



خوردگی میکروبی و روش‌های پیشگیری و کنترل آن با استفاده از پوشش‌ها و عوامل زیستی

مجتبی خانی^{۱*}، علی بهرامی^۲، وحید مومنی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۱۵۶۵۵/۴۶۱

۲- استادیار، شیمی- بیوتکنولوژی، پژوهشکده علوم و فناوری زیستی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، شیمی- بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-

۱۱۳۶۵

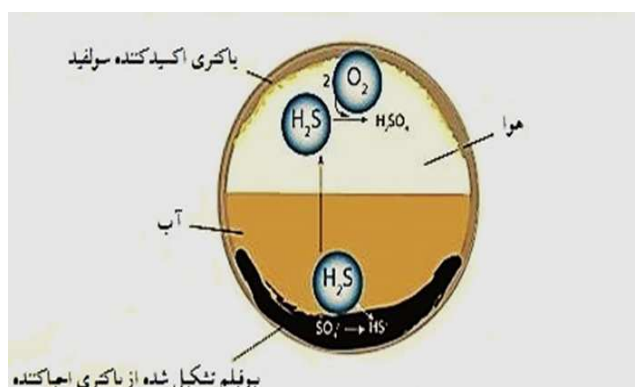
تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۵/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۶/۱۸

چکیده

خوردگی میکروبی یک فرآیند الکتروشیمیایی است که در آن میکروارگانیسم‌ها بدون تغییر در طبیعت الکتروشیمیایی آن قادر به شروع، تسهیل یا تسريع واکنش خوردگی می‌باشند. یکی از راه‌های قانع‌کننده برای ادعای وجود خوردگی میکروبیولوژیک در برابر خوردگی شیمیایی، شناخت میکروارگانیسم‌های موثر در این نوع خوردگی است. باکتری‌های آهن، باکتری‌های سولفور و باکتری احیاءکننده سولفات از جمله میکروارگانیسم‌های مهم در خوردگی می‌باشند. با توجه به اینکه اکثر صنایع مرتبط با آب هستند، همواره درگیر رشد و فعالیت باکتری‌ها در بخش‌های مختلف می‌باشند، و سالانه هزینه‌های زیادی را به بخش صنعت در سراسر جهان تحمیل می‌کند. از این رو روش‌های گوناگونی برای مقابله با این پدیده پیشنهاد شده است، از جمله روش‌های کنترل خوردگی شامل: کنترل خوردگی با استفاده از حفاظت کاتدی، بازدارنده‌ها، پوشش‌های حاوی مواد شیمیایی و مواد آلی خودترمیم‌شونده، کنترل خوردگی میکروبی از طریق بیوسایدها (زیست‌کش‌ها)، کنترل خوردگی با استفاده از زیست لایه‌های باکتریایی، پلی‌ساکارید تولیدی توسط گونه میکروبی و نقش نانوفناوری در کنترل خوردگی می‌باشد. در این مقاله ضمن معرفی خوردگی میکروبی به بررسی روش‌ها و استراتژی‌های کنترل خوردگی و همچنین توسعه روش‌های نوین محافظت در برابر خوردگی، نظیر استفاده از زیست لایه و پلی‌ساکاریدهای میکروبی که هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و هم به دلیل اینکه از منابع زیستی تولید می‌شوند (زیست تخریب‌پذیر) پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی

خوردگی میکروبی، خوردگی تاثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک، پوشش ضدخوردگی، زیست لایه، پلی ساکارید.



خوردگی میکروبی

Microbial Corrosion and Methods to Prevent and Control it Using Coatings and Biological Factors

Mojtaba Khani^{1*}, Ali Bahrami², Vahid Momeni³

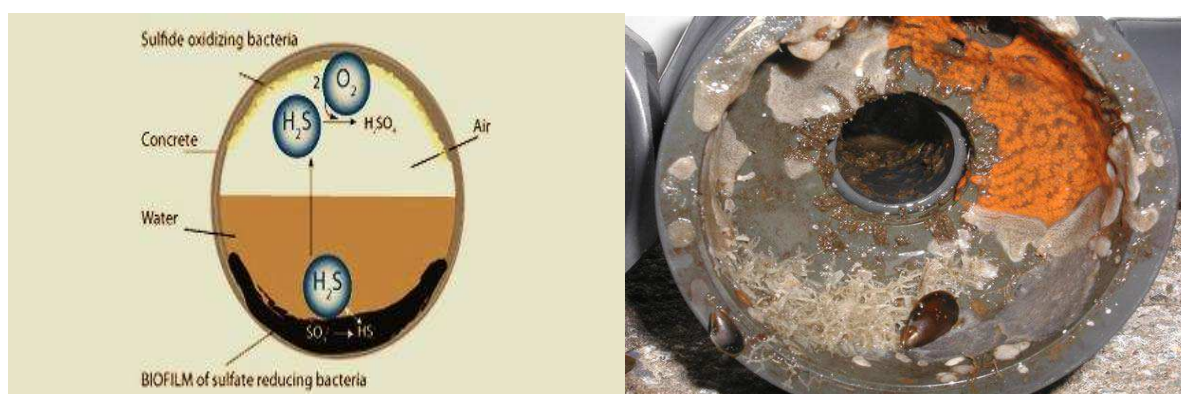
- 1- MSc Student, Young Researchers and Elites Club, Ilam Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 15655/461, Ilam, Iran.
- 2- Assistant professor, Chemical Engineering-Biotechnology, Department of chemical Engineering-Biotechnology, Malek Ashtar University of Technology, P. O. Box: 1774-15875. Ilam, Iran.
- 3- MSc Student, Chemical Engineering-Biotechnology, Department of chemical Engineering-Biotechnology, Sharif University of Technology, P. O. Box: 11365-11155, Tehran, Iran.

Abstract

Microbial corrosion is an electrochemical process that microorganisms able to start, facilitate or accelerate corrosion reaction, without changing electrochemical nature of it. One of the ways convincing for existence microbiological corrosion against chemical corrosion, identifying microorganisms that are involved in this type of corrosion. Iron bacteria, Sulfur bacteria and Sulphate-Reducing bacteria are the important microorganisms in the corrosion. Because of the most industries are a water-related, the various departments are involved in the growth and microbial activity. And annual imposes heavy costs to the industry in worldwide. Hence, various methods have been proposed to deal with this phenomenon including cathode protection, inhibitors, coatings containing chemicals and self-healing's organic materials, biocide, biofilms, polysaccharides produced by microbial species and the role of nanotechnology in corrosion control. In this paper, we introduce microbial corrosion and new methods of protection corrosion such as using of biofilms and microbial polysaccharides that are both economical and biodegradable because of they are produced from biological sources.

Keywords

Microbial corrosion, Microbiologically-influenced corrosion, Anti-corrosion coating, Biofilm, Polysaccharide.

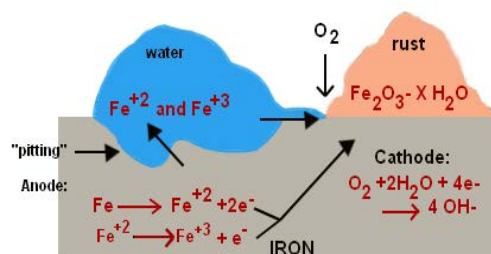
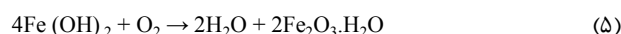
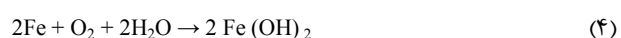


*Corresponding author: Khani.bioeng@gmail.com

۱- مقدمه

برای شناخت خوردگی تاثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک^۱ (MIC) - یا به اختصار، خوردگی میکروبی- لازم است تا اطلاعاتی درباره اهمیت و طبیعت واکنش‌های خورنده و خوردگی، به‌طور عام، داشته باشیم [۱]. استاندارد ایزو ۸۰۴۴، خوردگی را به این‌صورت تعریف می‌کند: "واکنش فیزیکی- شیمیایی متقابل بین فلز و محیط اطرافش که معمولاً دارای طبیعت الکتروشیمیایی است و نتیجه‌اش تغییر در خواص فلز می‌باشد. این تغییرات خواص ممکن است منجر به از دست رفتن عملکرد فلز، محیط یا دستگاهی شود که این دو، قسمتی از آن را تشکیل می‌دهند" [۲، ۳].

فلزات معمولاً در طبیعت به حالت خالص وجود ندارند، بلکه بیشتر به شکل ترکیبات اکسیدی و سولفیدی یافت می‌شوند. به دلیل داشتن این ترکیبات، درجه اکسیداسیون فلزات در این حالت نسبت به فلز خالص بیشتر است [۴]. برای درک بهتر موضوع، در مورد آهن یا فولادها محصول خوردگی بیشتر به صورت زنگ‌زدگی می‌باشد که در حضور آب و اکسیژن اتفاق می‌افتد، واکنش‌های که در این فرآیند رخ می‌دهد با توجه به شکل ۱ در رابطه‌های ۱ تا ۵ آورده شده است.



شکل ۱- فرآیند خوردگی و تشکیل زنگ آهن [۲].

واکنش آندی که در شکل ۱ بدان اشاره شده، عبارت است از واکنش شیمیایی که در آن اتم به یون تبدیل شده و الکترون از دست می‌دهد. در مقابل، واکنش کاتدی عبارت است از واکنش شیمیایی که در طی آن یون به اتم تبدیل شده و الکترون می‌گیرد [۵]. خوردگی را به روش‌های مختلف طبقه‌بندی نموده‌اند ولی عمومی‌ترین آنها طبقه‌بندی بر اساس ظاهر و شکل فلز خورده شده می‌باشد. در این روش با مشاهده فلز خورده شده با چشم غیرمسلح به راحتی می‌توان نوع خوردگی آن را مشخص

^۱ Microbiologically-Influenced Corrosion

نمود. انواع خوردگی که اکثر آنها کم و بیش وجه تشابهی دارند به شرح زیر هستند [۵]:

خوردگی گالوانیک^۲

خوردگی حفره‌دارشدن^۳

حمله انتخابی^۴

خوردگی جریان منحرف‌شده^۵

خوردگی میکروبی^۶

خوردگی بین‌دانه‌ای^۷

خوردگی غلظت سلولی (شکاف)^۸

خوردگی ترموگالوانیک^۹

خوردگی ناشی از عمل مشترک^{۱۰}

خوردگی خستگی^{۱۱}

خوردگی فرسایشی^{۱۲}

خوردگی تنشی ترک خوردگی^{۱۳}

خسارت هیدروژن^{۱۴}

۲- خوردگی میکروبی

واژه "خوردگی میکروبی" ترجمه ناصحیح اصطلاحات معروف انگلیسی یعنی، Microbiological Corrosion و یا Corrosion Microbial یا Microbiologically-Influenced Corrosion می‌باشد. برای تفسیر این واژه، هم باید مفهوم خوردگی و هم میکروبیولوژی را دانست. اولین بار در سال ۱۹۱۰ میلادی بود که گنیس^{۱۵} از نقش باکتری‌ها در خوردگی ساختارهای فلزی مدفون در خاک سخن به میان آورد. هر چند قبل از این تاریخ، یعنی در اواسط سال‌های ۱۸۰۰ نیز به گزارشاتی از موارد خوردگی میکروبی می‌توان برخورد کرد. در سال ۱۹۳۴ میلادی بود که اولین فعالیت‌ها برای توضیح خوردگی میکروبی بر اساس تئوری‌های پذیرفته شده در الکتروشیمی انجام شد و پس از آن، روند شناخت و بررسی خوردگی میکروبی و جنبه‌های مختلف آن همراه با پیچیده‌تر شدن صنایع و بروز مشکلات مختلف سرعت گرفت [۶، ۷]. خوردگی میکروبیولوژیک در صنایع نفت از اولین مواردی است که توجه محققان را به خود جلب کرده است و تا مدت‌ها، تنها مورد عملی تحقیق روی خوردگی تاثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک یا خوردگی تحت اثر میکروارگانیسم‌ها محسوب شده است. تمرکز محققان

^۲ Galvanic corrosion

^۳ Pitting corrosion

^۴ Selective attack

^۵ Stray current corrosion

^۶ Microbial corrosion

^۷ Intergranular corrosion

^۸ Concentration cell corrosion (crevice)

^۹ Termogalvanic corrosion

^{۱۰} Corrosion caused by combined action

^{۱۱} Corrosion fatigue

^{۱۲} Fretting corrosion

^{۱۳} Stress corrosion cracking

^{۱۴} Hydrogen damage

^{۱۵} Gaines

به این معنا که در این نوع خوردگی‌ها باز هم انواع واکنش‌های آشنای الکتروشیمیایی، انواع پیل‌های غلظتی و غیره دیده می‌شوند. تنها تفاوت آن که سرعت و دامنه خوردگی توسط عوامل بیولوژیک و ارگانیک - یعنی موجودات زنده و فعالیت‌های متابولیکی آنها- تحت تاثیر قرار می‌گیرد. خوردگی میکروبیولوژیک عبارت است از نوعی خوردگی بیولوژیک، که در آن اثر ماکروارگانیسم‌ها مانند جلبک‌ها و قارچ‌ها بر روند خوردگی مشهود باشند. در این میان باید دانست که درصد زیادی از خوردگی بیولوژیک به دلیل خوردگی میکروبیولوژیک می‌باشد، که در آن اثر میکروارگانیسم‌ها - مثلاً باکتری‌ها- مشهود می‌باشند. دو نوع بسیار مهم از این نوع خوردگی - که براساس وجود اکسیژن هوا در واکنش‌های حیاتی باکتری‌های مربوطه صورت می‌گیرند- عبارتند از [۹، ۱۰]:

از باکتری‌های خوردگی میکروبیولوژیک از نوع غیرهوازی^۴ می‌توان به باکتری‌های احیاء کننده سولفات^۵ اشاره کرد، که انرژی خود را از مواد آلی می‌گیرند. این باکتری‌ها غیرهوازی هستند، یعنی به جای اکسیژن از سولفات در سازوکارهای حیاتی استفاده کرده و سولفید تولید می‌کنند. در خوردگی میکروبیولوژیک هوازی^۶ برخلاف خوردگی غیرهوازی، وجود اکسیژن در واکنش‌های حیاتی باکتری‌های موثر بر روند خوردگی ضروری است و مثال قابل توجه این دسته، عبارت است از باکتری‌های اکسیدکننده سولفور^۷.

۳- میکروارگانیسم‌های مهم در خوردگی میکروبی

شناخت میکروارگانیسم‌های که در رابطه با روند خوردگی هستند، یکی از راه‌های قانع کننده برای ادعای وجود خوردگی میکروبیولوژیک در برابر خوردگی شیمیایی می‌باشد. لفظ میکروارگانیسم از لحاظ علمی به سه دسته از جانداران یعنی جلبک‌ها^۸، قارچ‌ها و باکتری‌ها اطلاق می‌شود. در جدول ۱، میکروارگانیسم‌های مهم از جنبه خوردگی میکروبی و مشخصات و شرایط مناسب برای رشد آنها آورده شده است. انواع باکتری‌های مزاحم در سیستم‌های صنعتی را می‌توان به سه دسته عمده تقسیم نمود.

۳-۱- باکتری‌های آهن^۹

باکتری‌های آهن که به نام فروباکتری^{۱۰} نیز شناخته می‌شوند با اکسید کردن آهن به انرژی مورد نیاز خود دست می‌یابند و آهن اکسید شده به شکل $Fe(OH)_3$ با رسوب خود موجب آلودگی آب می‌گردند. هر چند این باکتری‌ها مستقیماً موجب خوردگی نمی‌گردند ولی در عمل خوردگی دخالت دارند. تمامی این باکتری‌ها اکثر اوقات به شکل تجمعاتی به شکل تاول^{۱۱} بر روی قطعات فولادی دیده می‌شوند.

روی سایر محیط‌ها خصوصاً محیط‌های دریایی سبب شناسایی بهتر خوردگی تاثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک شد. خوردگی زیستی^۱، خوردگی میکروبی یا خوردگی تاثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک می‌تواند به عنوان فرآیندی الکتروشیمیایی تعریف شود که در آن میکروارگانیسم‌ها قادر به شروع، تسهیل یا تسريع واکنش خوردگی بدون تغییر در طبیعت الکتروشیمیایی آن می‌باشند. محققان اعلام کرده‌اند که حدود ۴۰٪-۲۰ از خسارات خوردگی، ناشی از خوردگی میکروبیولوژیک است. بنابراین می‌توان این جنبه از خوردگی را مخرب‌ترین نوع خوردگی دانست [۸].

میکروارگانیسم‌ها قادرند به‌طور فعال محیط اطراف سطح فلز را تغییر دهند تا فرآیند خوردگی را تسهیل کنند. دخالت میکروب‌ها در خوردگی به ندرت از طریق یک سازوکار تنها و یا تنها توسط یک گونه از میکروارگانیسم‌ها انجام می‌شود. این میکروارگانیسم‌ها می‌توانند در اکثر سیستم‌ها با تبدیل و تغییر شرایط محیطی موجب بروز یا تشدید خوردگی شوند، به‌طور مثال اثر خورنده میکروارگانیسم‌ها در سیالات هیدرولیکی، قسمت‌های مختلف موتورکشتی‌ها و دیگر سیستم‌های استراتژیک کاملاً به اثبات رسیده است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، خوردگی میکروبی تنها نوعی کلی‌تر از یک نوع خوردگی یعنی بیولوژیک است.



شکل ۲- خوردگی بیولوژیک [۲]

خوردگی بیولوژیک عبارت است از نوعی خوردگی، که ارگانیسم‌ها- چه ذره‌بینی (میکروسکوپی^۲) و چه آنهایی که با چشم غیرمسلح می‌توان مشاهده کرد (ماکروسکوپی^۳)- در واکنش‌های خوردگی قابل مشاهده باشند. باید به این نکته مهم هم توجه داشت که خوردگی بیولوژیک - و به دنبال آن خوردگی ماکرو و میکروبیولوژیک- انواع جدیدی از خوردگی "نیستند" [۲].

⁴ Anaerobic type of microbiological corrosion

⁵ Sulphate-Reducing Bacteria

⁶ Aerobic type of microbiological corrosion

⁷ Sulphur-Oxidizing Bacteria

⁸ Algae

⁹ Iron bacteria

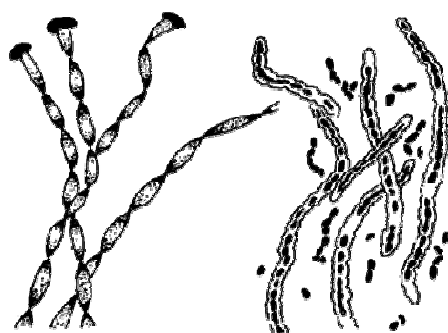
¹⁰ Ferrobacteria

¹¹ Tubercles

¹ Biocorrosion

² Microscopic

³ Macroscopic



شکل ۳- دو نمونه از باکتری‌های آهن گونه گالیونلا [۲].

این باکتری‌ها همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده‌اند، اکثراً به اشکال خاصی شبیه دانه‌های لوبیا در یک غلاف پروتئینی دیده می‌شوند. یکی از انواع باکتری‌های آهن، باکتری گالیونلا^۱ می‌باشد که در موارد بسیار موجب وقوع خوردگی در فولادهای ضدزنگ می‌گردد.

۲-۳- باکتری‌های سولفور^۲

باکتری‌های سولفور، که به نام باکتری‌های اکسید کننده سولفور- سولفید نیز مشهورند، هوازی هستند یعنی از اکسیژن برای پیشبرد متابولیسم حیاتی خود استفاده می‌کنند و به این ترتیب انرژی لازم برای حیات را از اکسیداسیون سولفید به سولفور عنصری و یا سولفات به دست می‌آورند.

¹ Gallionella

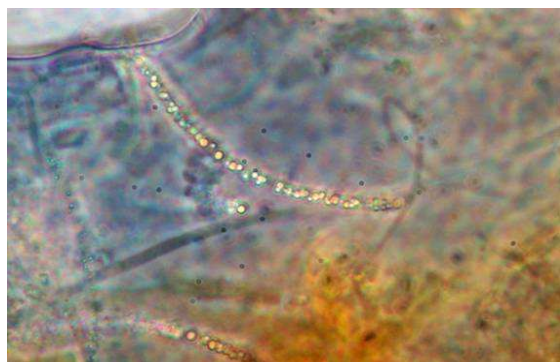
² Sulfur bacteria

جدول ۱- مشخصات میکروارگانیسم‌های مهم در خوردگی میکروبی [۲].

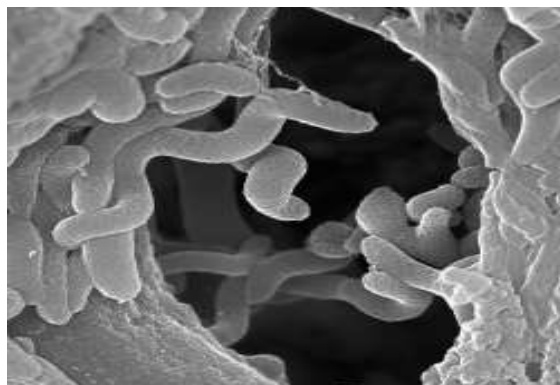
نوع میکروارگانیسم	شرایط رشد	مسائل مربوط به خوردگی
جلبک‌ها	نور، آب، نیتروژن و فسفر، CO ₂ ، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	جلبک‌ها در حوضچه‌ها و بدنه برج‌های خنک‌کننده یافت می‌شوند. این موجودات مواد آلی لازم برای دیگر ارگانیسم‌های تشدیدکننده خوردگی را فراهم می‌کنند. جلبک‌ها روی مبدل‌های حرارتی رو می‌پوشانند و باعث خزه‌بستن می‌شوند. این جانداران پیل‌های اختلاف دمشی را به وجود می‌آورند.
میکروارگانیسم‌های هوازی از قبیل ائرباکتر، مخمرها، کپک‌ها	آب، منبع کربن، نیتروژن و فسفر، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	باعث خزه بستن روی مبدل‌های حرارتی می‌شوند. این جانداران پیل‌های اختلاف دمشی را به وجود می‌آورند.
میکروارگانیسم‌های غیرهوازی	آب، منبع کربن، نیتروژن و فسفر، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	اسیدهای آلی تولید می‌کنند که ترجیحاً بر روی بعضی از عناصر آلیاژی تأثیرگذار می‌باشد.
باکتری‌های اکسیدکننده آهن	آب، CO ₂ ، نیتروژن و فسفر، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	آهن دو ظرفیتی (Fe ⁺²) یا فروس را به آهن سه ظرفیتی (Fe ⁺³) یا فربک اکسید می‌کند به نحوی که ترکیبات حاصله باعث انسداد لوله‌ها و به وجود آمدن شرایط غیرهوازی می‌شوند.
باکتری‌های اکسیدکننده نیتريت	آب، نیترات، منبع کربن، فسفر، آمونیاک، شرایط هوازی، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	این باکتری‌ها بازدارنده نیتريت را مصرف نموده و پیل‌های اختلاف دمشی تشکیل می‌دهند.
باکتری‌های احیاء کننده نیترات	آب، منبع کربن، نیتروژن و فسفر، سولفات، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	نیترات را احیاء نموده و مقادیر بسیار زیادی اسیدهای آلی تولید می‌کنند.
سودوموناس	آب، هیدروکربن‌ها، نیتروژن و فسفر، منگنز، آهن شرایط هوازی، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	باعث تجزیه آمولسیون‌های روغنی مورد استفاده در عملیات برشی شده، همچنین موجبات اسیدی شدن سیستم و مواد لازم برای ارگانیسم‌های غیرهوازی را فراهم می‌آورند. تولید پیل‌های اختلاف غلظتی می‌نمایند.
باکتری‌های اکسید کننده گوگرد	آب، گوگرد، CO ₂ نیتروژن و فسفر، اکسیژن، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	اسید سولفوریک تا غلظت ده درصد تولید می‌کنند. باعث تخریب بتن می‌شوند. باعث به وجود آمدن مسائل بسیاری در فاضلاب‌ها و سیستم‌های مربوطه می‌شوند.
باکتری‌های احیاء کننده سولفات	آب، منبع کربن، نیتروژن و فسفر، مقادیر جزئی از دیگر عناصر	مقادیر بسیار زیادی سولفید تولید نموده و باعث خوردگی حفره‌ای بسیار شدید می‌شوند.

۱- خاک: در هر ۱۲۰۰ متر مکعب خاک ممکن است تا ۵ تن باکتری وجود داشته باشد که این شامل باکتری‌های مضر نیز می‌شود. بنابراین تاسیساتی مانند لوله‌های انتقال آب، سوخت و گاز که روی خاک یا درون آن قرار دارند در معرض خطر بالقوه خوردگی میکروبی هستند.

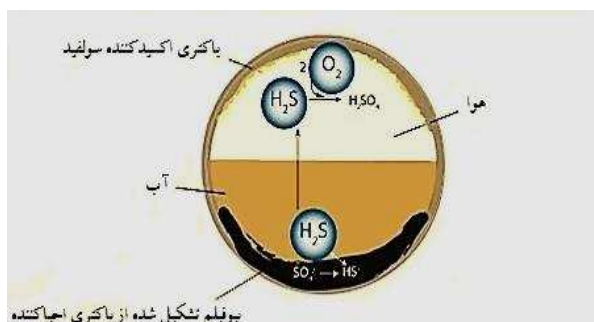
۲- آب: رسوبات موجود در آب رودخانه‌ها و دریاها محیط‌های مناسب برای رشد و تکثیر میکروارگانیسم‌ها هستند این میکروارگانیسم‌ها می‌توانند در سازه‌های دریایی از قبیل پایه‌های دکل‌های حفاری، بدنه کشتی‌ها و قسمت‌های فلزی و یا غیرفلزی که در تماس با آب هستند ایجاد مشکلات اساسی نمایند.



شکل ۴- باکتری‌های سولفور گونه تیوباسیلوس [۲].



شکل ۵- تصویر SEM باکتری احیاءکننده سولفات گونه کلوستریدیوم [۲].



شکل ۶- عملکرد باکتری‌های احیاءکننده سولفات و اکسیدکننده سولفید در خوردگی [۲].

البته این باکتری‌ها می‌توانند عمل اکسیداسیون گوگرد به سولفات را نیز انجام دهند. همچنین این باکتری‌ها می‌توانند با باکتری‌های احیاءکننده سولفات به صورت دسته‌جمعی زندگی نمایند. این باکتری‌ها قادر به ایجاد سولفور تا^۱ خورنده هستند، به این معنا که قادر به تشکیل محیط‌های متنوع شامل سولفور اکسید شونده و احیاءشونده می‌باشند. در شکل ۴ نمونه‌ای از باکتری سولفور نشان داده شده است.

۳-۳- باکتری احیاءکننده سولفات^۲ (SRB)

باکتری‌های احیاءکننده سولفات، از زیان آورترین باکتری‌ها هستند. این میکروارگانیسم‌ها برای تکمیل واکنش‌های تنفسی بجای اکسیژن از سولفات به عنوان قبول‌کننده الکترون و از ترکیبات ساده کربن مانند لاکتات^۳، پیروات^۴، ملات^۵ و یا گاز هیدروژن به عنوان منابع تولیدکننده الکترون استفاده می‌کنند. حد رشد این نوع باکتری‌ها را معمولاً منبع کربن تعیین می‌کند، اما در بسیاری از سیستم‌های آبی حوزه‌های نفتی که دارای جمعیت‌های مختلف از ارگانیسم‌ها هستند، به جای منبع کربن، سولفات نقش تعیین‌کننده در رشد را دارد [۱۱]. این باکتری‌ها سولفات محیطی را به صورت بیولوژیکی احیاء می‌کنند که محصول نهایی این واکنش، سولفید می‌باشد. احیاء سولفات به سولفید در پتانسیل‌های اکسیداسیون- احیاء منفی صورت می‌گیرد و بر اساس تجارب و آزمایشات، دیده شده است که پتانسیل اکسیداسیون- احیاء محیط باید منفی‌تر از ۱۰۰- میلی ولت (نسبت به الکتروود مرجع هیدروژن) باشد تا این میکروب‌های صنعتی بتوانند رشد نمایند. بنابراین، باکتری‌های SRB در محیط‌هایی با پتانسیل اکسیداسیون- احیاء پائین بسیار خورنده می‌باشند [۱۲].

تا به حال مهم‌ترین مسائل خوردگی در رابطه با باکتری‌های احیاءکننده سولفات اولاً از ناحیه جنس دسولفوویبریو^۶ و پس از آن، از طرف جنس کلوستریدیوم^۷ بوده. در شکل ۵ تصویر SEM از باکتری احیاءکننده سولفات جنس کلوستریدیوم نشان داده شده است. این دو گروه از باکتری‌های احیاءکننده سولفات قادر به احیاء سولفات‌های غیرآلی به عنوان منبع انرژی می‌باشند و همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است در طی این فرآیند گاز سولفید هیدروژن را آزاد می‌کنند [۱۳].

۴- خورگی میکروبی در محیط‌های آبی و خشکی

اصولاً در هر سیستمی که با آب سروکار دارد احتمال زیادی برای وقوع خوردگی میکروبی وجود دارد. این نوع خوردگی در همه جا یافت می‌شود از قبیل:

- ^۱ Sulfureta
- ^۲ Sulphate- Reducing Bacteria
- ^۳ Lactate
- ^۴ Pyruvate
- ^۵ Malate
- ^۶ Desulphovibrio
- ^۷ Clostridium

عمر محدودی هستند زیرا مواد سمی به تدریج کاهش پیدا می کنند و در نهایت به حالتی می رسند که دیگر تاثیر زیادی برای جلوگیری از چسبیدن گیاهان دریایی به شناورها را ندارند. یکی دیگر از روش های جلوگیری از چسبیدن موجودات و میکروارگانیسم ها در وسایل و تجهیزات دریایی که با آب دریا خنک می شوند، همچون موتور دیزل، خنک کننده و دیگر تجهیزات شناورهای دریایی، استفاده از یون های Cu^{2+} ، Al^{3+} و Fe^{2+} در محفظه ورودی آب دریا به شناور به وسیله به کارگیری آندهای این فلزات در این محفظه است. یون های مذکور با تاثیر بر روی موجودات چسبنده و میکروارگانیسم ها از چسبیدن آنها به مجاری ورودی و مدار تاسیسات خنک سازی وسایل نام برده جلوگیری می کنند [۱۶].

۵- روش های پیشگیری و کنترل خوردگی

زیست فناوری می تواند از دو راه به حل مسائل خوردگی میکروبی کمک کند.

- ۱- تقلید روش های طبیعی برای کنترل جمعیت های میکروبی
- ۲- استفاده از روش های مهندسی ژنتیک برای کنترل فعالیت های میکروبی در جهت دلخواه.

در طبیعت، روش های مختلفی توسط جاندارها به کار گرفته می شوند تا جمعیت های میکروبی کنترل شوند و اثرهای زیان بار آنها تقلیل یابد. در این زمینه سه عامل وجود دارند که با توجه به آنها می توان امیدوار بود که نه تنها روش نوینی برای مبارزه با مسائل ناشی از خوردگی میکروبی یافت شوند بلکه روش های موجود نیز با طبیعت سازگارتر شوند:

- ۱- شناخت هر چه بیشتر و عمیق تر این روش ها و مشکلات ناشی از عملکرد میکروارگانیسم ها و نتایج آن بر روند خوردگی.
 - ۲- تطبیق روش های طبیعی مقابله با جمعیت های میکروبی.
 - ۳- اعمال این روش ها در صنایع با هدف اقتصادی بودن، کارا بودن و سازگار بودن با سایر روش ها و مواد شیمیایی موجود در سیستم ها.
- مثالی از این روش های طبیعی، عمل گلبول های سفید خون در سیستم ایمنی بدن است که باعث تخریب و از بین رفتن میکروب های مهاجم می شوند. از دیگر حوزه هایی که کاربرد زیست فناوری در آن می تواند مفید باشد، حوزه مهندسی ژنتیک باکتری ها، برای دستیابی به هدف های معین است. برای مثال در سال ۱۹۹۸، پژوهشگران موسسه پژوهشی برق آمریکا و دانشگاه کالیفرنیا گزارش دادند که با دستکاری ژنتیکی می توانند آنها را به نحوی کدبندی کنند که علاوه بر ترشح زیست لایه های محافظ کننده در برابر خوردگی، قادر به ترشح مواد ضد میکروبی باشند که به خصوص مانع اثرهای مضر باکتری های احیاء کننده سولفات گردند [۱۷]. کنترل خوردگی به فرآیندی اطلاق می شود که طی آن، سرعت واکنش های خوردگی کاهش می یابد. در اغلب نقاط در حال حاضر فعالیت هایی جهت کنترل خوردگی انجام می شوند ولی اغلب این روش ها خیلی گران و غیر مفید بوده و مشکلات زیست محیطی به دنبال دارند. اگر چه میکروارگانیسم های زیادی شناخته شده اند که در ایجاد خوردگی میکروبی موثر می باشند اما اخیراً در طی مطالعات بسیار زیادی که در

بر طبق بررسی های جدید، حتی پلیمرها مثلاً پلی یورتان ها نیز از اثرات تجمع میکروبی در امان نیستند. تیرهای چوبی به عنوان کامپوزیت های طبیعی نیز در نتیجه فرسایش جلبک ها و قارچ های پوساننده چوب می توانند دچار انواع پوسیدگی ها شوند [۱۴]. یکی از راه های عملی جهت تشخیص وقوع خوردگی میکروبی، چکاندن یکی دو قطره اسید کلریدریک بر روی منطقه خورده شده (محصولات خوردگی) می باشد. چرا که اگر خوردگی میکروبی رخ داده باشد، بوی گند (تخم مرغ گندیده) ناشی از آزاد شده H_2S به مشام می رسد. راه های دیگر تشخیص خوردگی میکروبی، آزمایشگاهی می باشند و لازم است که نمونه مورد نظر را پس از خارج سازی از محیط، سریعاً به آزمایشگاه منتقل کرد (کمتر از بیست و چهار ساعت) تا میکروارگانیسم ها زنده مانده و بتوان آزمایشات لازمه را روی آنها انجام داد. از روش های معمول مقابله با خوردگی میکروبی در محیط های یاد شده می توان به استفاده از مواد مقاوم در مقابل خوردگی، رنگ های ضد آلودگی، روکش های محافظ بر روی سطوح فلز، آسترهای روئین، تمیز کردن سطوح، استفاده از روش های بازرسی غیرمخرب و استفاده از میکروپوشش ها اشاره کرد. آلوده شدن میکروارگانیسم ها بر روی بدنه سازه ها و کشتی هایی که در آب دریا غوطه ور هستند به این ترتیب است که ابتدا سطح توسط لجن پوشیده می شود، سپس رشته های بسیار ریزی از درون حفرات موجود در لجن ها رشد کرده و در نهایت گیاهان دریایی، جانوران و دیگر حیوانات بسیار ریز به آن می چسبند، بسیاری از پوشش های ضد آلودگی حاوی ترکیبات سرب، جیوه، آرسنیک و مس هستند. رنگ های ضد آلودگی در لایه های نزدیک به سطح اصولاً در تماس با آب دریا تولید ماده سمی می کنند. این ماده سمی امکان هرگونه تولید جلبک و دیگر میکروارگانیسم ها را از بین می برد. این رنگ ها باید طوری ساخته شوند که هم دارای مقدار کافی سم باشند و هم سم را با سرعت مناسب از خود آزاد کنند [۱۵]. دو نوع از رنگ های سمی که مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

- (الف) نوع تماس پیوسته که در آن رنگ زمینه به صورت غیرچسبنده باقی می ماند و مواد سم دار با سرعت مناسب از آن خارج می شوند.
 - (ب) نوع قابل حل که در آن لایه رنگ که شامل سم است از روی سطح به تدریج زدوده می شود تا مقدار مناسب سم را آزاد کند.
- روش دوم نسبت به روش اول دارای مزیت است زیرا با استفاده از لایه های رنگی مناسب می توان از تمام شدن لایه ضد آلودگی اطلاع حاصل نمود. به منظور بهبود کیفیت پوشش های ضد آلودگی و تولید رنگ های جدید، آزمایش های متعددی بر روی یک پوشش روغنی نفوذی ضد آلودگی انجام شده است. این پوشش ترکیبی از یک سیال نفوذی در یک زمینه لاستیکی سیلیکونی است. استفاده از این پوشش ابتدا برای تجهیزات ساحلی گسترش یافت ولی در حال حاضر دارای مقاومت کافی در برابر خسارات مکانیکی در مقایسه با پوشش های معمول ضد آلودگی نیست و به سادگی نمی توان از آن استفاده نمود. پوشش های ضد آلودگی مسی و یا جیوه نباید هیچ گاه مستقیماً بروی فولاد استفاده شوند زیرا احتمال خوردگی گالوانیکی وجود دارد. پوشش های ضد آلودگی دارای

۳- پوشش‌های معدنی: این گروه از پوشش‌ها متشکل از موادی هستند که ترکیبات معدنی داشته و اغلب شامل پوشش‌هایی از جنس شیشه، سیمان و یا پوشش‌هایی که از فعل و انفعالات و تبدیلات شیمیایی مواد مختلف با سطوح فلزی حاصل می‌شوند. مثلاً پوشش سولفات سرب که از $(PbSO_4)$ تأثیر اسید سولفوریک بر روی سرب تشکیل می‌شود یا فلئور آهن (FeF_2) که در اثر تماس اسید فلوریدریک (HF) در غلظت‌های بالاتر از ۶۵٪ با ظروف فولادی حاصل می‌شود. همچنین پوشش‌های فسفاتی و کروماتی که پوشش‌های تبدیلی نامیده می‌شوند، از پوشش‌های معدنی بوده که از خود فلز ایجاد می‌شوند. فسفات‌ها و کرومات‌ها نامحلول‌اند. با استفاده از محلول‌های معینی مثل اسید سولفوریک با مقدار معینی از نمک‌های فسفات، قسمت سطحی قطعات فلزی را تبدیل به فسفات یا کرومات آن فلز می‌کنند و در نتیجه، به سطح قطعه فلز چسبیده و به‌عنوان پوشش‌های محافظ در محیط‌های خنثی می‌توانند کارایی داشته باشند. این پوشش‌ها بیشتر به این دلیل فراهم می‌شوند که از روی آنها بتوان پوشش‌های رنگ را بر روی قطعات فلزی به‌کار برد. پس پوشش‌های فسفاتی، کروماتی، به‌عنوان آستر نیز در قطعات صنعتی می‌توانند عمل کنند، چرا که وجود این پوشش، ارتباط رنگ با قطعه را محکم‌تر می‌سازند. رنگ کم و بیش دارای تخلخل است و اگر خوب فراهم نشود، نمی‌تواند از خوردگی جلوگیری کند.

وقتی که فولاد کربنی برای استفاده تحت برخی شرایط مناسب نبوده و پوشش‌های محافظتی نیز مؤثر نباشند و یا موضوع بودجه مطرح باشد، آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی مانند فولاد ضدزنگ، آلیاژهای نیکل و تیتانیوم انتخاب مناسبی می‌باشند. بازدارنده‌های خوردگی نیز عوامل شیمیایی هستند که می‌توانند از خوردگی جلوگیری نمایند این استراتژی کنترلی در اغلب صنایع از جمله صنایع نفت استفاده می‌شود. در ادامه به بررسی و تشریح هر کدام از روش‌های کنترلی می‌پردازیم.

۵-۱-۱- پوشش آلی خودترمیم‌شونده ضد خوردگی

در پوشش‌های محافظ با توجه به احتمال افزایش خسارت در زیرلایه و همچنین اهمیت نگهداری زیرلایه، کاربرد مفهوم خودترمیم‌شوندگی^{۱۰} می‌تواند تأثیر به‌سزایی داشته باشد. تاکنون روش‌های ترمیم‌شوندگی مختلفی گزارش شده است [۱۹، ۲۰]. با این وجود همه آنها مستقل نیستند و نیاز به عوامل خارجی مانند دمای بالا دارند و همچنین همه آنها نمی‌توانند در پوشش‌های آلی استفاده شوند. یکی از اولین و موفق‌ترین روش در ترکیبات پلیمری خودترمیم‌شونده پوشش‌های آلی، کپسوله‌کردن^{۱۱} عوامل واکنش‌پذیر در شبکه‌های پلیمری بوده که توسط وایت و همکارانش^{۱۲} گزارش شد [۲۱]. با وجود پیشرفت‌های مهم به‌دست آمده با سیستم‌های کپسوله‌شده، این روش‌ها همواره با سیستم‌های دو

این زمینه انجام شده، اثرات محافظتی زیست لایه‌های باکتریایی روی فلزات در مقابل خوردگی نشان داده شده است [۱۸].

برخی از سازوکارهای کنترل خوردگی با استفاده از باکتری‌ها را می‌توان به شرح زیر عنوان نمود:

۱- حذف عوامل خوردنده (نظیر اکسیژن) به‌وسیله باکتری‌های فعال (هوازی).

۲- استفاده از زیست لایه‌های تولیدکننده مواد ضد میکروبی جهت ممانعت از رشد باکتری‌های خوردنده (نظیر زیست لایه^۱ باسیلوس برویس^۲ تولیدکننده گرام‌نسیسیدین^۳ S، به منظور ممانعت از خوردگی باکتری احیاءکننده سولفات)

۳- تولید لایه محافظ بوسیله زیست لایه‌ها (نظیر زیست لایه باسیلوس لیکنی فورمیس^۴ تشکیل شده بر روی سطح آلومینیم با لایه‌ای محافظ و چسبیده از گامپلی گلوتامیک و پلی آسپارتیک اسید^۵)

استفاده از این استراتژی‌های نوین وابسته به مزایای مرتبط با مهندسی خوردگی و بیولوژی زیست لایه دارد [۱۸]. در ادامه به بررسی جامع روش‌های کنترل خوردگی می‌پردازیم.

۵-۱- روش‌های کنترل خوردگی

در حال حاضر، در اکثر موارد فناوری کنترل خوردگی شامل پوشش‌های محافظ، بازدارنده‌های خوردگی، پلیمرها، حفاظت کاتدی و آندی و غیره می‌باشد [۱۸].

پوشش‌های محافظ موادی هستند که جهت ایجاد مانع بین محیط‌های خوردنده و جسم مورد نظر به‌کار برده می‌شوند. پوشش‌ها با توجه به سازوکارهایی که دارا می‌باشند چهار وظیفه اساسی را به‌عهده دارند:

۱- جلوگیری از تماس بین محیط و جسم مورد نظر مانند آبکاری نیکل.
۲- محدودیت تماس بین محیط و جسم مورد نظر مانند پوشش‌های آلی.
۳- انتشار مواد و ایجاد شرایط حفاظتی یا کندکنندگی حملات بر روی جسم مورد نظر مانند آسترهای گرد مانند.

۴- تولید جریان الکتریکی حفاظت‌کننده مانند گالوانیزه‌کردن.
به این ترتیب پوشش‌ها با توجه به جنس آنها به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- پوشش‌های فلزی: پوشش‌های کاتدی یا نجیب و پوشش‌های از بین رونده یا آندی.

۲- پوشش‌های آلی: نظیر انواع رنگ‌ها، لاک‌ها، لاستیک‌ها، پلاستیک‌ها، وینیل‌ها^۶، آکریلیک‌ها^۷، قیر^۸، پاشیدن مشعلی پلیمرها^۹ و انواع دیگر پوشش‌های پلیمری.

¹ Biofilm

² Bacillus brevis

³ Gramicidin S

⁴ Bacillus licheniformis

⁵ γ- Polyglutamate

⁶ Vinyls

⁷ Acrylics

⁸ Bitumen

⁹ Flame-Spray Polymers

¹⁰ Self-healing

¹¹ Encapsulated

¹² White

خودترمیم‌شوندگی سیستم کپسوله شده سلیل استر توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS) و اسکن ارتعاشی روش الکترو^۲ (SVET) تایید شده که نشان‌دهنده توانایی بالای خودترمیم‌شوندگی سلیل استر بوده [۲۵].

۵-۱-۲- کنترل خوردگی با استفاده از پوشش‌های حاوی

مواد شیمیایی

پوشش‌های حاوی مواد شیمیایی، اگر چه معمولاً برای محافظت فلزات در برابر خوردگی به کار برده می‌شوند ولی آنها غالباً در معرض تخریب میکروبی بوده و در نتیجه میزان حفاظت در مقابل خوردگی توسط آنها کاهش می‌یابد (فعالیت‌های فیزیولوژیکی برخی تجمع‌های میکروارگانیسم‌ها روی پوشش‌های پلیمری، موجب ایجاد پوشش‌هایی می‌گردد که دیگر میکروارگانیسم‌ها از آن به‌عنوان منبع تغذیه استفاده می‌نمایند). علاوه بر این محصولات ناشی از تخریب زیستی مواد شیمیایی اغلب موجب خوردگی فلزات می‌گردند. نظر به اینکه در حال حاضر پوشش‌های محافظتی حاوی زیست‌کش‌ها به کار برده می‌شوند که برای محیط زیست خطرناک می‌باشند لذا تلاش‌هایی جهت توسعه عوامل دوست‌دار محیط زیست در حال انجام می‌باشند. پنتو سیلوکسان بدون فلئور^۳ از جمله این مواد بوده و دارای قابلیت‌های ممانعت از خوردگی می‌باشد ولی خواص ضدخزه بستن آن در حضور باکتری‌ها بررسی نشده است. همچنین بسیاری از تحقیقات با توجه به محدودیت‌های زیست محیطی پوشش‌های که از مواد شیمیایی استفاده شده، به منظور امکان استفاده از پلیمرهای طبیعی نظیر پلی ساکاریدها در حال انجام می‌باشند. در این خصوص نشان داده شده است که آلومینیم پوشش داده شده با پوشش‌های ضد میکروبی یا نشاسته در برابر خوردگی حفره‌ای یا تخریب زیستی مقاوم‌تر می‌باشند [۱۸].

عامل (یعنی رزین و کاتالیست یا شبکه‌کننده^۱) در نظر گرفته شده، جایی که هر دو عامل با هم در یک سیستم کپسوله دوگانه کپسوله‌شده [۲۲]، به‌طور جداگانه در دو نوع کپسول مختلف کپسوله‌شده [۲۳] یا یک جزء کپسوله شده و جزء دیگر در داخل شبکه پراکنده شده [۲۴، ۲۱]. از نقاط ضعف این روش‌ها نیاز به عوامل ترمیم‌کننده دو جزئی و وجود مواد تشکیل‌دهنده در یک زمان است. در یک روش جدید از یک عامل ترمیم‌کننده منفرد که قادر است با محیط (رطوبت هوا) واکنش دهد، استفاده شده است و یک مزیت قابل توجه این است که منجر به یک رفتار ترمیم‌شوندگی بسیار با ثبات‌تر و تضمین شده می‌شود. یکی از کاربردهای سیستم‌های ترمیم‌کننده در پوشش‌های آلی محافظ استفاده در مهار خوردگی است که مانع از فعالیت خوردگی سطح زیرین فلز در معرض خوردگی می‌شود [۲۰]. در یک مطالعه جدید یک پوشش آلی ضدخوردگی خودترمیم‌شونده بر پایه یک عامل آلی واکنش‌پذیر با آب به صورت کپسوله‌شده معرفی شده است. در این مطالعه یک سلیل استر^۲ واکنش‌پذیر به عنوان یک عامل آلی واکنش‌پذیر ترمیم‌کننده پیشنهاد شده و سنتز، کارایی، مخلوط‌کردن در یک پوشش آلی و ارزیابی قابلیت خودترمیم‌شوندگی بررسی شده است. این سلیل استرها به دلیل اینکه می‌توانند با آب، رطوبت و لایه‌های فلزی واکنش دهند، کاندیدای مناسبی برای استفاده در پوشش‌های آلی ضدخوردگی خود ترمیم‌شونده می‌باشند. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است در این روش اکتیل دی متیل سیلیولات^۴ (سیلیل استر) با روش کپسوله‌کردن به داخل پلی‌اوره فرمالدهید وارد شده و در پوشش‌های آلی قرار گرفته. سازوکار عمل به این صورت است که سیلیل استر در محل آسیب دیدگی شروع به آزاد شدن می‌کند که هم سطح فلز و هم سطح پلیمر را خیس می‌کند و با رطوبت و آب محیط واکنش نشان داده و تشکیل یک مانع چسبنده آب‌گریز بر روی فلز می‌دهد که از حمله خوردگی جلوگیری می‌کند. با این روش دیگر نیازی به شبکه‌کننده یا کاتالیست نیست و میزان مواد آزاد شده را می‌توان با سیستم واکنش‌های سطحی کاهش داد. واکنش‌پذیری سلیل استر و اصول محافظتی آن توسط اندازه‌گیری زاویه تماس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز^۵ (FTIR) نشان داده شده است در حالی که توانایی

^۱ Crosslinker

^۳ Silyl Ester

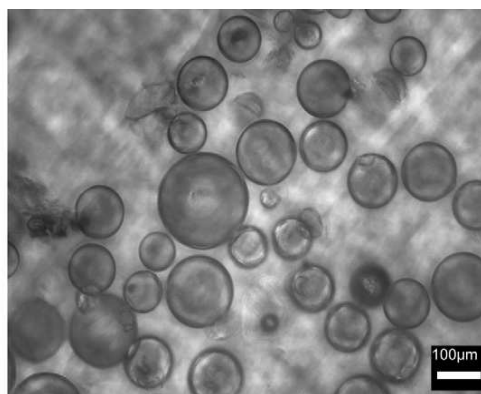
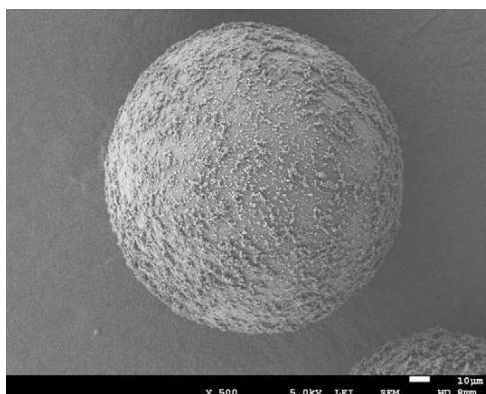
^۴ Octyldimethylsilyloleate

^۵ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۶ Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۷ Scanning Vibrating Electrode Technique

^۸ Non-Fluorinated Pentosiloxane



شکل ۷- تصویر SEM از کپسول پلی اوره فرمالدهید شامل سلیل استر و تصویر نوری از یک پوشش اپوکسی حاوی کپسول با سلیل استر [۲۵].

۵-۱-۳- کنترل خوردگی با استفاده از حفاظت کاتدی

حفاظت کاتدی عبارت است از جلوگیری یا کاهش خوردگی فلزات به‌طوری که توسط اعمال یک جریان الکتریکی خارجی و یا تماس با یک آند از بین رفته، فلز مورد نظر به صورت کاتد در می‌آید. در حقیقت قبل از اعمال سیستم حفاظت کاتدی، فلزی که خورده می‌شود هم دارای مناطق کاتدی و هم مناطق آندی می‌باشد (که در مناطق آندی خوردگی صورت می‌گیرد)، ولی با اعمال سیستم حفاظت کاتدی، مناطق آندی نیز تبدیل به کاتد شده و در نتیجه شبکه مورد نظر کلاً کاتدی می‌گردد. حفاظت کاتدی نمی‌تواند بر روی اتصال باکتری‌ها تأثیر گذار باشد هر چند که بر روی فعالیت‌های متابولیکی باکتری‌ها اثر گذار می‌باشد. حفاظت کاتدی می‌تواند موجب تسهیل خوردگی به‌وسیله باکتری‌ها گردد. برای مثال، استفاده از حفاظت کاتدی در غیاب SRB یا وایبرو مترجنس^۱ می‌تواند موجب افزایش جریان کاتدی و در نتیجه کاهش اثر حفاظتی در برابر خوردگی گردد [۲۶]. به همین دلیل استفاده از این روش نیاز به مراقبت زیادی داشته و عوامل شیمیایی و بیولوژیکی زیادی را می‌بایست تحت کنترل و بررسی داشت [۱۸].

۵-۱-۴- کنترل خوردگی با استفاده از بازدارنده‌ها

ممانعت‌کننده‌ها، موادی هستند که وقتی به مقادیر کم به محیط خورنده اضافه می‌شوند، سرعت خوردگی را کم می‌کنند. در واقع ممانعت‌کننده‌ها را می‌توان یک کاتالیست بازدارنده فرض کرد. از سال ۱۹۸۲ تا ۱۹۹۸ استفاده از ممانعت‌کننده‌های خوردگی در آمریکا رشد ناچیزی داشته است. ممانعت‌کننده‌های خوردگی، ترکیبات اکسید کننده (نظیر کرومات‌ها، نیترات‌ها و مولیبدات‌ها) می‌باشند که موجب تشدید تولید فیلم‌های محصولات خوردگی کم محلول روی سطح فلز یا ترکیبات غیراکسند (کربنات‌ها، سیلیکات‌ها و فسفات‌ها) می‌شوند. آنها به شکل فیلم‌های محافظ یا بازدارنده‌های جذبی (ترکیباتی که جذب سطح فلز شده و واکنش‌های انحلال فلز و احیاء را کند می‌نمایند مانند مولکول‌های آلی آنیونی با قطبیت بالا) روی سطح فلز جذب شده و موجب کاهش انحلال فلز می‌شوند. اگر چه بازدارنده‌های خوردگی در اکثر جاها به‌کار برده می‌شوند ولی بعضی از این مواد شیمیایی به لحاظ زیست محیطی محدودیت‌هایی دارند به‌طور مثال کرومات‌ها برای انسان اثرات سرطان‌زایی دارند. با توجه به مباحث مورد اشاره در خصوص روش‌ها و استراتژی‌های سنتی کنترل خوردگی، ذکر این نکته حائز اهمیت است که غالب این روش‌ها مشکلات زیادی را جهت کاربری دارا می‌باشند برای مثال روش‌های حفاظت کاتدی بسیار گران‌قیمت می‌باشند [۱۸، ۲۷، ۲۸]. پوشش‌های محافظ نیز در معرض سایش و خراش هستند، لذا هزینه‌های مربوط به تکرار عملیات و پوشش مجدد سطح بسیار پرهزینه بوده ضمن اینکه به‌کارگیری این پوشش‌ها با توجه به استفاده از حلال‌های آلی فرار سمی در آنها، سبب خسارات زیست محیطی نیز می‌گردد. براین اساس استفاده و توسعه روش‌های

کنترل خوردگی که موجب کاهش هزینه‌ها شده و دوست‌دار محیط زیست باشد جهت محافظت در برابر خوردگی مؤثر باشد همواره مورد توجه و مطالعه و بررسی بوده است [۱۸].

۵-۱-۵- کنترل خوردگی میکروبی از طریق زیست‌کش‌ها

تصفیه با زیست‌کش‌ها یک روش معمولی برای کنترل خوردگی زیستی می‌باشد. زیست‌کش‌ها معمولاً شامل اکسیدکننده‌ها (هالوژن و ازن) یا غیراکسیدکننده‌های شیمیایی (فرمالدئید، گلوآل‌آلدئید، ایزوتیازولون‌ها و ترکیبات آمونیم چهارتایی) می‌باشند. استفاده از زیست‌کش‌ها در اکثر جاها جهت کاهش خزه بستن^۲ و خوردگی تأثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک در خطوط لوله فولادی و در سیستم‌های بسته مورد استفاده بوده و بسیار رضایت بخش می‌باشد [۱۸]. جهت کنترل جمعیت میکروبی با استفاده از زیست‌کش‌ها باید عوامل زیر مورد توجه قرار گیرد:

۱. انتخاب زیست‌کش مناسب.
 ۲. اعمال زیست‌کش با توجه به شرایط محیط.
 ۳. انتخاب محل مناسب تزریق زیست‌کش.
 ۴. تعیین غلظت مؤثر زیست‌کش.
 ۵. تداوم تزریق زیست‌کش.
 ۶. تنظیم و کنترل شرایط آب [۲۹]
- در انتخاب صحیح یک میکروب‌کش باید نکات زیر را در نظر داشت:
۱. شناسایی انواع میکروارگانیسم‌های موجود در سیستم.
 ۲. آگاهی از تاریخچه عملیاتی سیستم.
 ۳. نوع فرآیند.
 ۴. مواد شیمیایی به‌کار رفته در سیستم به منظور حذف رسوبات و کنترل خوردگی.
 ۵. خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آب مورد مصرف در سیستم.
 ۶. محدودیت‌های زیست محیطی
- خوردگی تأثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک در زیست لایه‌های به‌هم چسبیده به‌وجود می‌آیند [۳۰]. زیست‌کش در مقابل ارگانیسم‌های غیرمتحرک درون زیست لایه در مقایسه با جمعیت شناور کمتر مؤثر می‌باشند [۳۱]. زیرا در زیست لایه‌ها مقاومت به عوامل ضد میکروبی افزایش می‌یابد [۳۲، ۳۳]. دلایل متعددی وجود دارد که می‌تواند این افزایش مقاومت را توجیه نماید:
۱. رشد تدریجی باکتری درون زیست لایه به فعالیت آنتی بیوتیک حساس نمی‌باشد.
 ۲. سلول‌های غیر متحرک در زیست لایه دارای دیواره پروتئینی متفاوتی در مقایسه با سلول‌های شناور و معلق می‌باشند که موجب افزایش مقاومت آنها در برابر آنتی بیوتیک‌ها می‌گردد.
- علاوه بر این، برخی از ویژگی‌های فیزیولوژیکی مانند فاصله فیزیولوژیکی غیرهمگن در توده زیست لایه و واکنش به فشارهای محیطی، به مقاومت در برابر عوامل ضد میکروبی کمک می‌نمایند.

² Biofouling

¹ Vibrio matriegens

بعد از چندین بار که مرحله اول تکرار پیدا می‌کند، باکتری‌ها سرانجام به سطح می‌چسبند و دیگر رها نمی‌شوند و بدین ترتیب از طریق تشکیل تجمع‌های کوچک، اتصال محکمی با سطح ایجاد می‌نمایند.

۱. تولید پلیمر خارج سلولی^۳
۲. زیست لایه از طریق ساختار سه بعدی شامل کانال‌های آب، انتقال‌دهنده مواد مغذی و پسماندها رشد نموده، کامل شده و به بلوغ می‌رسد.

۳. زمانی که مواد مغذی کاهش می‌یابد، سلول‌ها اجتماع سازمان یافته را ترک نموده و به حالت رشد شناوری باز می‌گردند.
باکتری‌ها در زیست لایه دارای ویژگی‌های فیزیولوژیکی متمایزی (مانند مقاومت بالا به آنتی بیوتیک، ازدیاد تولید پلی ساکارید خارج سلولی، تغییر در شکل سلولی، پاسخ‌های مختلف به محرک‌های محیطی) می‌باشند [۳۶، ۳۵، ۲۷، ۲۶، ۱۸].

ب- سازوکار تشکیل و انفصال زیست لایه
فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی بسیاری در تشکیل زیست لایه مؤثر هستند. تشکیل زیست لایه روی سطح با انتقال مولکول‌ها و ذرات ریز توسط انتشار مولکولی برای تشکیل یک فیلم، وابسته به شرایط فیلم، آغاز می‌شود، این فرآیند خیلی سریع و هنگامی که سطحی در معرض محیط آبی قرار گیرد تقریباً به‌طور خود به خودی رخ می‌دهد و اثر آن در ماهیت و خصوصیات سطح تغییراتی ایجاد می‌کند. ترکیب یک فیلم وابسته به شرایط با توجه به نوع سطحی که به آن متصل می‌شود متغیر است اما ظاهراً شامل پلی ساکاریدها، گلیکو پروتئین‌ها و پروتئین‌ها است. عموماً ترکیب و پوششی یک‌دست^۴ است و تأثیر مهم در اتصال بعدی باکتری‌ها دارد. فاز رشد در ادامه فاز آغازی قرار دارد. جریان‌های پویای^۵ درون محیط نقش مهمی را در انتقال سلول‌های باکتریایی به سطح در مرحله رشد بازی می‌کنند. سازوکاری دو یا سه مرحله‌ای برای فرآیند اتصال در نظر گرفته شده است که موجب اتصال برگشت‌ناپذیر باکتری‌ها با تولید پلی ساکارید خارج سلولی (EPS) می‌شوند. شاید اولین دانشمندی که مطالعات مکتوبی در تجمع باکتری‌ها و جذب آنان در سطح داشت شخصی به نام زوبل^۶ بود که در سال ۱۹۴۳ پی برد که جذب باکتری به دو مرحله برگشتی و غیرقابل برگشت^۷ تقسیم می‌شود. مارشال در اوائل دهه ۷۰ میلادی این نظریه را تعمیم داد و ماحصل مطلب خود را در نشریه میکروبیولوژی عمومی^۸ نوشت و اتصال برگشتی را یک اتصال ضعیفی از سلول‌های میکروبی به سطح جامد دانست که هنوز هم دارای حرکت براونی^۹ هستند و هر لحظه می‌توانند به آسانی از سطح جدا شوند، برعکس اتصال غیرقابل برگشت را با کمک مواد پلیمری سرشار از سلول تعریف می‌کنند که در این مجموعه پیوندهای جدانشدنی

در گذشته، فرضیه شایع مبتنی بر این بود که توده زیست لایه موجب ایجاد سدی شده که نفوذ عوامل ضد میکروبی را کاهش می‌دهد. این فرضیه به‌طور کامل صحیح نمی‌باشد چرا که برخی از آنتی بیوتیک‌ها به راحتی و سریع درون زیست لایه نفوذ می‌نمایند [۳۴]. موجودات زنده درون سلول‌های زیست لایه موجب افزایش مقاومت نسبت به زیست‌کش‌ها می‌گردند، به همین منظور استفاده از غلظت بالای زیست‌کش‌ها جهت مقابله با افزایش مقاومت در مقابل تصفیه با زیست‌کش‌ها به کار گرفته می‌شوند.

۵-۱-۶- کنترل خوردگی با استفاده از زیست لایه‌های باکتریایی

قبل از بررسی نحوه عملکرد زیست لایه‌های باکتریایی در کنترل خوردگی، ابتدا مختصری در مورد سازوکارهای تشکیل و خصوصیات زیست لایه خواهیم پرداخت و در ادامه، سازوکارهای کنترل خوردگی با استفاده از زیست لایه‌های باکتریایی مفید شرح داده می‌شود.

الف- مراحل تشکیل زیست لایه

باکتری‌ها عموماً در سطح خود دارای بار منفی هستند که این خاصیت، در برخورد اولیه باکتری به سطح جامد به آنها کمک می‌نماید. گرچه فرآیند تشکیل زیست لایه ساده نیست و از پیچیدگی زیادی برخوردار است اما کارشناسان زیست لایه (زیست‌لایه و لوژیست‌ها) تشکیل زیست لایه را در چندین مرحله مشخص کرده‌اند و در ادامه به شرح آن خواهیم پرداخت. تشکیل یک زیست لایه با اتصال میکروارگانیسم‌های معلق آزاد به سطح آغاز می‌شود. تجمع‌های ابتدایی به صورت سست با نیروهای واندروالسی به سطح می‌چسبند اگر کلنی‌ها فوراً از سطح جدا نشوند، آنها می‌توانند با استفاده از مولکول‌های چسبنده و پیل‌ها لنگر^۱ انداخته و بیشتر ثابت شوند. کلنی‌ها ورود دیگر سلول‌ها را با مهیا کردن مکان‌های چسبنده بیشتر تسهیل می‌کنند و شروع به ساختن توده می‌نمایند که زیست لایه‌ها را در کنار هم نگه می‌دارند. وقتی تجمع‌سازی شروع شد، زیست لایه به وسیله دو فرآیند تقسیم سلولی و نفرگیری (پذیرش اعضای جدید) رشد می‌کند. بر این اساس تشکیل زیست لایه دارای مراحل چندگانه‌ای است که به شرح زیر می‌باشند:

۱. اتصال برگشت‌پذیر سلول‌های پلانکتونیک به سطح
منظور اتصال باکتری‌های آزادزی شناور است که اولین بار به سطحی اتصال برقرار می‌کنند اما مدت این اتصال کم است و بعد از مدتی دوباره رها می‌شوند.
۲. اتصال برگشت‌ناپذیر به سطح، چسبیدن^۲، رشد و تقسیم ارگانیسم‌های چسبیده به سطح.
۳. تشکیل تجمع‌های کوچک

³ Exteracellular Polymeric Substance (EPS)

⁴ Uniform

⁵ Fluid dynamics

⁶ Zobel

⁷ Reversible and irreversible adhesion

⁸ Journal of General Microbiology

⁹ Brownian Motion

¹ Anchor

² Attachment

۲. جذب مواد آلی و معدنی
 ۳. جذب میکروب‌ها
 ۴. محافظت سلول‌های ساکن و بی‌حرکت از تغییرات سریع محیطی
 ۵. جذب فلزات سنگین از محیط
 ۶. جذب ذرات به‌طور کلی
 ۷. وسیله مناسب برای ارتباط بین سلولی
 ۸. افزایش اتصال بین سلولی مواد ژنتیکی
- مواد دیگری بجز پلی ساکاریدها و کربوهیدرات مثل پروتئین- گلیکوپروتئین و اسیدنوکلئیک در داخل مجموعه لایه زیستی وجود دارند. اگر مقدار پلی‌ساکاریدها از مواد دیگر در پلیمر لایه زیستی بسیار زیادتر باشند، مجموعه ارگانیکی لایه زیستی را EPS هم می‌گویند. گروه پلی‌ها مسئولیت اتصال EPS‌های پلی‌ساکارید به سطح زیرین جامد را دارند. EPS‌ها حدود ۵۰ تا ۹۰٪ از مجموعه لایه زیستی را تشکیل می‌دهند که مقدار آن به مشخصات فیزیکی و شیمیایی مجموعه لایه زیستی بستگی دارند. EPS‌ها بدون توجه به حالت یونی که در آنها وجود دارد از نفوذ مواد جلوگیری می‌کند ضمن اینکه فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی زیادی تحت تاثیر این خاصیت بوده و می‌تواند مقاومت در مقابل اصطکاک سیال و نفوذ را بیشتر نماید [۳۵، ۳۶].
- د- اثرات زیان‌بار ناشی از تشکیل زیست لایه
 ۱. کاهش ضریب انتقال حرارت در مبدل‌های حرارتی و خنک‌کننده‌ها.
 ۲. گرفتگی خلل و فرج مخازن نفتی در مراحل ازدیاد برداشت.
 ۳. چسبیدن میکروارگانیسم‌ها بر روی بدنه کشتی به ضخامت ۱۰ میکرون که باعث افزایش مصرف سوخت شناور از ۱-۳٪ می‌گردند. ضخامت‌های زیاد گاهی تا ۵۰٪، مقدار مصرف سوخت را افزایش می‌دهند.
 ۴. تشکیل زیست لایه با ضخامت ۱۰۰۰ میکرون در لوله‌هایی به قطر ۱۲/۵ میلی‌متر، سبب کاهش سرعت جریان به میزان ۵۰٪ می‌گردد.
 ۵. افزایش مقاومت به زیست‌کش‌ها [۲۹]
 ۶. افزایش خوردگی میکروبی (پیل غلظتی) [۳۰]

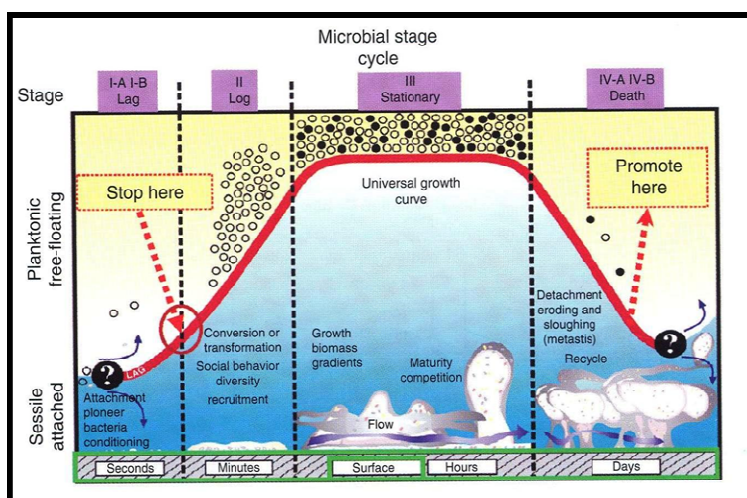
سلولی به وجود می‌آید و جدا شدن آنها از سطح تنها با فرآیندهای مکانیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است. توسعه‌ی زیست لایه شامل اتصال بیشتر، رشد سلول‌ها، تقسیم سلول‌ها و تولید EPS منجر به تشکیل تجمع‌های کوچک می‌شود. سپس بلوغ زیست لایه با جذب سلول‌های پلانکتونی و به دام اندازی مولکول‌های آلی و غیرآلی و تولیدات میکروبی و توسعه یک مجموعه پیچیده^۱ که درون آن همکاری فیزیولوژیکی میان گونه‌های مختلف وجود دارد، رخ می‌دهد. این مجموعه‌ها، گردهمایی فضایی از سلول‌های باکتریایی درون زیست لایه که در آن گونه‌های مختلف فیزیولوژیکی با هم هماهنگ هستند و اغلب تغییر شیمیایی مؤثری را ایجاد می‌نمایند می‌باشد [۳۶، ۳۵، ۲۸-۲۶، ۱۸]. مراحل تشکیل زیست لایه در شکل ۸ نشان داده شده است.

ج- تاثیر مواد پلیمری (EPS)^۲ در تشکیل زیست لایه^۳

اگر سلول‌ها برای مدتی در سطح جامد ساکن شوند، اتصال غیرقابل برگشتی با کمک مواد محکم و سختی که منشاء اصلی آنها سلول است ایجاد می‌شود. این مواد سرشار از سلول را گلیکوکالیکس^۴ هم می‌گویند که به شکل یک لایه نازک یا کپسول یا لایه پوششی هستند. مواد پلیمری عمدتاً از پلی ساکاریدهای اسیدی ساخته شده‌اند که نقش این مواد در جذب یا اتصال هنوز به درستی مشخص نیست. بعضی از محققین نظر دارند که این مواد در اتصالات برگشتی اولیه و اتصال غیرقابل برگشتی نقش دارند و بعضی دیگر معتقدند که مقدار زیاد مواد اولیه پلیمری در اتصال برگشتی هم کمک نمی‌کند و اجازه جذب سطحی مواد را به سطح نمی‌دهند گرچه در هر حالت مقدار کم مواد پلیمری هم برای تشکیل اتصال مقدماتی ضروری است و همچنین بیان شده است که وجود این مواد پلیمری علاوه بر کمک در اتصال در استحکام و توسعه زیست لایه مربوطه مؤثر است تا جایی که می‌توان آن را مهم‌ترین عامل در درون زیست لایه قلمداد نمود. از جمله امتیازات دیگر EPS برای تشکیل لایه زیستی عبارتست از:

۱. ایجاد شرایط مناسب برای پیوندهای یونی در داخل لایه زیستی

- ¹ Complex Consortia
- ² Extracellular Polymeric Substances
- ³ Biofilm
- ⁴ Glycocalyx



شکل ۸- چهار مرحله رشد زیست لایه: I اتصال (lag)، II رشد (log)، III بلوغ (Stationary) و IV پراکندگی (مرگ) [۳۵، ۳۶]

غیره جلوگیری نموده و موجب کاهش تماس آنها با سطح فلز و در نتیجه کاهش خوردگی می‌شوند [۱۸, ۲۶].

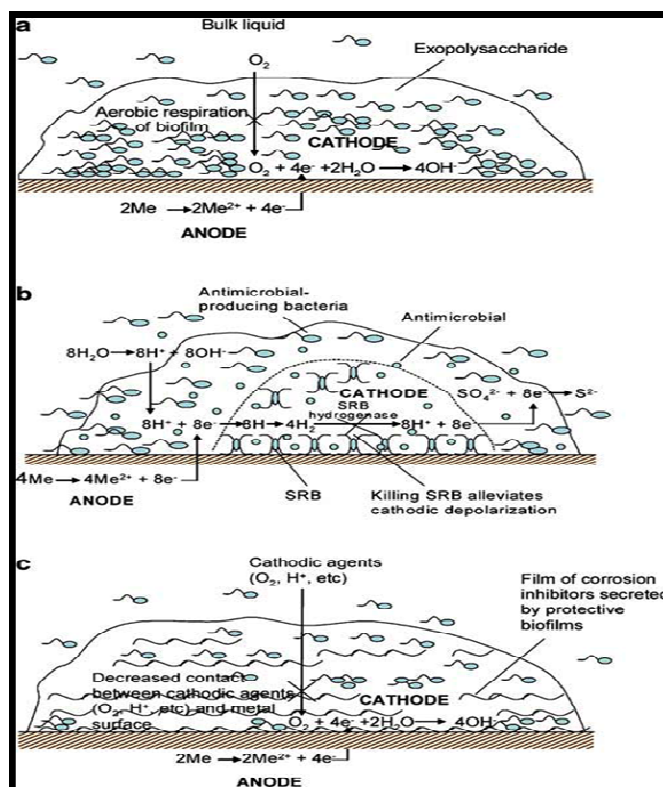
سازوکارهای کلی در حفاظت زیستی را می‌توان در چهار شکل کلی به شرح زیر طبقه‌بندی نمود:

۱. اثر مواد پلیمری خارج سلولی.
 ۲. اثر مواد فعال سطح زیستی.
 ۳. حذف زیست رقابتی میکروارگانیسم‌های خورنده.
 ۴. کنترل خوردگی با استفاده از زیست لایه‌های سودمند.
- سازوکارهای پیشنهادی برای ممانعت از خوردگی توسط زیست لایه‌های باکتریایی مفید همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است شامل:
۱. تعدیل خوردگی توسط زیست لایه با مصرف مواد خورنده کاتدی مانند اکسیژن: زیست لایه‌های هوازی موجب کاهش غلظت اکسیژن بر روی سطح فلز می‌شوند.
 ۲. جلوگیری از خوردگی میکروبی با استفاده از زیست لایه‌های ترشح‌کننده مواد ضدباکتری: مواد ضد میکروبی تولید شده در محل به‌وسیله زیست لایه‌های (مانند) باسیلیوس برویس^۹ حذف‌کننده باکتری‌های خورنده.

⁹ Bacillus brevis

۷. تجزیه و تخریب پوشش‌های آلی از جمله رنگ‌ها و پوشش‌های اپوکسی [۳۰]

۸. اثر متابولیت‌های میکروبی بر روی سطح جامد (H_2S).
 ۹. تغییر ماهیت سیال گذرنده از شبکه پلیمری زیست لایه.
 ۱۰. حبس و نگهداری یون‌های فلزات در شبکه پلیمری زیست لایه.
- علت تسریع در خوردگی توسط زیست لایه‌ها، اجتماع باکتری بر روی لایه فلزی و تشکیل قطعات و سطوح ناهموار و غیر یکنواخت در مجاورت شرایط هوازی می‌باشد که نتیجتاً موجب رشد سلول‌های بی‌هوازی در زیرتجمع‌های ضخیم (فعالیت تنفسی زیاد و غلظت اکسیژن کم) شده که همانند آند عمل می‌نمایند و همچنین رشد سلول‌ها در زیرتجمع‌های نازک (فعالیت تنفسی کم و غلظت اکسیژن بالا) که همانند کاتد عمل می‌نمایند و خوردگی را تشدید می‌کنند [۱۸]. البته همانگونه که در بخش‌های قبلی اشاره گردید در سال‌های اخیر در مقابل رفتار خوردگی تأثیرپذیر از عوامل بیولوژیک، ممانعت‌کنندگی از خوردگی یا کاهش نرخ خوردگی در حضور زیست لایه‌ها نیز گزارش شده است اما تعداد مقالات انتشار یافته در خصوص بازدارندگی خوردگی توسط میکروب‌ها کم می‌باشد. در این روش‌ها غالباً زیست لایه تشکیل شده با از بین بردن شرایط مناسب برای رشد باکتری‌های خورنده موجب بازدارندگی می‌گردند و یا توده بیو فیلم همانند سد ممانعت‌کننده‌ای عمل می‌نماید که می‌تواند از نفوذ عوامل خورنده مانند اکسیژن، کلراید و



شکل ۹- سازوکارهای پیشنهادی برای ممانعت از خوردگی توسط زیست لایه‌های باکتریایی مفید [۱۸].

- (a) زیست لایه‌های هوازی موجب کاهش غلظت اکسیژن بر روی سطح فلز می‌شوند.
- (b) مواد ضد میکروبی تولید شده در محل به‌وسیله زیست لایه‌های (مانند باسیلیوس برویس) حذف‌کننده باکتری‌های خورنده (SRB).
- (c) زیست لایه به عنوان یک لایه محافظ در ممانعت از خوردگی و کاهش تماس عوامل خورنده با سطح فلز عمل می‌نماید.

روی سطح فلز و در نتیجه جلوگیری از خوردگی دانست. در تحقیق انجام شده در مورد نحوه تاثیر پلی ساکارید در جلوگیری از خوردگی نتایج زیر حاصل شده [۳۹]:

(الف) پلی ساکارید لایه‌ای را روی سطح تشکیل می‌دهد که حتی با صدمه دیدن لایه پوششی می‌توانند تا حدودی از سطح در برابر خوردگی محافظت کنند.

(ب) پلی ساکارید توانایی کمپلکس کردن یا بلوک کردن یون‌های آهن و اکسیژن نفوذی را دارد.

(ج) پلی ساکارید به رغم درشت بودن مولکول، توانمندی نفوذ در سطح و پوشش را داشته و از این راه حفاظت در برابر خوردگی در مناطق مختلف سطح فلزی را انجام می‌دهد.

(د) پلی ساکاریدهای تولیدی به عنوان خوردگی تاثیرپذیر از عوامل میکروبیولوژیک سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند و با بلوک کردن یون‌های فرو از ادامه فرآیند خوردگی و تبدیل یون فرو به فریک جلوگیری می‌کنند.

(ه) با توجه به سازوکار خوردگی که در آن یون فریک به عنوان کاتالیست واکنش فرآیند خوردگی را تسریع می‌کند، پلی ساکارید نقش مهمی در ممانعت از تشکیل یون فریک داشته و از این راه شدت خوردگی را بشدت کاهش می‌دهد.

۵-۱-۸- فناوری نانو در کنترل خوردگی میکروبی

با توجه به کاربرد فناوری نانو در بحث مقابله با میکروارگانیزم‌های و خاصیت ضد میکروبی آن، در ادامه به بررسی نانوذراتی که خاصیت ضد میکروبی بالایی دارند و در نتیجه از خوردگی میکروبی که توسط تجمع باکتری‌ها ایجاد می‌شود، می‌پردازیم.

۵-۱-۸-۱- نانوکامپوزیت‌های نقره

نانوکامپوزیت‌های فلزی/پلیمری به دلیل کاربردهای ضد میکروبی توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند. همان‌طور که می‌دانیم آفت‌کش‌ها حاوی ذرات فلزی هستند که در دیواره سلول باکتری نفوذ می‌کنند. نانوذرات نقره، که به داشتن فعالیت ضد میکروبی بالا شناخته می‌شوند، با روش‌های فیزیکی و واکنش‌های شیمیایی مختلف به محلول پلیمر تلقیح می‌شوند. سازوکار ضد میکروبی نانوذرات نقره، به این صورت است که اتصال نانوذرات نقره به سلول‌های میکروبی غشای آنها را تغییر می‌دهد، نانوذرات نقره پس از نفوذ به سلول‌های میکروبی و حل شدن نانوذرات نقره، یون‌های Ag^+ آزاد می‌کنند و منجر به آسیب DNA می‌شوند. به دلیل تجمع نانوذرات نقره در محلول گرانو پلیمر، یک آماده‌سازی در مکان^۳ پیشنهاد می‌شود. نیترات نقره در محلول پلیمری به صورت شیمیایی یا با آمایش گرمایی با احیا به نانوذرات تبدیل می‌شود [۴۰، ۴۱].

۳. جلوگیری از خوردگی با ایجاد لایه‌های محافظ مانند اکسیدهای فلزی غیرفعال یا زیست لایه‌های ترشح کننده مواد چسبناک: زیست لایه به عنوان یک لایه محافظ در ممانعت از خوردگی و کاهش تماس عوامل خورنده با سطح فلز عمل می‌نماید.

۴. حفاظت از خوردگی توسط زیست لایه‌های تولیدکننده مواد بازدارنده خوردگی.

بر این اساس میکروارگانیزم‌ها با ایجاد زیست لایه بر روی سطح فلزات تنها سبب خوردگی آنها نمی‌شوند بلکه طبق بررسی‌های انجام شده در سال‌های اخیر، سبب بهبود شرایط سطح مشترک فلز با محیط از لحاظ خوردگی نیز می‌گردند. این مسئله، تأثیر دوگانه زیست لایه‌های ایجاد شده روی سطح فلزات را نشان می‌دهد که از یک سو تسریع کننده و از سوی دیگر تعدیل کننده سرعت خوردگی هستند [۱۸].

تشکیل زیست لایه بر روی سطح فلز، حاصل فرآیند تجمع میکروبی است. تجمع میکروبی به سرعت می‌تواند سبب تغییرات در غلظت یون‌ها، pH محیط و پتانسیل اکسایش و کاهش محیط گشته و رفتار فلز در مقابل خوردگی و عوامل تعیین کننده سرعت خوردگی در آن را تغییر دهد. این تأثیرات متفاوت بوده و از تشدید سرعت خوردگی تا جلوگیری از خوردگی را شامل می‌شوند. گایلارد^۱ و ویدیل^۲ نشان دادند که SRB می‌تواند در pH مناسب با تشکیل لایه سولفید غیرفعال نقش محافظ را ایفا نماید حال آنکه باکتری‌های غیرمهاجم (غیرخورنده) نیز می‌توانند تحت شرایط معینی به وسیله لایه‌های غیرفعال موجب تخریب و خوردگی گردند [۳۷]. مطالعات دیگر حاکی از این است که عناصر فلزی موجود در فولاد ضدزنگ موجب تشدید متابولیسم SRB و در نتیجه تسهیل خوردگی میکروبی می‌گردند [۳۸].

۵-۱-۷- کنترل خوردگی با استفاده از پلی ساکارید تولیدی

توسط گونه میکروبی

از روش‌های مدنظر در حفاظت در برابر خوردگی، تولید پوشش‌های آلی است که دوام و چسبندگی بهتری را داشته باشند، پلی ساکاریدهای باکتریایی می‌توانند از طریق بهینه‌سازی این پوشش‌ها از نظر چسبندگی و تشکیل فیلم مناسب نقش مهمی را در ممانعت از خوردگی ایجاد نماید. همچنین این ترکیبات با حضور در محیط خورنده می‌توانند تا حدود زیادی سرعت خوردگی را کاهش دهند. سازوکار عملکرد پلی ساکاریدها را می‌توان به قدرت نفوذ آنها در سطح فلز، در نتیجه کمتر کردن سطح تماس فلز با محیط خورنده، بلوک کردن اکسیژن محلول در محیط خورنده به عنوان یک اکسیدکننده قوی و لازم برای فرآیند معمول خوردگی و همچنین کمپلکس کردن محصولات اولیه خوردگی (در مواردی مثل خوردگی فولاد که با دو مرحله تبدیل آهن فلزی به یون فرو و در ادامه تبدیل این یون به یون فریک مواجه هستیم) و تثبیت آنها

³ In situ

¹ Gaylarde

² Videla

۵-۸-۱-۲- نانو کامپوزیت های مس

پوشش های ضد میکروبی محدود به ذرات نقره نمی شوند. ویژگی های ضد رسوب (ضد خزه) مس کاملاً شناخته شده است و بنابراین در پوشش های ضد میکروبی به کار می رود. صنعت پوشش^۱ از قرن نوزدهم از ذرات مس و دی اکسید مس در شبکه های آلی برای پوشش های ضد خزه در کاربردهای دریایی استفاده می کند. سازوکار ضد میکروبی نانوذرات مس مشابه سازوکار نانوذرات نقره است [۴۰, ۴۱].

۵-۸-۱-۳- نانوذرات طلا

نانوذرات طلا عموماً با احیای نمک طلا (NaAuCl_4) با سدیم سیترات یا $[\text{Na}_2\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3]$ سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) و پس از آن با اصلاح سطحی با لیگاندهای مناسب و گاهی حلال های آلی سنتز می شوند. این روش ها سازگار با محیط زیست نمی باشند و یک روش شیمیایی سازگار با محیط زیست برای خالص سازی آب ایجاد شده است. نانوذرات طلا با احیای در مکان از اسید کلروآبوریک^۲ (HAuCl_4) روی رشته های اسفنجی، ریزوپس اریزا^۳، تولید می شوند. آفت کش ها و ای.کلای^۴ از آب آلوده شده با به کارگیری نانوذرات طلا جدا می شوند. سازوکار ضد میکروبی شامل جذب قوی آفت کش های فسفوری آلی و غشای سلولی که منجر به مردن سلول می شود. بنابراین نانوذرات طلا می توانند در پوشش های ضد میکروبی نیز به کار روند [۴۰, ۴۱].

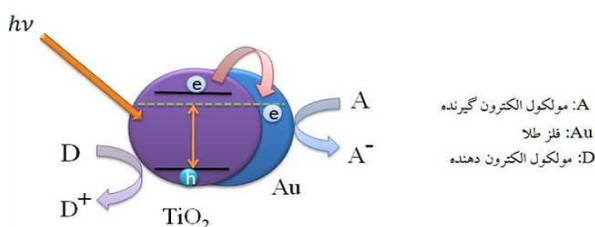
۵-۸-۱-۴- نانو کامپوزیت های روی

نانوذرات اکسید روی (ZnO) هم می توانند به عنوان فوتوکاتالیز به کار روند و هم می توانند به پوشش های ضد میکروبی اضافه شوند. علاوه بر نانوذرات اکسید روی (ZnO)، سایر اکسیدهای فلزی از قبیل نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، دی اکسید زیرکونیم (ZrO_2)، تری اکسید تنگستن (WO_3) و هماتیت (Fe_2O_3) نیز به عنوان فوتوکاتالیز استفاده می شوند [۴۲]. سازوکار ضد میکروبی نانوذرات ZnO کاملاً شناخته شده نیست، اما گمان می شود که در طی فرآیند فوتوکاتالیز شدن، پراکسید هیدروژن تولید می شود که نقش اولیه را ایفا می کند. نانوذرات ZnO همچنین توسط آسیب به غشای سلولی و تجمع درون سلولی از رشد میکروبی جلوگیری می کنند. نانوذرات ZnO در پوشش پلیمری مثل پلی وینیل کلراید جای می گیرند، و از تشکیل زیست فیلم جلوگیری به عمل می آورند [۴۰, ۴۱].

۵-۸-۱-۵- نانو کاتالیست نوری دی اکسید تیتانیوم

در سال های اخیر نانو کاتالیست نوری دی اکسید تیتانیوم برای تجزیه مواد آلی و غیر آلی مضر، فلزات سنگین، باکتری ها و ویروس های موجود در آب و پساب ها، به عنوان پوشش سرامیک ها و در ساخت غشاهای غیر آلی مورد توجه قرار گرفته است. برای افزایش خاصیت کاتالیزی نوری نانوذرات

تیتانیوم دی اکسید، همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، آن را با یون های فلزی تغلیظ می کنند. یون فلزی حفره ها و الکترون ها را به دام می اندازد و مانع باز ترکیبی آنها می شود و در نتیجه واکنش های انتقال بار بین وجهی را افزایش می دهد [۴۳].



شکل ۱۰- اصلاح نانوکاتالیست نوری دی اکسید تیتانیوم با فلز طلا [۴۳].

امروزه نانوکاتالیست نوری دی اکسید تیتانیوم در بسیاری از زمینه ها کاربرد دارند. از جمله مهم ترین کاربردهای آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد [۴۳-۴۶]:

- کاربردهای پزشکی و زیست شناختی (اثر ضد باکتری، ضد تومور، ضد سیاه زخم و از بین برنده سلول های سرطانی)
- اثر خود تمیز کنندگی به ویژه در نمای خارجی ساختمان و سطوح در بیمارستان و آزمایشگاه ها (شکل ۱۱)
- اثر ضد بخار (شکل ۱۲)
- حذف میکروارگانیسم ها در نواحی که استفاده از آفت کش ها و عوامل تمیز کننده شیمیایی بی اثر یا ممنوع است (مانند صنایع غذایی و داروسازی)
- کاربردهای محیطی (تصفیه آب، پساب و هوا)
- انجام بسیاری از واکنش ها و تهیه ترکیب های آلی (مانند پلیمری شدن، اکسایش و کاهش)

در سال ۱۹۸۵ گزارشی مبنی بر خاصیت باکتری کشی دی اکسید تیتانیوم توسط ماتسونوگا^۵ منتشر شد. فوجی شیما^۶ در سال ۱۹۸۶ از دی اکسید تیتانیوم برای کشتن سلول های سرطانی استفاده کرد [۴۷]. از آن جا که استفاده از شیمی درمانی و پرتو درمانی اثرات جانبی مضر زیادی برای بدن دارند، اثر کشندگی کاتالیز شده نوری نانوذرات دی اکسید تیتانیوم روی سلول های بدخیم بسیار مورد توجه است [۴۷]. از خاصیت میکروب کشی مواد دارای پوشش دی اکسید تیتانیوم در ساخت کاشی و سرامیک های به کار رفته در بیمارستان ها، مدارس و سرویس های بهداشتی، تجهیزات پزشکی و وسایل جانبی رایانه از قبیل صفحه کلید و موشواره استفاده می شود [۴۸, ۴۹]. دی اکسید تیتانیوم به دو صورت بر میکروارگانیسم ها اثر دارد:

ضد عفونی کردن مستقیم: کاتالیست نوری تابش دیده به طور مستقیم با سلول ها واکنش می دهد. یعنی جفت الکترون-حفره ایجاد شده بر دیواره سلولی اثر کرده و غشا را از بین می برد. پس از آسیب دیدن غشای

¹ Paint

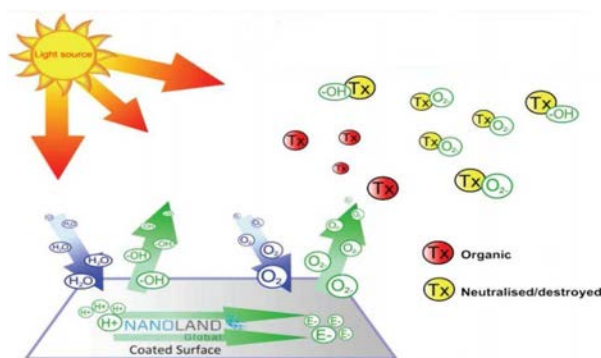
² Chloroauric acid

³ Rhizopus oryzae

⁴ E.Coli

⁵ Matsunaga

⁶ Fujishima



شکل ۱۳- خاصیت ضد میکروبی دی اکسید تیتانیوم [۵۰].

۶-۵-۱-۸- نانولوله‌های کربنی

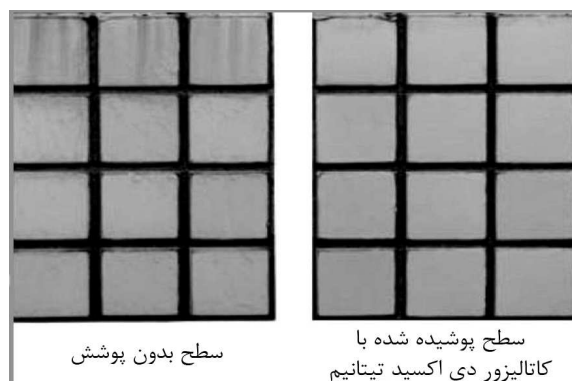
نانولوله‌های کربنی (CNT)، لوله‌های توخالی با انتهای مسدود هستند که می‌توانند تک‌دیواره یا چنددیواره باشند. قطر این نانولوله‌ها معمولاً کمتر از چند نانومتر است و می‌تواند طولی از چند میکرومتر تا چند میلی‌متر داشته باشند. نانولوله‌های کربنی با موادی همچون پلیمرها، نانوذرات فلزی، مولکول‌های زیستی و اکسیدهای فلزی می‌تواند تشکیل ترکیبی را دهد که از پدیده خزه بستن جلوگیری می‌کند. این امر به سبب خاصیت ضد میکروبی، مقاومت در برابر رسوب پروتئین و خواص پاک‌سازی خزه است. نانولوله‌های کربنی به صورت طبیعی به سبب ساختار سوزن مانند و ابعاد نانومتری، به داخل دیواره سلولی نفوذ کرده و همین امر موجب خاصیت زیست کشی آنها شده است و در نتیجه از پدیده خوردگی میکروبی هم تا حدود زیادی جلوگیری می‌شود. گونه‌هایی که نانولوله‌ها بر آنها موثرند عبارتند از: استرپتوکوکوس موتانس^۲، اشرشیا کلی^۳ و سالونلا^۴ و بسیاری از باکتری‌فاژها. استفاده از نانولوله‌ها نیز یکی از گزینه‌های مطرح در زمینه پوشش‌های ضدخزه است که از سال ۲۰۰۹ به صورت تجاری نیز به بازار عرضه گردید [۴۰، ۴۱].

۶- نتیجه‌گیری

خوردگی یکی از مشکلات بزرگ در صنایع می‌باشد که هزینه‌های هنگفت در خصوص تعمیر و تعویض آنها را فراهم آورده است. خوردگی میکروبی یکی از مهم‌ترین انواع خوردگی است که در صنایع باید به آن توجه ویژه‌ای شود. قبل از این در خصوص خوردگی زیستی و میکروبیولوژیکی، به‌طور گسترده مطالعه و بررسی انجام شده، ولی پیرامون بازدارندگی میکروبی از خوردگی بحث بسیار کمی انجام شده است. با این وجود این شناسایی بیشتر باکتری‌های مورد بحث در بازدارندگی خوردگی، موضوع بسیار جالبی بوده که بررسی سازکارهای احتمالی در حال تحقیق می‌باشد. آنچه تاکنون به‌صورت مروری بیان

سلولی، راه برای حمله اکسایشی به درون سلول باز می‌شود و بدین ترتیب تنفس سلول در اثر آسیب به سیستم تنفسی متوقف شده و سرانجام سلول می‌میرد. ضد عفونی کردن غیرمستقیم: الکترون و حفره ایجاد شده در آب حل شده و اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسی می‌دهد. با نفوذ این گونه‌های فعال به درون سلول، چربی‌های سلولی پراکسیده شده که به از دست رفتن فعالیت تنفسی و مرگ میکروارگانیسم منتهی می‌شود [۴۹، ۵۰].

کاتالیست‌های نوری علاوه بر کشتن سلول‌های میکروارگانیسم‌ها، خود سلول را هم تجزیه می‌کنند. همانطور که در شکل ۱۳ نشان داده شده با از بین میکروارگانیسم‌ها از روی سطح دیگر تجمع میکروبی صورت نمی‌گیرد و در نتیجه خوردگی میکروبی روی سطح ایجاد نمی‌شود. با توجه به شکل ۱۳ دی اکسید تیتانیوم با تابش نور دو واکنش اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل و آنیون‌های سوپر اکسید ایجاد می‌کنند. که این واکنش‌ها باعث تجزیه میکروارگانیسم‌ها می‌شود و در نتیجه سطح از خوردگی میکروبی محافظت شده است [۵۰].



شکل ۱۱- اثر خودتمیزکنندگی بر آجر دیوار [۴۵، ۴۶].



شکل ۱۲- اثر ضدبخار در آینه اتومبیل [۴۵، ۴۶].

^۱ Carbon nanotubes

^۲ Streptococcus mutans

^۳ Escherichia coli

^۴ Salmonella

پوشش‌های آلی است که دوام و چسبندگی بهتری را داشته باشند، این پوشش‌ها با اضافه کردن زیست‌کش‌ها از رشد ریزسازواره‌ها نیز تا حدودی جلوگیری می‌کنند. ولیکن، شرایط مناسبی را در چسبندگی پوشش‌ها روی سطوح مختلف ایجاد نمی‌کند. پلی‌ساکاریدهای باکتریایی می‌توانند از طریق بهینه‌سازی این پوشش‌ها از نظر چسبندگی و تشکیل فیلم مناسب نقش مهمی را در ممانعت از خوردگی ایجاد نمایند. همچنین این ترکیبات با حضور در محیط خورنده می‌توانند تا حدود زیادی سرعت خوردگی را کاهش دهند. برخلاف اکثر روش‌های سنتی در کنترل خوردگی که از مواد شیمیایی و خطرناک برای محیط زیست استفاده می‌شد، پلی‌ساکاریدهای باکتریایی چون از منابع بیولوژیکی تولید می‌شوند زیست تخریب پذیر بوده و برای محیط و جانداران زیان‌آور نمی‌باشند و باتوجه به اینکه تولید این پلی‌ساکاریدها نیاز به تجهیزات و صنایع پیچیده ندارد در نتیجه از لحاظ اقتصادی و سرمایه‌گذاری نیز مقرون به صرفه می‌باشد.

گردید راجع به پیشرفت‌های حاصل در کنترل خوردگی با استفاده از زیست‌لایه‌های باکتریایی بود. اگر چه این مطالعات فضای جدیدی را برای توسعه استراتژی‌های دوست‌دار محیط زیست جهت کنترل خوردگی ایجاد می‌نماید ولی بررسی‌های بعدی، به منظور استفاده از این استراتژی‌ها جهت به‌کارگیری موفقیت‌آمیز زیست لایه‌ها به صورت میدانی می‌باشد. بر این اساس در دهه گذشته مطالعه بر روی زیست لایه به‌طور شگفت‌انگیزی رشد داشته است و در این خصوص از آنالیزهای بیان ژن، پروتئین‌شناسی و روش‌های غیرمخرب تصویربرداری CSLM و غیره کمک گرفته شده است که این موجب علم آگاهی بیشتر پیرامون نحوه رشد باکتری‌های مفید برای ممانعت از خوردگی میکروبی می‌شود. به منظور دستیابی به روش مناسب جهت بررسی، دستیابی و پیشرفت دانش و اطلاعات در خصوص زیست لایه‌ها، ضروری است که یک تیم متشکل از میکروبیولوژیست‌ها و مهندسين خوردگی با یکدیگر کار نموده و رفتار باکتری‌ها را در خصوص خوردگی و اثر زیست لایه‌های تشکیل شده روی سطح فلز بررسی نمایند. از روش‌های مدنظر در حفاظت در برابر خوردگی، تولید

۷- مراجع

۱. هوفر، فرآن، اصول خوردگی، ترجمه گروه مهندسی متالورژی، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، فصل اول، دی ۱۳۷۹.
۲. ر. جواهردشتی، "خوردگی میکروبی"، انتشارات بهروزان، بهار ۱۳۷۸.
3. J. M. West, "Basic Corrosion and Oxidation", 2nd Edition, Ellis Horwood publishers, 2005.
4. H. H. Uhlig, "Corrosion and corrosion control", 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., chp 7, 2000.
5. B. Nimmo, G. Hinds NPL, "Beginners guide to Corrosion", February, 2003.
6. M. B. Meneil, B. J. Little, "Technical note mackinawite formation during microbial corrosion", 46(7), 599, July 1990.
7. D. H. Pope, T. P. Zintel, H. Aldrich, D. Duquette, "Materials performance", 49-55, December 1990.
8. I. B. Beech, C. C. Gaylarde, "Recent advances in the study of biocorrosion - an Overview", August 23, 2000.
9. A. K. Tiller, "Microbial corrosion", Proceedings of the conference held at NPL Teddington, The Metals Society, London, P. 1, 1983.
10. J. D. A. Miller, A. K. Tiller, "Microbial aspects of metallurgy", American Elsevier Pub. Co. Inc., p. 1, NY, 1980.
11. F. Li, Maozhong An, G. Liu, D. Duan, "Effects of sulfidation of passive film in the presence of SRB on the pitting corrosion behaviors of stainless steels", 2009.
12. R. A. Taheri, A. Nouhi, J. Hamed, R. Javaherdashti, "Comparison of corrosion rates of some steels in batch and semi-continuous cultures of sulfate-reducing bacteria"-Asian Journal of Microbiology, Biotechnol. Environ. Sci., 7, 1: 2005.
13. J. F. D. Stott, "Assesment and control of microbially-induced corrosion", Met. Mater., 224, Aprill 1988.
14. A. Kenneth, "Marine and offshore corrosion", British Library Cataloguing in Publication Data. 2005.
15. M. Schumacher, "Seawater corrosion handbook", New Jersey, Noyes Data Corporation, 1-9, 58-71, 2003.
16. S. Bog, "The resistance of copper alloy to different types of corrosion in sea water", Ship Research Institute of Norway, Trondheim, 2000.
17. J. L. Brenda, S. L. Jason, "Microbiologically influenced corrosion", John Wiley & Sons, Inc, DOI: 10.1002/0471238961, 2009.
18. R. Zuo, "Biofilms: strategies for metal corrosion inhibition employing microorganisms", Appl. Microbial. Biotechnol., 76: 1245-1253, 2007.
19. K. A. Williams, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, MRS Bull. 33 759-765. 2008.
20. S. van der Zwaag, Springer series in materials science, "Self-healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science", vol. 100, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007.
21. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, Nature 409, 794-797, 2001.
22. S. D. Mookhoek, B. J. Blaiszik, H. R. Fischer, N. R. Sottos, S. R. White, S. van der Zwaag, J. Mater. Chem. 18, 5390-5394, 2008.
23. S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, P. V. Braun, Adv. Mater. Chem. 18 (8), 997-1000, 2006.
24. S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun, Adv. Mater. Chem. 21, 645-649, 2009.
25. S. J. García, H. R. Fischer, P. A. White "Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept", Prog. Org. Coat. 70, 142-149, 2011.
26. J. G. Guezennec, Cathodic protection and microbially induced corrosion. Int Biodeter Biodegr, 34, 275-288, 2000.
27. E. S. Pankhurst, "Significance of sulphate-reducing bacteria to the Gas industry: a review", J. Appl. Microbio., 31, 179- 193, 1999.
28. M. J. Franklin, D. E. Nivens, A. A. Vass, M. W. Mittelman, R. F. Jack, N. J. E. Dowling, D. C. White, "Effect of chlorine and

- chlorine bromine Biocide Treatments on the number and activity of biofilm bacteria and on carbon steel corrosion", *Corrosion*, 47, 128-134, **2000**.
29. D. P. Kelly, A. P. Wood, "Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.", *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 50, 511-516, **2000**.
 30. J.W. Costerton, "Bacterial biofilms in relation to internal corrosion monitoring and biocide strategies", *Corrosion*/87, NACE International, Houston, TX, 77218, **2000**.
 31. W. A. Hamilton, "Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion", *Annu Rev Microbiol*, 39, 195-217, **1985**.
 32. R. M. Donlan, J. W. Costerton, "Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms", *Clin Microbiol Rev*, 15, 167-193, **2002**.
 33. W. M. Dunne, "Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately", *Clin. Microbiol. Rev.*, 15, 155-166, **2002**.
 34. J. W. Costerton, P. S. Stewart, E. P. Greenberg, "Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections", *Science*, 284, 1318-1322, **2000**.
 35. W. G. Characklis, G. A. McFeters, K. C. Marshall, "Physiological ecology in biofilm systems", In: *Biofilms*. New York: John Wiley & Sons, 341-94, **1990**.
 36. S. L. Percival, J. T. Walker, P. R. Hunter, "Microbiological aspects of biofilms and drinking water", CRC Press, Boca Raton, FL, **2000**.
 37. C. C. Gaylarde, H. A. Videla, "Localized corrosion induced by a marine *Vibrio*", *Int. Biodeterior.*, 23, 91-104, **2000**.
 38. F. A. Lopes, P. Morin, R. Oliveira, L. F. Melo, "Interaction of *desulfovibrio desulfuricans* biofilms with stainless steel surface and its impact on bacterial metabolism", *J. Appl. Microbiol.*, 101, 1087-1095, **2006**.
 39. E. Rajabi, R. Khalilzadeh, A. Bahrami, "Evaluation of bacterial exopolysaccharid effect for corrosion protection of carbon steel", January **2012**.
 40. A. Mostafaei, F. Nasirpour, Preparation and characterization of a novel conducting nanocomposite blended with epoxy coating for antifoaling and antibacterial applications, *J. Coat. Technol. Res.*, 10 (5), 679-694, **2013**.
 41. M. de Kwaadsteniet, M. Botes & T. E. Cloete, "Nano: brief reports and reviews", 6, 5, 395-407, **2011**.
 42. B. J. Anthony, P. A. Fernandez-Ibanez, P. S. M. Dunlop, D. M. A. Alrousan, J. W. J. Hamilton, "Photocatalytic enhancement for solar disinfection of water", *Int. J. Photoenergy*, Article ID 798051, **2011**.
 43. R. M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund, "Enhanced nanocatalysts", *Mater. Sci. Engineering R*, 73, 1-13, **2012**.
 44. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem.*, 32, 33-177, **2004**.
 45. T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, H. Chu, "A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for Vocs removal", *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 2336-2361, **2010**.
 46. J. Gamage, Z. Zhang, "Applications of photocatalytic disinfection", *Int. J. Photoenergy*, Article ID 764870, 11, **2010**.
 47. M. Stamate, G. Lazar, "Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials", *Mocm* 13, 3, 34-70, **2007**.
 48. H. Y. Kang, "Analysis of the california nanoindustry focused on carbon nanotubes and TiO₂ nanomaterials", Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, **2010**.
 49. R. A. Al-Rasheed, "Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview", Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, **2005**.
 50. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem.*, 32, 33-177, **2004**.