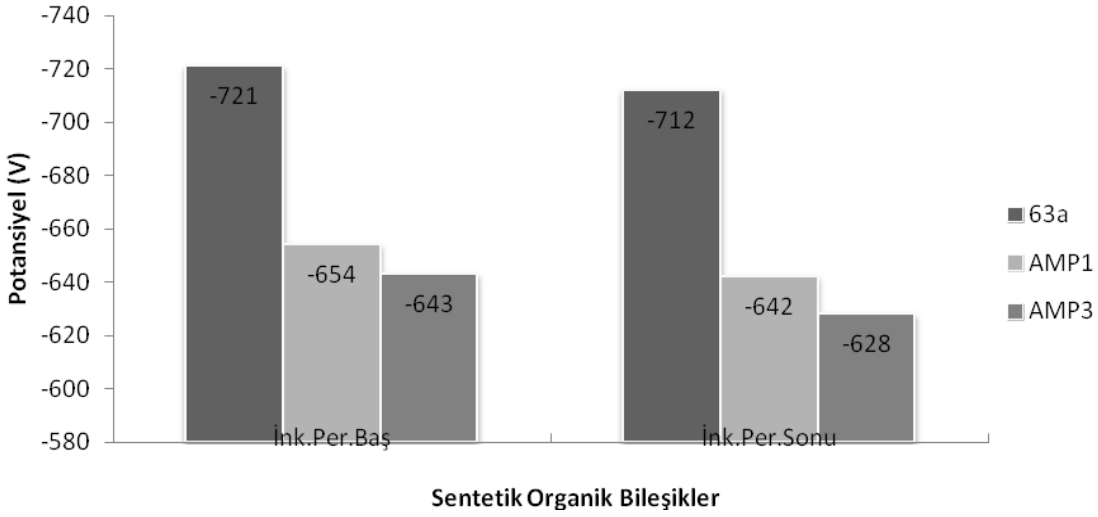


(b)

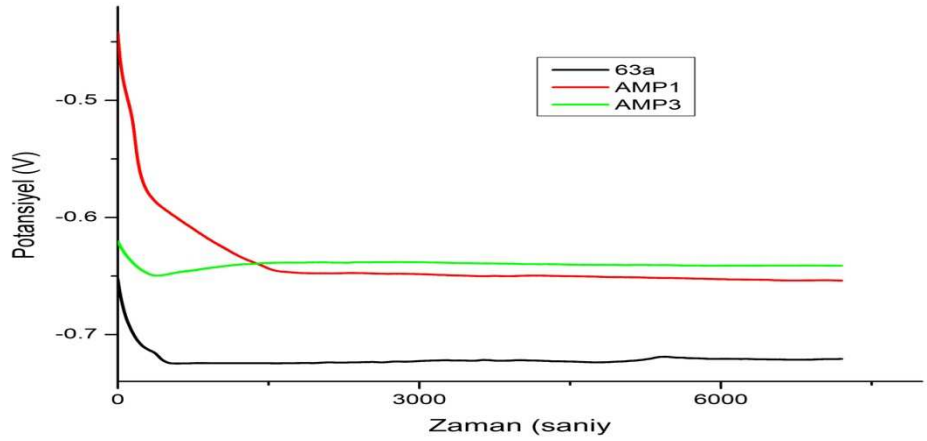
Şekil 4.33 Sentezlenmiş bileşiklerin OCP üzerindeki etkileri a. İnkübasyon periyodu başlangıcında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.5.2. Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP'i üzerindeki etkileri

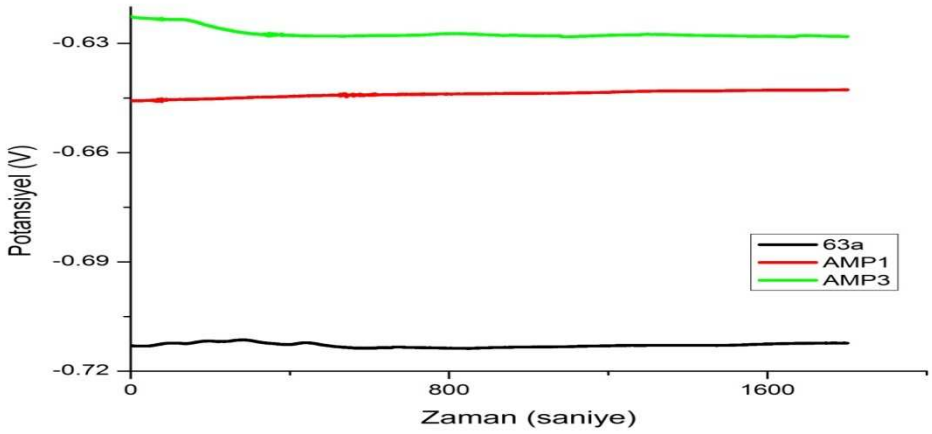
Yapılan tez çalışmasında sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin OCP değerlerine etkisi belirlenmiştir. Şekil 4.34'de görülen sonuçlara göre inkübasyon periyodu başlangıcında AMP1 bileşiği için -654 mV, AMP3 bileşiği için ise -643 mV OCP belirlenmişken, inkübasyon periyodunun sonunda OCP değerleri sırasıyla -642 ve -628 mV olarak ölçülmüştür (Şekil 4.34). Abiyotik ortamda, sentetik organik bileşikler varlığında yapılan OCP kayıtları Şekil 4.35'da verilmiştir.



Şekil 4.34 Sentetik organik bileşiklerin, abiyotik ortamda, x65 çeliğinin OCP'ne etkisi (T:30 ^{o}C)



(a)



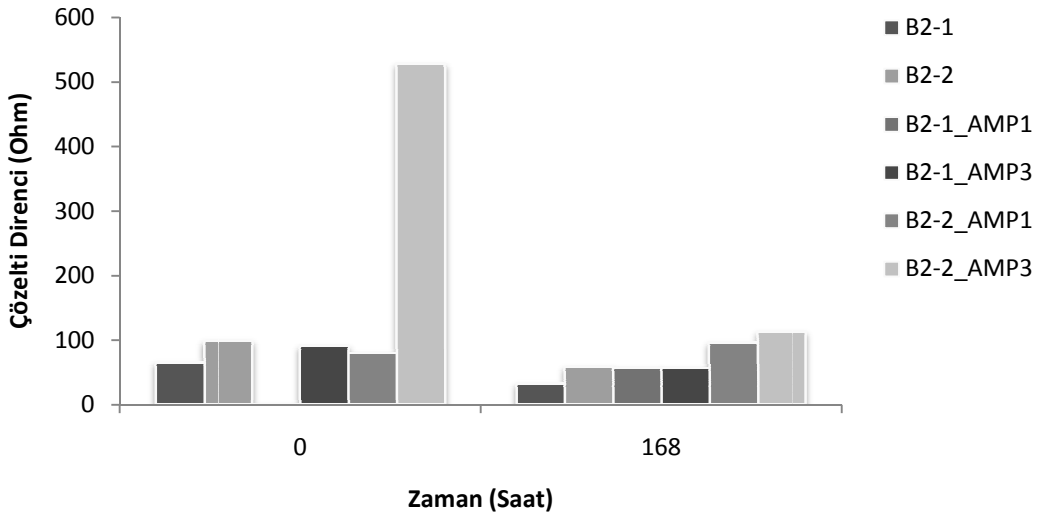
(b)

Şekil 4.35 Sentetik organik bileşiklerin, abiyotik ortamda elde edilen OCP grafikleri a. İnkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.5.3. Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. varlığında x65 çeliğinin EIS'i üzerine etkisi

Sentetik organik bileşiklerin biyosidal aktiviteleri belirlendikten sonra korozyon inhibisyon özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan ikinci analiz sentez bileşiklerin empedans üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır.

Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında Rs değerlerine etkileri Şekil 4.36'da, EIS grafikleri Şekil 4.37'da verilmiştir. Bu verilerden yapılan teorik eş değer devre hesaplamaları ise Çizelge 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.36 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.19 Sentetik organik bileşiklerin, *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

		Rs (Ω)	CPEdl (μF)	F	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	78.293	97.759	0.68968	13008
	B2-2	84.783	20.915	0.86249	20726
	B2-1-AMP1	$8.88x10^{-13}$	0.20224	0.55723	$1.00x10^{6}$
	B2-1-AMP3	128.51	28.44	0.81923	15665
	B2-2-AMP1	90.073	40.669	0.77288	8542.5
	B2-2-AMP3	475.18	136.91	0.5842	7014.3
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	39.868	500	1	91.178
	B2-2	54.563	500	1	121.63
	B2-1-AMP1	70.38	107.19	0.88267	23884
	B2-1-AMP3	77.051	367.82	0.89678	16022
	B2-2-AMP1	88.08	486.67	0.89981	6515.9
	B2-2-AMP3	$7.41x10^{-8}$	500	0.21581	157.17

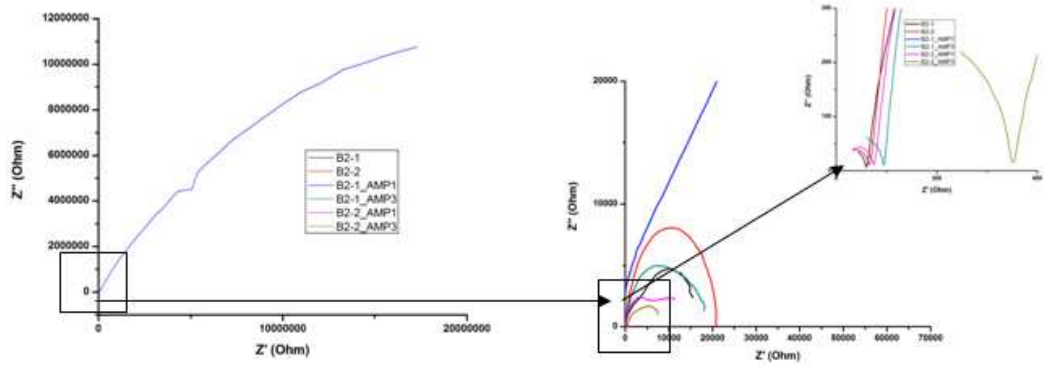
(b)

		Rs (Ω)	CPEp (μF)	F1	R2(Ω)	CPEdl (μF)	F1	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	12.75	0.01491	0.98987	70.602	284.13	0.9257	5352.1
	B2-2	19.969	0.03594	0.98357	78.164	19.662	0.8802	20439
	B2-1-AMP1	0.00123	0.20236	0.5972	$1.00x10^{6}$	500	0.5877	739480
	B2-1-AMP3	8.2218	27.463	0.82933	15468	0.00963	1	127.8
	B2-2-AMP1	84.637	22.319	0.99253	3986.7	344.07	0.5244	11455
	B2-2-AMP3	488.4	285.33	0.54536	7261	67.409	0.9490	1199.4
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	$1.54x10^{-12}$	500	0.27064	62.455	0.00504	0.3840	$1.01x10^{-13}$
	B2-2	$1.23x10^{-12}$	0.01093	0.99718	55.01	500	1.00	121.39
	B2-1-AMP1	70.679	491.83	1	1242.5	125.67	0.8806	23141
	B2-1-AMP3	$1.03x10^{-13}$	37.27	0.1755	78.361	565.8	0.8952	15987
	B2-2-AMP1	$8.99x10^{-18}$	494.52	0.20325	125.77	487.9	0.9422	6362.8
	B2-2-AMP3	0.00229	500	0.44072	240200	493.54	0.93112	0.00013

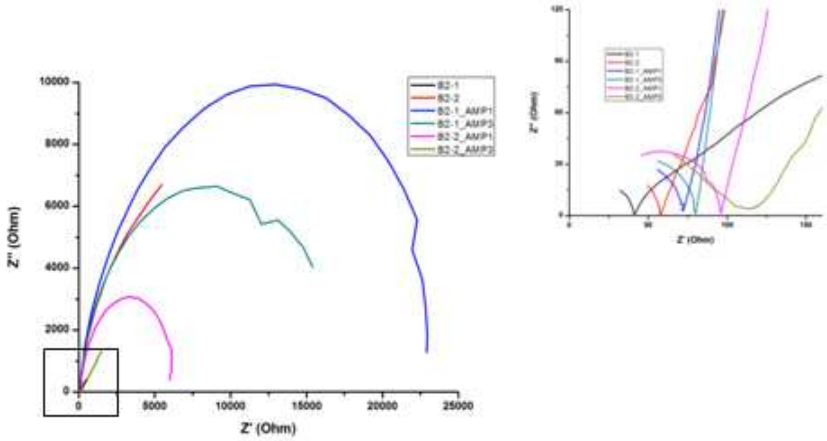
Çizelge 4.19 Sentetik organik bileşiklerin, *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında, x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(c)

		Rs (Ω)	CPEp (μF)	F1	R2(Ω)	CPEdl (μF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	85.22	39.82	0.8514	3935.3	254.05	0.69181	13773
	B2-2	84.783	20.92	0.86249	18216	$1.26x10^{-10}$	0.285	66874
	B2-1-AMP1	$1.03x10^{-12}$	0.20224	0.55723	$1.00x10^{6}$	457.36	0.913	$7.16x10^{-7}$
	B2-1-AMP3	132.11	20.44	0.88127	9740.6	181.62	0.61461	9571.1
	B2-2-AMP1	93.507	27.213	0.84558	5618.9	500	0.48776	11562
	B2-2-AMP3	500.3	58.181	0.77378	2897.4	500	0.59677	5332.5
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	$5.72x10^{-12}$	500.00	0.27065	57.262	499.81	0.025362	5.21
	B2-2	48.697	457.51	0.54959	18.142	500	1	999860
	B2-1-AMP1	70.392	106.87	0.88239	22857	212.98	0.96819	1014.6
	B2-1-AMP3	77.379	350.88	0.91354	$7.83x10^{-9}$	73.939	0.06009	993270
	B2-2-AMP1	88.081	486.15	0.9	6444	497.5	0.91126	170.56
	B2-2-AMP3	76.304	500	0.76699	83.837	500	0.20084	997180



(a)



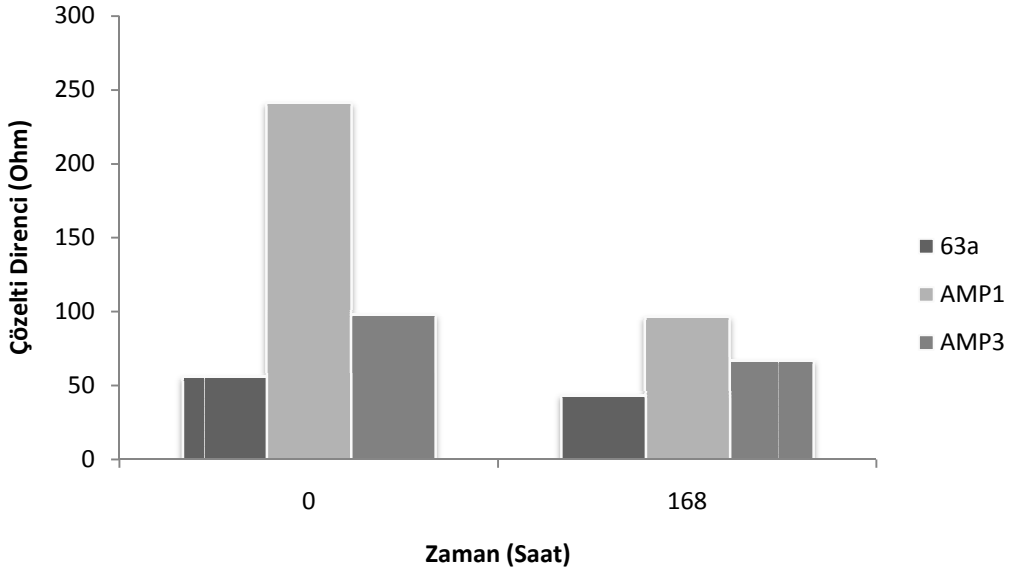
(b)

Şekil 4.37 *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında x65 çeliğinin EIS'ine sentez organik bileşiklerin etkisi a. İnkübasyon periyodu başlangıcında b. İnkübasyon periyodu sonunda (T:30 ^{o}C)

4.5.4. Sentetik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin EIS'i üzerindeki etkileri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının bulunmadığı ortamda x65 çeliğinin empedans verilerine etkileri de araştırılmıştır.

Sentetik organik bileşiklerinin, abiyotik ortamda x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi Şekil 4.38'da gösterilmiştir. Elde edilen EIS grafikleri Şekil 4.39'da, EIS verilerine dayanılarak yapılan teorik hesaplamalar ise Çizelge 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.38 Abiyotik ortamda sentetik organik bileşiklerin x65 çeliğinin Rs değerlerine etkisi (T:30 ^{o}C)

Çizelge 4.20 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C)

(a)

		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	72.301	125.03	0.62169	30181
	AMP1	128.74	36.72	0.80576	7927.7
	AMP3	220.23	27.345	0.77035	12239
inkübasyon periyodu sonu	63a	84.497	183.5	0.82479	41588
	AMP1	$4.95x10^{-13}$	500	0.18776	247.47
	AMP3	92.749	118.07	0.8814	30710

(b)

		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	R2(Ω)	CPEdl (µF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	69.352	234.6	0.67297	40639	63.223	0.82778	2664.4
	AMP1	73.544	9.99E-07	0.29573	55.198	36.72	0.80576	7927.7
	AMP3	$2.99x10^{-11}$	0.067543	0.84354	289.16	22.195	0.83193	11594
inkübasyon periyodu sonu	63a	82.774	412	0.71061	8015.1	311.17	0.96405	28863
	AMP1	22.894	41.762	0.92263	39960	14.652	0.97654	118.59
	AMP3	97.49	0.021922	1	191.16	22.27	0.83066	11605

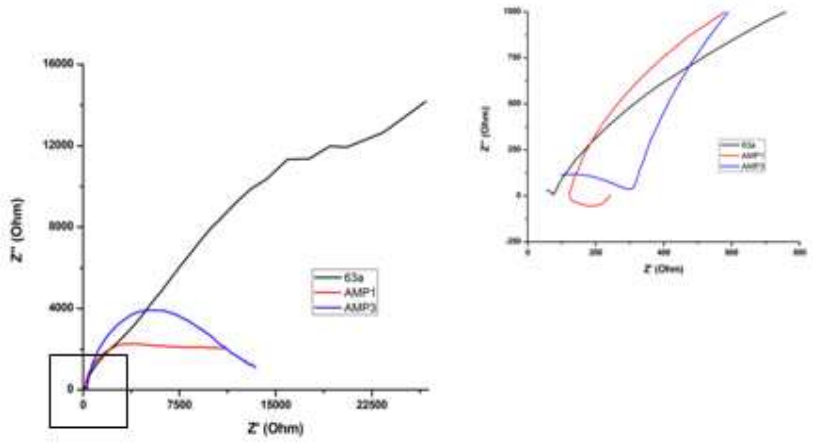
(c)

		Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	Rct (Ω)
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	70.778	44.157	0.79841	3914.1	193.01	0.58811	52521
	AMP1	132.58	99.886	0.29046	5.0582	11.175	0.99847	17011
	AMP3	97.75	0.02171	1	192.86	22.22	0.83098	11599
inkübasyon periyodu sonu	63a	84.497	183.5	0.82479	39438	440.48	$5.68x10^{-15}$	40620
	AMP1	141.4	39.657	0.94134	34269	411.2	0.8834	11225
	AMP3	222.92	23.924	0.79705	9769	500	0.22474	17673

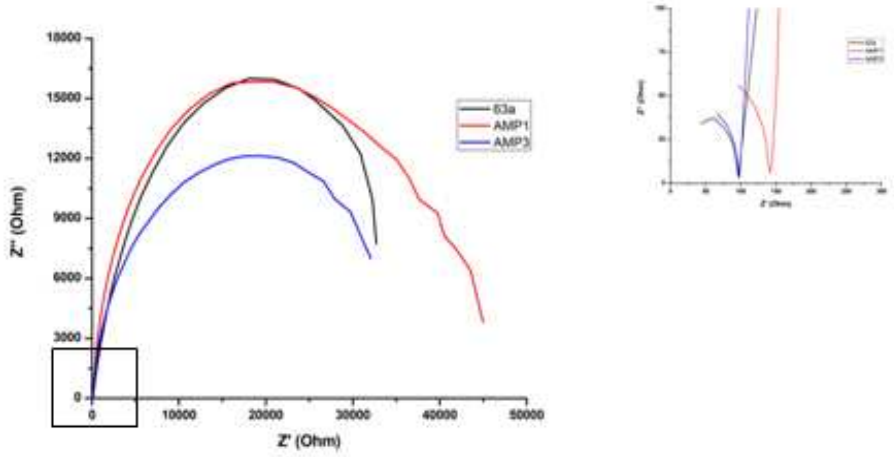
Çizelge 4.20 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin direnç ve yük değerlerine etkisi a. 1. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar b. 2. devreye göre yapılan teorik hesaplamalar c. 3. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar e. 5. Devreye göre yapılan teorik hesaplamalar (T:30 ^{o}C) (devam)

(e)

	Rs (Ω)	CPEp (µF)	F1	Rp (Ω)	CPEdl (µF)	F2	R3(Ω)	Q3	F3	Rct (Ω)
AMP1 İnk. Per. Başlangıcı	222.9	33.905	0.79705	7530.6	468.73	0.01084	36030	492.97	0.1707	892000



(a)



(b)

Şekil 4.39 x65 çeliğinin sentetik organik bileşiklerin (25 mg/L) varlığında, 63a besi ortamında elde edilen empedans eğrileri a. İnkübasyon periyodu başlangıcı, b. İnkübasyon periyodu sonu (T:30 ^{o}C)

4.5.5. Sentetik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının LSV yöntemi ile x65 çeliğinin korozyonuna etkisinin belirlenmesi

Sentetik organik bileşikler x65 çeliğinin *Desulfotomaculum* sp. izolatları nedeniyle oluşan korozyonu önlemede yüksek aktiviteye sahiptirler. Sentezlenmiş bileşiklerin *Ecorr*, *Icorr* ve K.oranı hesaplamaları Çizelge 4.21'de verilmiş ve ilişkili grafikler ise Şekil 4.40'de gösterilmiştir.

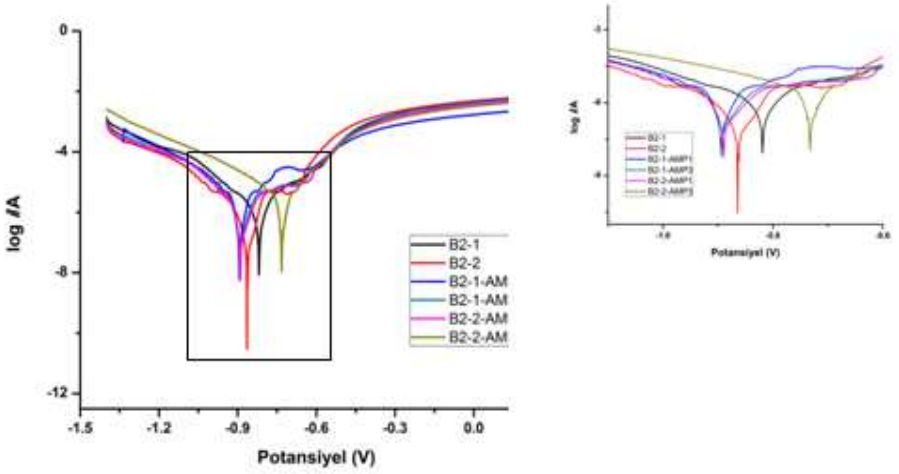
Çizelge 4.21 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının varlığında x65 çeliğinin *Ecorr, Icorr*, K.oranı üzerindeki etkileri (T:30 ^{o}C)

		Ecorr (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* (µA/cm^2)	K.oranı (mil/yıl)	%IE
inkübasyon periyodu başlangıcı	B2-1	-819	1.23	6.27	0.00287	
	B2-2	-864	0.66	3.37	1.539	
	B2-1 -AMP1	-894	0.77	3.95	1.807	37
	B2-1-AMP3	-894	0.85	4.35	1.987	30.62
	B2-2-AMP1	-890	0.68	3.47	1.588	-
	B2-2-AMP3	-732	1.36	6.91	3.160	-
inkübasyon periyodu sonu	B2-1	-741	513.30	2618.88	1197	
	B2-2	-888	11.75	59.95	27.400	
	B2-1 -AMP1	-780	7.74	39.48	18.05	98.49
	B2-1-AMP3	-797	14.00	71.43	32.67	97.27
	B2-2-AMP1	-778	45.79	233.62	106.80	-
	B2-2-AMP3	-921	51.49	262.70	120.10	-

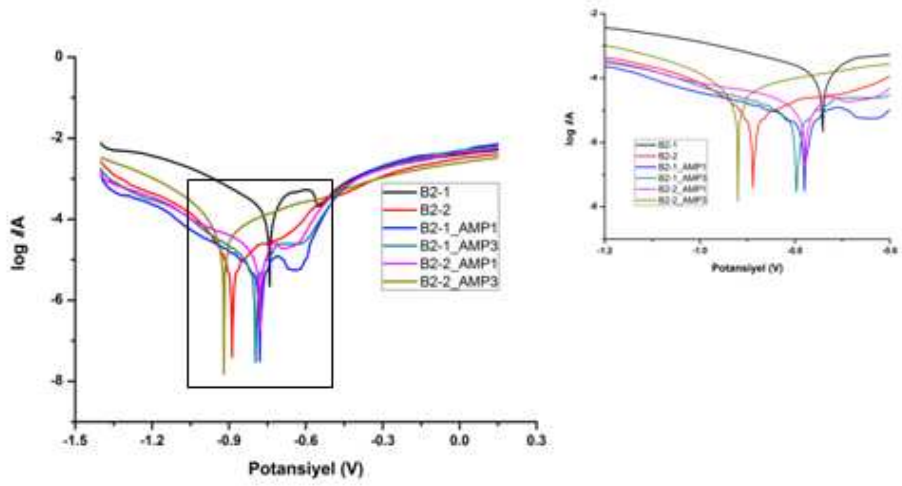
Çizelge 4.21'de görüldüğü üzere sentetik bileşikler *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu önlemiş, ancak *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu önlemede yetersiz kalmıştır.

Sentetik bileşiklerden AMP1 maddesi, *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında x65 çeliğinin *Ecorr* değerini inkübasyon periyodu başlangıcında -894 mV, inkübasyon periyodu sonunda -780 mV değerine yükseltmiştir. Buna ilaveten *Icorr* değerini inkübasyon periyodu başlangıcında 3.95 $\mu A/cm^2$, ve inkübasyon periyodu sonunda 39.48 $\mu A/cm^2$ değerine düşürmüş ve inkübasyon periyodu başlangıcında ve sonunda sırasıyla %37 ve %98.49 inhibisyon aktivitesi göstermiştir.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında korozyon inhibisyon aktivitesi araştırılmış olan ikinci bileşik AMP3 maddesidir. AMP3 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının korozyon potansiyelini inkübasyon periyodu başlangıcında -894 mV, inkübasyon periyodu sonunda -797 mV değerine değiştirmiştir. Bunun yanında *Icorr* değerini ise inkübasyon periyodu başında ve sonunda 4.35 $\mu A/cm^2$ ve 71.43 $\mu A/cm^2$ değerine düşürmüş ve sırasıyla %30.62 ve %97.27 oranında inhibisyon aktivitesi göstermiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.40 Sentetik organik bileşiklerin *Desulfotomaculum* sp. izolatlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri üzerindeki etkileri a. İnkübasyon periyodunun başlangıcında, b. İnkübasyon periyodunun sonunda (T:30 ^{o}C)

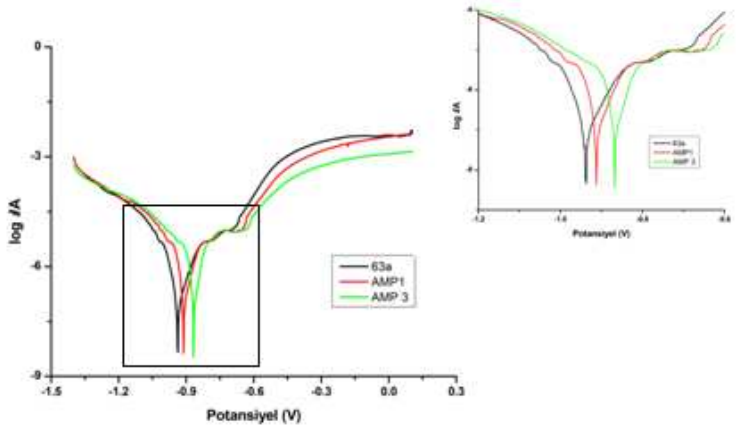
4.5.6. Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin korozyonuna etkileri

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda 63a besiyerinin x65 çeliği üzerindeki korozyona etkileri de belirlenmiştir.

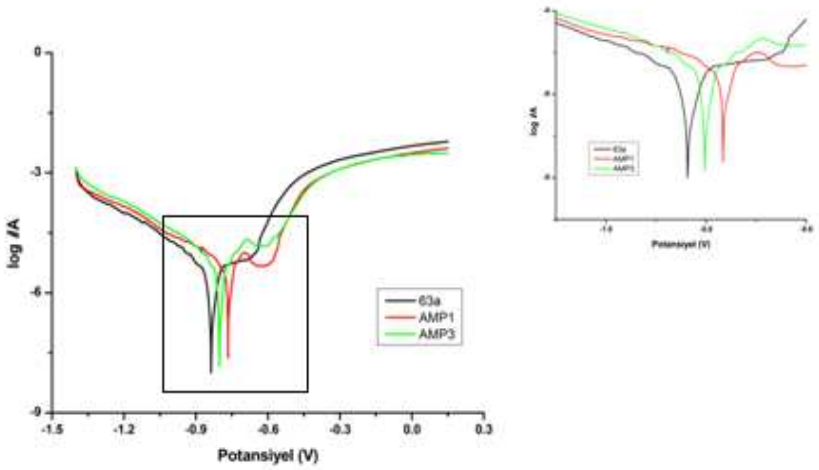
Çizelge 4.22'de görülen sonuçlardan anlaşıldığı üzere sentetik organik bileşikler 63a besi ortamında x65 çeliğinin korozyon akım değerlerini azaltmamıştır ve korozyon inhibisyon etkinliği göstermemiştir. Çizelgede verilen *Ecorr*, *Icorr*, korozyon oranlarına ait Tafel ekstrapolasyon grafikleri ise Şekil 4.41'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22 Sentetik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğinin *Ecorr*, *Icorr* korozyon oranına etkisi (T:30 ^{o}C)

		Ecorr (mV)	*icorr* (µA)	*Icorr* (µA/cm^2)	K.oranı (mil/yıl)	%IE
inkübasyon periyodu başlangıcı	63a	-937	0.30	1.51	0.692	
	AMP1	-912	0.61	3.12	1.428	-
	AMP3	-868	0.87	4.44	2.029	-
inkübasyon periyodu sonu	63a	-837	2.63	13.44	6.143	
	AMP1	-766	8.41	42.92	19.620	-
	AMP3	-803	5.31	27.09	12.38	-



(a)



(b)

Şekil 4.41 Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda x65 çeliğini korozyonuna etkileri a. İnkübasyon periyodu başında, b. İnkübasyon periyodunun sonunda (T:30 ^{o}C)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gerçekleştirilen tez çalışmasında 63a besi ortamında geliştirilen *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatlarının gelişimi engelleyen ve bu bakteriyel izolatlar nedeniyle oluşan korozyonu engellemede kullanılabilecek biyosidal bileşiklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle çeşitli bileşik gruplarına ait maddelerin, biyosidal aktivite gösterdikleri minimum derişim ve bu derişimde bakteriyel izolatlar nedeniyle oluşan korozyona olan etkileri araştırılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında 1000 serisi düşük alaşım çeliği üzerinde yüksek oranda korozyona neden olduğu bilinen, Ankara Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Araştırma Laboratuarına ait bakteriyel izolatlar kullanılmıştır. Öncelikle bu izolatların Botaş Bakü-Tiflis-Ceyhan boru hattında kullanılmakta olan x65 çeliğinin korozyonuna olan etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla bakteriyel izolatlar varlığında x65 çeliğinin açık devre potansiyeli 168 saatlik inkübasyon periyodu boyunca takip edilmiştir. İnkübasyon periyodu boyunca yapılan OCP ölçümleri ile bakteriyel izolatların biyofilm tabakası oluşturduğu belirlenmiştir. Biyofilm tabakasının oluşumu, OCP değerlerindeki artış ile gösterilmiştir. Mikrobiyal korozyon oluşumunda biyofilm tabakasından dolayı metalin OCP değerleri daha yüksek belirlenmektedir (Sarıoğlu *vd.* 1997, Videla ve Herrera 2009). Yapılan tez çalışmasında *Desulfotomaculum* sp.'nin mikrobiyal gelişiminin ikinci gününde biyofilm oluşumu görülmüştür.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında OCP değerleri belirlendikten sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile bakteriyel izolatların çözelti dirençlerine olan etkisi belirlenmiştir. Bilindiği üzere çözelti direncinin düşmesi metal korozyonunun artışı anlamına gelmektedir. Besiyeri içinde x65 çeliğine ait çözelti direnci inkübasyon periyodunda yaklaşık aynı değerlerde seyretmiştir. Buna karşılık inkübasyon periyodu sonunda *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı varlığında çözelti direnci yaklaşık olarak yarı yarıya düşmüştür. Bunun yanında aynı inkübasyon sürecinde *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı da Rs değerini yarı yarıya azaltmıştır.

Tez çalışmasında bakteriyel izolatların yıllık korozyon oranlarını belirlemek için LSV kayıtları alınmış ve bu grafiklerden yapılan Tafel ekstrapolasyon hesapları ile korozyon potansiyeli (*Ecorr*, mV), korozyon akımı (*icorr*, µA), korozyon akım yoğunluğu (*Icorr*, µA/cm^2) hesaplanmıştır. Besi ortamında 168 saat süre ile bekletilen x65 çeliğinin korozyon verilerinin 24. saatten sonra değişmediği ve yaklaşık aynı değerlerde kaldığı bulunmuştur. Bu durum 63a besi ortamının x65 çeliği yüzeyinde bir film tabakası oluşturması ile açıklanabilir. Ancak sulu ortamda korozyon olayı her zaman devam etmektedir. *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının ise inkübasyon periyodunun sonunda *Icorr* değerini ve korozyon oranını birden çok yüksek oranda (2618.88 µA/cm^2) arttırdığı bulunmuştur. Bu durum ise bakteriyel gelişme ve buna bağlı olarak artan metabolik aktivite ile açıklanabilmektedir (Sarıoğlu *vd.* 1997, Santana Rodriguez *vd.* 2006, Seth ve Edyvean *vd.* 2006, Kuang *vd.* 2007, Liu *vd.* 2007, Xu *vd.* 2007, El-Shamy *vd.* 2009, Videla ve Herrera 2009, Wan *vd.* 2010).

Yukarıda tartışılmış olan sonuçlardan anlaşıldığı üzere *Desulfotomaculum* cinsine ait izolatlar x65 çeliğinin korozyonunu arttırdıkları ve özellikle *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatının biyokorozyonu B2-2 izolatına göre daha fazla attırdığı tespit edilmiştir. Bu nedenle bu bakteriyel izolatların gelişiminin önlenmesi, x65 çeliğinin korozyonun önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında bakteriyel izolatların biyokorozyon etkisi belirlendikten sonra etkin biyosidal madde ve bu maddelerin etkin oldukları en düşük konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla sürfektan maddeler, ağır metal tuzları ve sentetik organik bileşik gruplarına ait maddelerin biyosidal aktiviteleri belirlenmiştir.

Biyosidal aktivitesi belirlenen ilk grup madde sürfektan maddeler grubudur. Bu grupta üç adet katyonik ve bir adet anyonik özellikte sürfektan maddenin etkisi araştırılmıştır. Sürfektan maddelerin biyofilm oluşmadan önce 20 mg/L konsantrasyonda *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatının gelişimini azalttıkları tespit edilmiştir. Bu nedenle sürfektan maddelerin korozyon inhibisyon çalışmaları 20 mg/L konsantrasyonda ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle sürfektan maddelere ait OCP değerleri belirlenmiş ve bu verilere dayanılarak EIS grafikleri kaydedilmiştir. EIS grafiklerinden yapılan hesaplarla belirlenen Rs değerleri inkübasyon periyodu başında *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı ile yaklaşık değerlerdedir, bunun yanında inkübasyon periyodu sonunda ise HDTMAB ve DBS-Na sürfektan maddeleri x65 çeliğinin Rs değerini arttırmışlardır. Rs değerindeki artış korozyonun azalmasını ifade etmektedir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında abiyotik ortamda sürfektan maddelerin x65 çeliğinin korozyonu üzerindeki etkileri de belirlenmiştir. Sürfektan maddeler 63a besi ortamının Rs değerlerini yaklaşık olarak iki kat artırmıştır.

Yapılan tez çalışmasında yıllık korozyon oranının hesaplanması için LSV grafikleri kaydedilmiş ve buradan yapılan Tafel hesaplarında sürfektan maddelerin *Icorr* verilerini azalttığı bulunmuştur. Bilindiği üzere korozyon akım yoğunluğunun artması yıllık korozyon oranının artışını göstermekte ve endüstriyel sistemlerde istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Korozyon inhibisyonu ise korozyon akım yoğunluğunu azaltarak yıllık korozyon oranının azaltılması prensibine dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda sürfektan maddelerin ise inkübasyon periyodunun başlangıcında *Icorr* değeri üzerinde bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür. Buna karşılık ise CPCM sürfektan maddesinin *Icorr* değerini düşürdüğü ve x65 çeliğinin biyokorozyonunu %89.57 oranında engellediği görülmüştür. Bu durum korozyon inhibitör maddelerinin etkinlik dereceleri ile benzerlik göstermektedir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında sürfektan maddelerin aynı zamanda abiyotik ortamdaki *Icorr* değerleri de hesaplanmış ve buradan hareketle x65 çeliği üzerindeki yüzde inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. DTMAB sürfektan maddesinin korozyon inhibisyon aktivitesi bulunmamakta, HDTMAB maddesinin %20, CPCM maddesinin %54, ve DBS-Na maddesinin %33 oranında korozyon inhibisyon aktivitesi gösterdikleri bulunmuştur.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında kullanılan sürfektan maddelerin *Desulfotomaculum* sp. üzerindeki biyosidal aktivitelerini ve korozyon inhibisyon etkinliklerini araştıran bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez çalışmasında kullanılan ikinci grup madde ise ağır metal tuzlarıdır. Yapılan literatür taramasında ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* cinsi üzerindeki biyosidal aktivitesini ya da korozyon inhibisyon etkinliğini konu alan bir araştırmaya rastlanamamıştır. Kullanılan ağır metal tuzları, Cd ve Mo 20 mg/L, Ag ve Cu 40 mg/L, Co 60 mg/L, Pb ise 100 mg/L konsantrasyonda biyosidal aktiviteye sahiptir. Ağır metal tuzlarının belirlenmiş olan etkin konsantrasyonlarının, SRB'lerle yapılan çalışmalarda benzer olduğu gösterilmiştir (Utgikar *vd.* 2002, Utgikar *vd.* 2003, Utgikar *vd.* 2004, Fang *vd.* 2002, Cabrera *vd.* 2006).

Ağır metal tuzları Rs değerlerini inkübasyon periyodu başlangıcında sürfektan maddelere göre daha fazla arttırmışlardır, bununla beraber inkübasyon periyodu sonunda ise kadmiyum sülfat ve sodyum molibdatın Rs değerini oldukça fazla arttırdığı, buna karşılık diğer ağır metal tuzlarının Rs değerini yaklaşık %50 oranında artırdıkları tespit edilmiştir. Ağır metal tuzlarının abiyotik ortamdaki Rs değerleri ise 63a besiyerinin neden olduğu Rs değerinden oldukça yüksektir.

Ağır metallerin *Icorr* değerleri ve korozyon inhibisyon değerleri LSV yöntemi ile hesaplanmıştır. Buna göre inkübasyon periyodu başlangıcında Sodyum molibdat yaklaşık %40 inhibisyon etkinliği gösterirken, inkübasyon periyodu sonunda tüm ağır metal tuzları yüksek oranda korozyon inhibisyon aktivitesi göstermiştir. Tez çalışmasında kullanılan ağır metallerin etkinlik seviyeleri büyükten küçüğe doğru Mo>Pb>Cu>Cd>Ag>Co olarak sıralanmaktadır. Ancak ağır metaller çevredeki mikroorganizmalara karşı toksisitesi yüksek bileşikler olduklarından dolayı biyosidal aktiviteleri için kullanılmak istenen metal, etkin konsantrasyonu da göz önüne alınarak seçilmelidir.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında son olarak sentetik organik bileşiklerin biyosidal aktiviteleri ve korozyon inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Sentetik organik bileşiklerden 2-aminopirimidin sınıfına ait olan AMP1, AMP3, AMP8, AMP11 bileşikleri bu çalışmada kullanılmıştır. Bu bileşiklerden AMP8 ve AMP11 *Desulfotomaculum* sp. B2-1 ve B2-2 izolatlarına karşı yüksek konsantrasyonlarda bile

biyosidal aktivite göstermemişlerdir. Biyosit uygulamalarında yüksek konsantrasyon istenmeyen bir durum olduğundan dolayı bu iki maddenin biyosit ve korozyon inhibitörü olarak kullanımı *Desulfotomaculum* sp. izolatları için önerilmemektedir. Diğer taraftan AMP1 ve AMP3 maddeleri 25 ppm konsantrasyonda biyosidal aktivite göstermişlerdir. AMP1 ve AMP3 maddeleri için yapılan korozyon inhibisyon deneylerinde, ise *Desulfotomaculum* sp. izolatlarına inkübasyon periyodu başında AMP3 maddesinin Rs değerini çok arttırdığı, inkübasyon periyodu sonunda ise her iki maddenin de sadece B2-2 izolatının bulunduğu ortamda Rs değerini yükselttiği bulunmuştur.

Sentetik organik bileşikler ve *Desulfotomaculum* sp. izolatları varlığında kaydedilen LSV grafiklerinden yapılan Tafel ekstrapolasyon hesaplarına göre AMP1 ve AMP3 maddesinin B2-2 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu inhibe etmediği, buna karşılık B2-1 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu inkübasyon periyodunun başında yaklaşık %35, inkübasyon periyodunun sonunda ise %98 ve %97 oranında düşürdükleri bulunmuştur.

Yapılan literatür taramasında 2-aminopirimidin sınıfı sentetik organik bileşiklerin biyosidal aktivite ve korozyon inhibisyon özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Aşağıda verilmiş olan Çizelge 5.1'de tez çalışmasında kullanılmış olan tüm biyosit bileşiklerin etkin konsantrasyonlarda gösterdikleri korozyon inhibisyon oranları verilmiştir.

Desulfotomaculum sp. B2-2 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu sadece CPCM sürfektan maddesinin etkilediği aşağıdaki çizelgede görülmektedir. Sürfektan maddeler 63a besiyeri nedeniyle oluşan korozyonu, HDTMAB maddesi %20, CPCM maddesi %54, DBS-Na maddesi ise %33 oranında inhibe etmişlerdir.

Çizelge 5.1 Tez çalışmasında kullanılan biyositler ve korozyon inhibisyon oranları

	63a	B2-1	B2-2
DTMAB (20 ppm)	-	-	-
HDTMAB (20 ppm)	20.38	-	-
CPCM (20 ppm)	54.31	-	89.57
DBS-Na (20 ppm)	33.55	-	-
Ag (40 ppm)	36.75	92.14	-
Cd (20 ppm)	-	93.99	-
Co (60 ppm)	-	81.49	-
Cu (40 ppm)	-	94.17	-
Mo (20 ppm)	-	98.37	-
Pb (100 ppm)	-	97.83	-
AMP1 (25 ppm)	-	98.49	-
AMP3 (25 ppm)	-	97.27	-

Çizelgede ağır metal tuzlarının *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu önlemede oldukça etkinken, 63a besiyerinin neden olduğu korozyon üzerinde inhibisyon aktivitesi olan tek metal tuzu gümüş sülfat olduğu görülmektedir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre en düşük konsantrasyonda biyosidal etki gösteren ve en yüksek korozyon inhibisyon oranına (%98.37) sahip olan sodyum molibdatın, bu bakteri için biyosit ve korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Sentetik organik bileşiklerin abiyotik ortamda ve *Desulfotomaculum* sp. B2-2 izolatı varlığında korozyon inhibisyon aktivitesinin bulunmadığı, ancak *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu inkübasyon periyodunun başında yaklaşık %35, inkübasyon periyodunun sonunda ise %98 oranında engellediği bulunmuştur.

Literatürde farklı maddelerin biyosidal ve korozyon inhibitör aktiviteleri üzerine yapılmış pek çok çalışma bulunmakla birlikte, tez çalışmasında kullanılan maddeler ile yapılmış biyosit ve korozyon inhibisyon çalışması bulunmamaktadır (Laopaiboon *vd.* 2003, Ramesh *vd.* 2003, Ramesh *vd.* 2004, Ramesh ve Rajeswari, 2004, Muthukumar *vd.* 2006, Cabrera *vd.* 2006, Muthukumar *vd.* 2007, Raman *vd.* 2008, Mizerska *vd.* 2009).

Yukarıdaki sonuçlardan da anlaşıldığı üzere denenmiş olan maddeler *Desulfotomaculum* sp. B2-1 izolatı nedeniyle oluşan korozyonu azaltmada daha fazla etki göstermişlerdir. Özellikle sentetik organik bileşiklerin daha düşük konsantrasyonlarda yüksek aktivite göstermeleri nedeniyle *Desulfotomaculum* sp. gelişimi sonucu oluşan korozyonu önlemede daha etkin oldukları, biyosit ve korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir oldukları tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan bu maddelerin 63a besiyeri nedeniyle oluşan korozyonu önlemede yetersiz kaldığı ve korozyon inhibisyon özelliklerinin biyosidal aktivitelerinden kaynaklandığı gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

Ali, H.E. 2007. Spacer effects in novel cationic surfactants as a primordial parameter for an optimal inhibition of SRB. Journal of Surfactants Detergents, DOI 10.1007/s11743-007-1036-4.

Antony, P.J., Chongdar, S., Kumar, P. and Raman, R. 2007. Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria. Electrochmica Acta, 52, 3985-3994.

Baboian, R. 1986. Electrochemical techniques for corrosion engineering. National Assecietion of Corrosion Engineers, Texas.

Beech, I. and Sunner, J. 2004. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilm andmetals. Current Opinion in Biotechnology, 15, 181-186.

Beech, I.B. 2004. Corrosion of technical materials in the presence of biofilms-current understanding and state-of-the methods of study. International Biodeterioration & Biodegradation, 53, 177-183.

Borenstein, S.W. 1994. Microbiologically Influenced Corrosion Handbook. Industrial Press Inc. New York.

Brasunas, A.S. 1984 Corrosion Basics: An introduction. National Assocation of Corrosion Engineers Press. 353 p., USA.

Cabrera, G., Perez, R., Gomez, J.M., Abalos, A. and Cantero, D. 2006.Toxic effect of dissolved heavy metals on *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio* sp. strains. Journal of Hazardous Materials, A135, 40-46.

Çetin, D. 2007. Ham petrol sahalarından izole edilen sülfat indirgeyen bakterilerin korozyon etkisinin beirlenmesi and önlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, 112 s., Ankara.

Çetin, D., Bilgiç, S., Dönmez, S. and Dönmez, G. 2007. Determination of biocorrosion of low alloy steel by sulfate-reducing *Desulfotomaculum* sp. Isolated from crude oil field. Materials and Corrosion, 58(11), 841-847

Chang, Yu., Chang, Yi. and Hung, C. 2008. The use of magnesium peroxide for the inhibition of sulfate-reducing bacteria under anoxic conditions. J Ind Microbiol Biotechnol, 35, 1481-1491.

Chapman, J.S. 2003. Biocide resistance mechanisms. International Biodeterioration & Biodegradation, 51, 133-138.

Chen, Y.C., Lee, C.M., Yen, S.K. and Chyou, S.D. 2007. The effect of denitrifying Fe-oxidizing bacteria TPH-7 on corrosion inhibition of sodium molybdate. Corrosion Science, 49, 3917-3925.

Çotuk, A., Sungur, E.İ. ve Cansever, N. 2006. Biyofilmde Sülfat İndirgeyen Anaerop Bakteriler. Ankem, 20(1), 18-21.

Darbi, M.M., Agha, K. and Islam, M.R. 2005. Comprehensive modeling of the pitting biocorrosion of steel. The Canadians Journal of Chemical Engineering, 83, 872-881.

Dolla, A., Fournier, M. and Dermoun, Z., 2006. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. Journal Biotechbology, 126, 87-100.

Edstrom Industries, Inc. Waterford, USA. (http://www.edstrom.com/ImageLib/r_update_biofilmfig12.gif, Erisim tarihi: 09.06.2010)

EIS Spectrum Analyser Beta release 2001-2008

El-Shamy, A.M., Soror, T.Y., El-Dahan, H.A., Ghazy, E.A. and Eweas, A.F. 2009. Microbial corrosion inhibition of mind steel in salty water environment. Materials Chemistry and Physics, 114, 156-159.

Erbil, M. 1987. Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi, Doğa Türk Kimya Dergisi, 11(3), 100-111.

Fang, H.H.P., Xu, L. and Chan, K. 2002. Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion. Water Research, 36, 4709-4716.

Franklin, M.J., Nivens, D.E., Vass, A.A., Mittelman, M.W., Jack, R.F., Dowling, N.J.E. and White, D.C. 1991. Effect of chlorine and Chlorine/Bromine biocide treatments on the number and activity biofilm bacteria and on carbon steel corrosion. Corrosion, 47(2), 128-134.

Freiter, E.R. 1992. Effect of a corrosion inhibitor on bacteria and microbiologically influenced corrosion. Corrosion, 48(4), 266-276.

Gonzalez-Rodriguez, C., Rodriguez-Gomez, F. and Genesca-Liongueras, J. 2008. The influence of *Desulfovibrio vulgaris* on the efficiency of imidazoline as a corrosion inhibitoron low-carbon steel in seawater. Electrochmica Acta, 54(1), 86-90.

Hladky, K., Callow, L.M. and Dawson, J.L. 1980. Corrosion rates from impedance measurements: An introduction. Br. Corrosion, 15(1), 20-25.

Hurst, C.J. 2002. Manual of environmental microbiology. ASM press, 1138 p., USA

Icgen, B. and Harrison, S. 2006. Exposure to sulfide causes populations shifts in sulfate-reducing consortia. Research in Microbiology, 157, 784-791.

Isa, M.H. and Anderson, G.K. 2005. Molybdate inhibition of sulphate reduction in two-phase anaerobic digestion. Process Biochamistry, 40, 2079-2089.

Javaherdashti, R., Raman, R.K.S., Panter, C. and Pereloma, E.V. 2006. Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria. International Biodeterioration & Biodegradation, 58, 27-35.

Jianhua, L., Xin, L. and Songmei, L. 2007. Study of Microbiologically Induced Corrosion Action on Al-6Mg-Zr and Al-6Mg-Zr-Sc. Journal of Rare Earths, 25, 609-614.

Keresztes, Zs., Telegdi, J., Beczner, J. and Kalman, E. 1998. The influence of biocides on the microbiologically influenced corrosion of mild steel and brass. Electrochmica Acta, 43, 77-85.

Kuang, F., Wang, J., Yan, L. and Zhang, D. 2007. Effects of sulfate-reducing bacteria on corrosion behavior of carbon steel. Electrochmica Acta, 52, 6084-6088.

Laopaiboon, L., Hall, S.J. and Smith, R.N. 2002. The effect of a quaternary ammonium biocide on the performance and characteristics of laboratory-scale rotating biological contactors. Journal of Applied Microbiology, 93, 1051-1058.

Laopaiboon, L., Hall, S.J. and Smith, R.N. 2003. The effect of an aldehyde biocide on the performance and characteristics of laboratory-scale rotating biological contactors. Journal of Biotechnology, 102, 73-82.

Liu, H., Wang, M., Huang, Z., Du, H. and Tang, H. 2004. Study on biological control of microbiologically induced corrosion of carbon steel. Materials and Corrosion, 55(5), 387-391.

Liu, J., Liang, X. and Li, S. 2007. Effect of sulphate-reducing bacteria on the electrochemical impedance spectroscopy characteristics of 1Cr18Ni9Ti. Journal of University of Science and Technology Beijing, 14, 425-430.

Madigan, M.T., Martinko, J.M. and Parker, J. 2003. Brock Biology of Microorganisms. Pearson Education Press, USA.

Mansfeld, F. 2007. The interaction of bacteria and metal surfaces. Electrochmica Acta, 52, 7670-7680.

Mansfeld, F. and Little, B.A. 1991. Technical review of electrochemical techniques applied to microbiologically influenced corrosion. Corrosion Science, 32(3), 247-272.

Mansfeld; F., Xiao, H. and Wang, Y. 1995. Evaluation of localized corrosion phenomena with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise analysis. Materials and Corrosion, 46, 3-12.

Martins, M., Faleiro, M.L., Barros, R.J., Verissimo, A.R., Barreiros, M.A. and Costa, M.C. 2009. Characterization and activity studies of heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. Journal of Hazardous Materials, 166, 706-713.

Min, X., Chai, L., Zhang C., Takasaki, Y. and Okura, T. 2008. Control of metal toxicity, effluent COD and regeneration of gel beads by immobilized sulfate-reducing bacteria. Chemosphere, 72, 10866-1091.

Mizerska, U., Foruniak, W., Chojnowski, J., Halasa, R., Konopacka, A. and Werel, W. 2009. European Polymer Journal, 45, 779-787.

Mogensen, G.L., Kjeldsen, K.U. and Ingvorsen, K. 2005. *Desulfovibrio* sp. Aerotolerans sp. nov. oxygen tolerant sulphate reducing bacterium isolated from activated sludge. Anaerobe, 11, 339-349.

Moon, K.M., Cho, H.R., Lee, M.H., Shin, S.K. and Koh, S.C., 2007. Electrochemical analysis of the Microbiologically influenced corrosion of steels by sulfate-reducing bacteria. Metals and Metarials International, 13(3), 211-216.

Muthukumar, N., Maruthamuthu, S. and Palaniswamy, N. 2006. Water-soluble inhibitor on microbiologically influenced corrosion in diesel pipeline. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 53, 260-270.

Muthukumar, N., Maruthamuthu, S. and Palaniswamy, N. 2007. Role of cationic and nonionic surfactants on biocidal efficiency in diesel-water interface. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 57, 152-160.

Neville, A., Hodgkiess, T. and Destriau, X. 1998. Initiation and propagation of localized corrosion on stainless steels in seawater containing high biocide concentrations. Corrosion Science, 40(4/5), 715-730.

Perez, E.J.,Cabrera-Sierra, R., Gonzalez, I. and Ramirez-Vives, F. 2007. Influence of *Desulfovibrio* sp. biofilm on SAE 1018 carbon steel corrosion in synthetic marine medium. Corrosion Science, 49, 3580-3597.

Pruden, A., Messner, N., Pereyra, L., Hanson, R.E., Hiibel, S.R. and Reardon, K.F. 2007. The effect of inoculum on the performance of sulfate-reducing columns treting heavy metal contaminated. Water Research, 41, 904-914.

Rajasekar, A., Maruthamuthu, S., Muthukumar, N., Mohanan, S., Subramanian, P. and Palaniswamy, N. 2005. Bacterial degradation of naphtha and its influence on corrosion. Corrosion Science, 47, 257-271.

Rajasekar, A., Maruthamuthu, S., Palaniswamy, N. and Rajendran, A. 2007. Biodegradation of corrosion inhibitor and their influence on petroleum product pipeline. Microbiological Research, 162, 355-368.

Raman, V., Tamilselvi S. and Rajendran, N. 2008. Evaluation of effective biocides for SRB to control microbiologically influenced corrosion. Materials and Corrosion, 59, 329-334.

Ramesh, S. and Rajeswari, S. 2004. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives. ElectroCHmica Acta, 49, 811-820.

Ramesh, S., Rajeswari, S. and Maruthamuthu, S. 2003. Effect of inhibitors and biocide on corrosion control of mild steel in natural aqueous environment. Materials Letters, 57, 4547-4554.

Ramesh, S., Rajeswari, S. and Maruthamuthu, S. 2004. Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives. Applied Surface Science, 229, 214-225.

Riggs, O.L. and Locke, C.E. 1981. Anodic protection, Theory and practice in the prevention of corrosion. Plenum Press, 284 p. USA.

Santana, M. 2008. Presence and expression of terminal oxygen reductases in strictly anaerobic sulfate-reducing bacteria isolated from salt-marsh sediments. Anaerobe, 14, 145-156.

Santana-Rodriguez, J.J., Santana-Hernandez, F.J. and Gonzalez-Gonzalez, J.E. 2006. Study of electrochemical behaviour of 304 stainless steel in postgate medium in the presence and absence of desulfovibrio desulfuricans. Materials and Corrosion, 57, 778-782.

Sarıoğlu, F., Javaherdashti, R. and Aksöz, N. 1997. Corrosion of a drilling pipe steel in an environment containing sulphate-reducing bacteria. Int. J. Pres. Ves. and Piping, 73, 127-131.

Schweitzer, P.A. 1996. Corrosion Engineering Handbook. Marcel Dekker Press. 736 p., USA.

Seth, A.D. and Edyvean, R.G.J. 2006. The function of sulfate-reducing bacteria in corrosion of potable water mains. International Biodeterioration & Biodegradation, 58, 108-111.

Silverman, D.C. 1989. Corrosion rate estimation from pseudo-inductive electrochemical impedance response. Corrosion, 45(10), 824-830.

Silverman, D.C. 1990. Rapid corrosion screening in poorly defined systems by electrochemical impedance technique. Corrosion, 46(7), 589-598.

Silverman, D.C. 1991. Technical Not: On ambiguities in modeling electrochemical impedance spectra using circuit analogues. Corrosion, 47(2), 87-89.

Silverman, D.C. 2000. Practical corrosion prediction using electrochemical techniques, Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, 1225, UK.

Silverman, D.C. and Carrico, J.E. 1988. Electrochemical impedance technique a practical tool for corrosion prediction. Corrosion Nace, 44(5), 280-287.

Silverman, D.C., Kalota, D.J. and Stover, F.S. 1995. Effect of pH on corrosion inhibition of steel by polyaspartic acid. Corrosion Science, 51(11), 818-825.

Skoog, D.A., Holler F.J. and Nieman, T.A. 1998. Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace & Company, USA.

Splendiani, A., Livingston, A.G. and Nicolella, C. 2006. Control of membrane-attached biofilms using surfactants. Biotechnology and Bioengineering, 94, DOI 10.1002/bit.

Starosvetsky, D., Starosvetsky, J., Armon, R. and Ein-Eli, Y. 2010. Apeculiar cathotic process during iron and steel corrosion sulfate-reducing bacteria (SRB) media. Corrosion Science, 52, 1536-1540.

Stern, M. and Geary, A.L. 1957. Electrochemical polarization 1. a theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of the Electrochemical Society, 104(1), 56-63.

Sungur, E.I. and Çotuk, A. 2010. Microbial corrosion of galvanized steel in a simulated recirculating cooling tower system. Corrosion Science, 52, 161-171.

Sungur, E.I., Cansever, N. and Cotuk, A. 2007. Microbial corrosion of galvanized steel by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio* sp.). Corrosion Science, 49, 1097-1109.

Tabakova, S.V., Kantardjiev, T.V. and Mircheva, V.V. 1998. Antimicrobial effect of tetramethyldithiooxamide and its application as a biocide. Letters in Applied Microbiology, 27, 89-192.

Tang, K., Baskaran, V. and Nemati, M. 2009. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. Biochemical Engineerring Juornal, 44, 73-94.

The German Resource Centre for Biological Material
http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium63a.pdf
(Erişim tarihi: 09.06.2010)

Üneri, S. 2000. Korozyon ve önlenmesi. Korozyon Derneği Yayınları, Poyraz Ofset, 413 s., Ankara.

Utgikar, V.P., Chaudhary, N., Koeniger, A., Tabak, H.H., Haines, J.R. and Govind, R. 2004. Water Research, 38, 3651-3658.

Utgikar, V.P., Harmon, S.M., Chaudhary, N., Tabak, H.H., Govind, R. and Haines, J.R. 2002. Inhibitions of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage. Environ Toxicol, 17, 40-48.

Utgikar, V.P., Tabak, H.H., Haines, J.R. and Govind, R. 2003. Quantification of toxic and inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. Biotechnology and Bioengineering, 82(3), 306-312.

Videla, H.A. 2002. Prevention and control of biocorrosion. International Biodeterioration & Biodegradation, 49, 259-270.

Videla, H.A. and Herrera, L.K. 2005. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. International Microbiology, 8, 169-180.

Videla, H.A. and Herrera, L.K. 2009. Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview. International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 896-900.

Von Wolzogen K., C.A.H., Van der Vlugt, L. S. 1934. De Grafiteering van Gietijzer als Electrobiochemish Process in Anaerobe Gronden (Graphization of Cast Iron as an Electrobiochemical Process in Anaerobic Soils), Water, Vol.18, p.147-165

Wan, Y., Zhang, D., Liu, H., Li, Y. and Hou, B. 2010. Influence of sulphate-reducing bacteria on environmental parameters and marine corrosion behavior of Q235 steel in aerobic conditions. Electrochmica Acta, 55(5), 1528-1534

Wen, J., Zhao, K., Gu, T. and Raad, I.I. 2009. A green biocide enhancer for the treatment of sulfate-reducing bacteria (SRB) biofilms on carbon steel surfaced using glutaraldehyde. International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 1102-1106.

Xu, C., Zhang, Y., Cheng, G. and Zhu, W. 2007. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria. Materials Science and Engineering A, 443, 235-241.

Yongtao, Z., Xingpeng, G. and Zehua, D. 2004. Rapid evaluation of corrosion inhibitors in acidic solution using the coulostatic method. Corrosion Engineering, Science and Technology, 39(3), 245-249.

Yuan, S.J., Choong, A.M.F. and Pehkonen, S.O. 2007. The influence of the marine aerobic *Pseudomonas* strain on the corrosion of 70/30 Cu–Ni alloy. Corrosion Science, 49(12), 4352-4385

ZsimDemo3.22d demoversion, 1999-2007 EChem Software,

Zview Version 3.2, 1990-2009, Scribner Associates Inc.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuba ARTAN ONAT

Doğum Yeri : Niğde

Doğum Tarihi : 07.06.1979

Medeni Hali : Evli, bir çocuk annesi

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Niğde Anadolu Lisesi (1997)

Lisans :Niğde Üniversitesi Fen-Edeb. Fak. Biyoloji Bölümü (2001)

Yüksek Lisans :Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı (2004)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

2004-2005: Araştırma Görevlisi, Biyoloji Böl., Fen-Edeb. Fak., Niğde Üniversitesi

2005- : Araştırma Görevlisi, Biyoloji Bölümü, Fen Fakültesi Ankara Üniversitesi

Yayınları: (SCI)

1. Ayten Öztürk, **Tuba ARTAN**, Ahmet AYAR, Biosorption of nickel (II) ve copper (II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2), Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 34 (2004) 105-111

2. **Tuba ARTAN ONAT**, H. Tuğba GÜMÜŞDERE, Afife GÜVENÇ, Gönül DÖNMEZ, Ülkü MEHMETOĞLU, Decolorization of textile azo dyes by ultrasonication and microbial removal, Desalination, 255 (2010) 154-158