

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ТРЕГАЛОЗО-ЛІПІДНИМИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

I. M. ЗІНЬ¹, O. B. КАРПЕНКО², T. Я. ПОКИНЬБРОДА², H. I. КОРЕЦЬКА²,
M. B. ТИМУСЬ¹, Л. КВЯТКОВСЬКИЙ³, C. A. КОРНІЙ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів;

³ Інститут прецизійної механіки, Варшава

Корозійно-електрохімічними та квантово-хімічними методами досліджували інгібування корозії вуглецевої сталі трегалозоліпідною поверхнево-активною речовиною (ТПАР). Встановлено, що вона ефективно інгібує корозію сталі в синтетичному кислому дощі. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення $\approx 0,3$ г/л подальше підвищення її вмісту в корозивному середовищі не призводить до суттєвого збільшення захисного протикорозійного ефекту. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул ТПАР гідрофільними карбонільними або гідроксильними групами за донорно-акцепторним механізмом до поверхні сталі з утворенням бар'єрної плівки. Додаткове введення невеликої кількості малорозчинного цинку фосфату у середовище, інгібоване ТПАР, істотно зменшує корозію вуглецевої сталі. Ступінь її захисту становить 93...96%. Композиція забезпечує вищий ступінь захисту вуглецевої сталі у синтетичному кислому дощі, ніж її окремо взяті компоненти.

Ключові слова: трегалозоліпід, інгібування корозії, вуглецева сталь, поляризація, струм корозії, квантово-хімічні розрахунки.

Органічні інгібітори широко використовують у різних галузях промисловості для захисту від корозії металоконструкцій. Переважна більшість цих речовин є синтетичними [1]. Їх важко утилізувати і вони забруднювачі біосфери. Тому постійно шукають нові інгібітори корозії, які би вигідно відрізнялись від відомих не тільки вищою ефективністю, але й екологічною безпекою. Останнім часом посилену увагу науковців привертають так звані "зелені" інгібітори, отримані з рослинної сировини або відходів її переробки [2, 3]. Наприклад, розроблено інгібітори корозії сталі на основі екстракту шроту рапсу, які не містять токсичних сполук і відрізняються низькою вартістю за достатньо високого ступеня захисту [4]. Виділено з кори і стружки дуба екстракти та створено синергічні екологічно безпечні інгібувальні композиції на їх основі, що на 80...95% захищають вуглецеві сталі від корозії у воді [5]. Активними протикорозійними компонентами рослинних екстрактів є нетоксичні флавоноїди, алкалоїди та інші природні продукти [3, 6]. Таніни, целюлоза та поліциклічні сполуки в екстрактах, зазвичай, поліпшують формування захисної плівки на метали, зупиняючи його корозію. Нетоксичність та біодеградабельність є головними перевагами "зелених" інгібіторів [2]. Однак внаслідок нестабільності хімічного складу вихідної сировини їхні протикорозійні характеристики змінюються в широкому діапазоні, що обмежує їх застосування у промисловості.

Поверхнево-активні речовини, одержані шляхом мікробного синтезу з відновної рослинної сировини (біоПАР), є екологічно безпечні [7]. Різноманітність фізи-

ко-хімічних властивостей біоПАР визначає можливість їх використання у різних галузях господарства, в тому числі для вирішення екологічних проблем [7, 8]. Попередні дослідження [9, 10] показали, що вони можуть бути ефективними інгібіторами корозії металів. Виявлено, що рамноліпідний біокомплекс та супернатант культуральної рідини штаму *Pseudomonas sp.* PS-17 за відносно невеликих концентрацій інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16Т (аналог АА 2024) у 0,1% розчині натрій хлориду [10]. Зроблено припущення, що механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул цих біоПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з подальшим утворенням бар'єрної плівки. Вказаний інгібітор є також ефективним і на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву [11]. Електрохімічними методами вивчали [9] інгібування корозії сталевих арматур залізобетону біогенними ПАР ліпопептидної природи. Їх протикорозійна ефективність підтверджена електронно-мікроскопічними дослідженнями та прискореними корозійними випробуваннями арматурної сталі в розчині, який накопичується в порах бетону. Показано, що ці біоПАР є інгібіторами змішаного типу і сповільнюють швидкість обох реакцій електрохімічної корозії вуглецевої сталі. Запропоновано [12] використовувати біосурфактанти, в тому числі трегалозоліпідної природи, для інгібування кислотної корозії під час очищення нафтових свердловин. Обробляли [13] сталеві пластини культурами бактерій *Rhodococcus sp.* C125, *Pseudomonas putida* mt2 та *Streptomyces spilosus* DSM 40714 і після цього піддавали метал дії корозивного водного середовища. В результаті на поверхні сталі формувалася біоплівка, яка під час взаємодії з металом сприяла утворенню захисного шару на основі вівіаніту.

Важливим класом біоПАР є трегалозоліпіди, які синтезують бактеріями родів *Rhodococcus*, *Gordonia*, *Mycobacterium* [14]. Вони містять дисахарид трегалозу, приєднаний у положеннях C₆ та C_{6'} до α -розгалуженої- β -гідроксикарбонової кислоти, відомої як міколова – R-СНОН-СНР'-СООН [14]. Поверхнево-активні властивості трегалозоліпідів – продуктів синтезу бактерій *Rhodococcus erythropolis*, менш чутливі до зміни концентрації солей у розчині, ніж синтетичні ПАР, міжфазний натяг їх розчинів практично не змінюється в широкому діапазоні концентрації солей [15]. Такі властивості визначають потенційний протикорозійний ефект трегалозоліпідних ПАР (ТПАР). Додатковими їхніми перевагами є можливість їх одержання на відходах виробництв рослинних олій, біодизелю тощо [16].

Мета роботи – дослідити ефективність захисної дії ТПАР на вуглецевій сталі в корозивному розчині.

Методична частина. Корозію вуглецевої сталі Ст3 (ДСТУ 2651:2005) досліджували у корозивному розчині такого складу: 3,18 g/l H₂SO₄ + 4,62 g/l (NH₄)₂SO₄ + 3,20 g/l Na₂SO₄ + 1,58 g/l HNO₃ + 2,13 g/l NaNO₃ + 8,48 g/l NaCl з рН 4,5, який імітує кислий дощ. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії біогенні ТПАР, синтезовані у Відділенні фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Із застосуванням тонкошарової хроматографії [17] визначили, що до складу ТПАР, який продукує штам *R. erythropolis* Au-1, входять: трегалозоліпіди (трегалозоміколоти, трегалозодиміколоти, в невеликих кількостях трегалозоефіри жирних кислот), а також жирні кислоти та спирти. Даний штам синтезує як клітинно-зв'язані, так і позаклітинні ТПАР, якісний склад яких є подібний. Штам *R. erythropolis* Au-1 поряд з ТПАР синтезує також і екзополімери-емульгатори, які містять полісахариди, білки та ліпіди. Поверхневий натяг ТПАР визначали методом Дю-Нуї з використанням платинового кільця [18] на тензіометрі KRÜSS K6 ("KRÜSS" GmbH, Germany).

Структурні формули основних компонентів ТПАР виду *R. erythropolis* показані на рис. 1 [19].

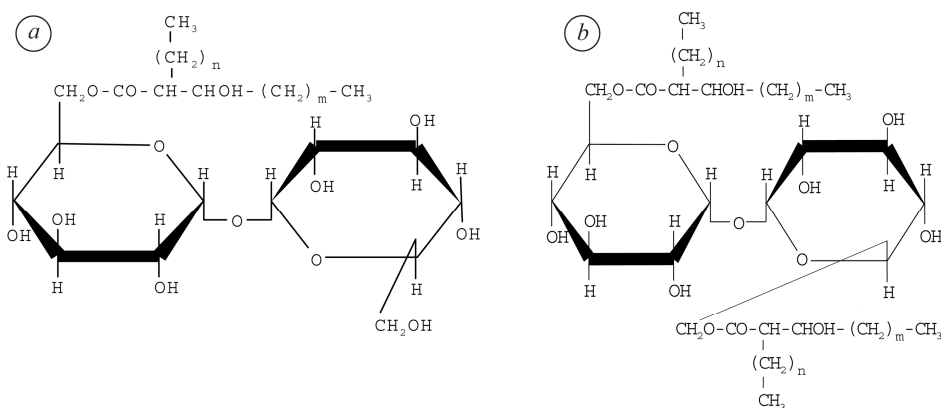


Рис. 1. Структурні формули основних компонентів ліпідів бактерій *R. Erythropolis*:

a – трегалозо-6-мономіколат; *b* – трегалозо-6,6'-диміколат; $m + n = 27 \dots 31$.

Fig. 1. Structural formulas of main components of *R. Erythropolis* lipids:

a – trehalose-6-monomycolate; *b* – trehalose-6,6'-dimycolate; $m + n = 27 \dots 31$.

Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі за використання потенціостату Gill AC. Електрод порівняння – хлорид-срібний типу ЭВЛ-1М1, робочий електрод – вуглецева сталь марки Ст3, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 2 mV/s. Поверхню сталевих зразків з робочою площею 1 cm² перед зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером марки Р320 та знежирювали ацетоном. Струми корозії металу визначали екстраполяцією тафелєвських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми ACM Analysis v4. Поверхню зразків сталі після витримки в корозивних середовищах вивчали на оптичному стереомікроскопі Carl Zeiss Stemi 2000.

Електронну та геометричну структури оптимізованої молекули трегалозо-6-мономіколату розраховували із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 [20] за допомогою методу теорії функціонала густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) для обмінно-кореляційного функціонала V3LYP [21] і базисного набору 6-31G для атомів кисню, водню та вуглецю. На початковому етапі розрахунків використовували напівемпіричний метод PM7 квантово-хімічної програми MOPAC [22]. У межах цієї програми виконували початкову оптимізацію тримірної структури молекули трегалозоліпіда. Вплив водного середовища враховували за методикою COSMO [23].

У результаті розрахунку отримали повну енергію молекули E , її теплоту утворення H , енергії вищої зайнятої $E_{\text{НОМО}}$ та нижчої вільної $E_{\text{ЛУМО}}$ молекулярних орбіталей, значення енергетичної щілини $\Delta = E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$, потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена, дипольний момент та інші похідні характеристики.

Результати досліджень та їх обговорення. Поляризаційними дослідженнями виявили суттєве зменшення анодних та катодних струмів зразків сталі Ст3 після їх витримки упродовж 24 та 96 h у корозивному середовищі, інгібованому ТПАР (рис. 2). За вмісту ТПАР 0,05 g/l захисний ефект практично непомітний. Зі збільшенням її концентрації до 0,15...0,25 g/l інгібування електродних реакцій на сталі суттєво посилювалося. При цьому потенціал корозії сталі зміщувався в анодну область на 100...200 mV, а густина струму корозії металу зменшувалася в 5–9 разів порівняно з одержаною в неінгібованому середовищі, що може вказувати на утворення бар'єрних адсорбційних плівок на поверхні металу. В інгібованих розчинах спостерігали переважно змішаний катодно-анодний контроль коро-

зії сталі. Критична концентрація міцелоутворення ТПАР, розрахована із концентраційної залежності поверхневого натягу їх водних розчинів, становила 0,3 г/л. Максимальний ступінь захисту вуглецевої сталі, який встановлений за результатами поляризаційних досліджень, спостерігали за вмісту біоПАР у корозивному розчині ~ 0,3 г/л (табл. 1).

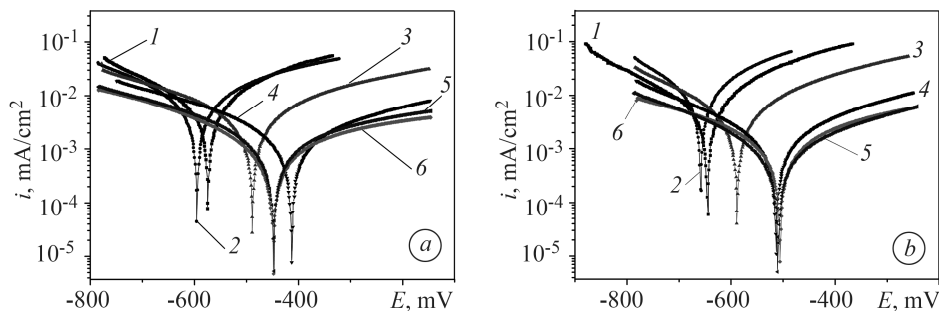


Рис. 2. Поляризаційні криві сталі Ст3 після витримки 24 (а) та 96 h (b) у синтетичному кислому дощі: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,05 г/л ТПАР; 3 – 0,1 г/л ТПАР; 4 – 0,15 г/л ТПАР; 5 – 0,2 г/л ТПАР; 6 – 0,25 г/л ТПАР.

Fig. 2. Polarization curves of steel Ст3 in synthetic acid rain after exposure 24 (a) and 96 h (b): 1 – uninhibited rain solution; 2 – 0.05 g/l of TL; 3 – 0.1 g/l of TL; 4 – 0.15 g/l of TL; 5 – 0.2 g/l of TL; 6 – 0.25 g/l of TL.

Таблиця 1. Ступінь захисту вуглецевої сталі Z, %

Тривалість витримки, h	Концентрація ТПАР, г/л				
	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
24	5	40	84	86	88
96	0	39	86	88	92

Результати квантово-хімічних розрахунків показують, що електронні характеристики молекули трегалозо-6-мономіколату ($C_{62}H_{118}O_{15}$ з молекулярною масою 1103,60 а.м.у) є важливими параметрами для прогнозування їх реакційної здатності на поверхні металу. Зокрема, негативне значення енергії $E_{НОМО}$ молекули трегалозо-6-мономіколату свідчить загалом про фізичний механізм її адсорбції на поверхні. Значення $E_{НОМО}$ і E_{LUMO} є $-9,244$ і $-0,021$ eV відповідно. Досить високе числове значення $E_{НОМО}$ (9,244 eV) вказує на донорні властивості молекули, тобто свідчить про передачу електронів до акцептора – металічного атома з незайнятими молекулярними орбіталями та, відповідно, адсорбцію трегалозо-6-мономіколату на поверхні металу.

Встановлено, що електронні густини НОМО локалізовані на карбонільних групах трегалозо-6-мономіколату та частково на атомі кисню, який з'єднує глікозидні цикли, кисневі атоми яких є донорами електронів. Вуглецевий ланцюг $CH_3(CH_2)_6$ є гідрофобною частиною молекули. Електронна густина LUMO загалом локалізована на гідроксильних групах глікозидних циклів молекули інгібітора. Це означає, що ці групи можуть приймати електрони з металічних атомів з утворенням антизв'язуючих орбіталей та працювати як акцептор електронів.

Однак отримане числове значення ширини енергетичної щілини трегалозо-6-мономіколату є значно вищим (9,219 eV) порівняно, наприклад, із відомими інгібіторами, які містять аміногрупи ($\approx 3 \dots 4$ eV). Це свідчить про низьку реакційну здатність молекули загалом, що підтверджується розрахунками її параметрів жорсткості η (4,609 eV) та м'якості σ (0,108 eV), а також значенням електронегативності (5,32 eV). Цьому сприяє просторова будова молекули, функціональні

групи якої знаходяться в різних площинах, та наявність гідрофобних вуглецевих ланцюгів.

Результати щодо реакційної здатності функціональних груп підтверджені розрахунками розподілу електронного заряду на атомах трегалозо-6-мономіколату. Негативніше заряджені атоми деяких функціональних груп можуть взаємодіяти з атомами металу на поверхні або іонами металів у середовищі з утворенням зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Електрофільні атаки молекули відбуваються на ділянках негативного заряду. Це означає, що ділянки іонної реактивності можна оцінити за зарядами атомів у молекулі. На рис. 3 наведено середні значення маллікеновських зарядів на атомі кисню, розраховані на функціональних групах трегалозо-6-мономіколату.

Таким чином, трегалозоліпіді можуть інгібувати корозію поверхні металу через фізичну адсорбцію та гідрофільні частини карбонільних і гідроксильних груп (полярної або іонних груп) за донорно-акцепторним механізмом. Водночас гідрофобна частина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ є обернена до поверхні розчину, утворює гідрофобний бар'єр, зменшуючи цим швидкість корозії.

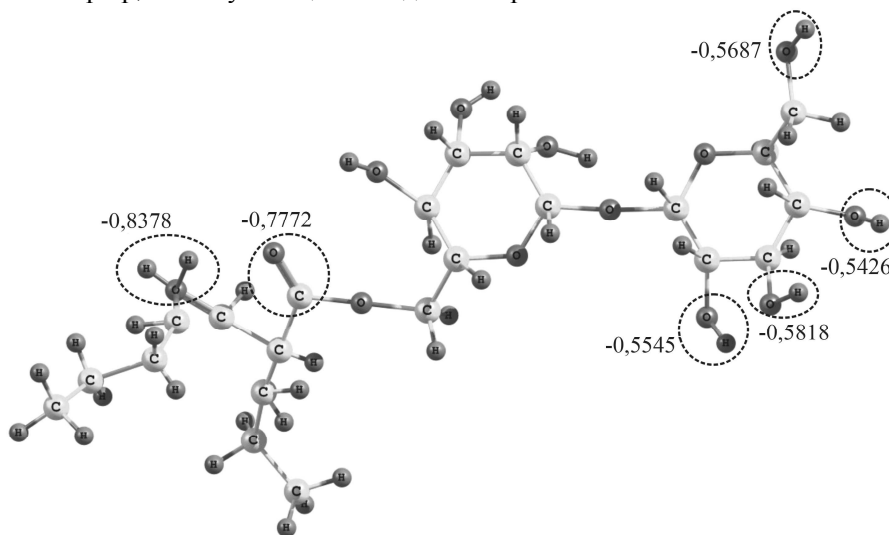


Рис. 3. Розраховані електронні заряди на функціональних групах трегалозо-6-мономіколату.

Fig. 3. Estimated electronic charges on functional groups of trehalose-6-monomycolate.

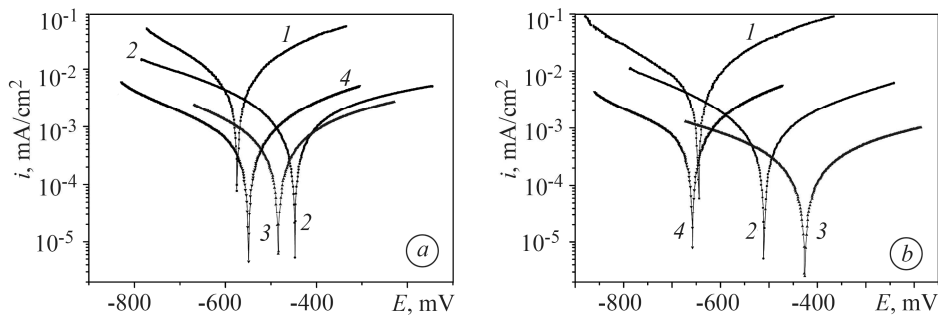


Рис. 4. Поляризаційні криві сталі Ст3 після витримки 24 (а) та 96 h (b) у синтетичному кислому дощі: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,25 г/л ТПАР; 3 – 0,25 г/л ТПАР + 0,06 г/л фосфату цинку; 4 – 0,06 г/л фосфату цинку.

Fig. 4. Polarization curves of steel Cr3 in synthetic acid rain after exposure 24 (a) and 96 h (b): 1 – uninhibited rain solution; 2 – 0.25 g/l of TL; 3 – 0.25 g/l of TL + 0.06 g/l of zinc phosphate; 4 – 0.06 g/l of zinc phosphate.

Додаткове введення невеликої кількості малорозчинного цинк фосфату (60 mg/l у середовище, інгібоване ТПАР) істотно зменшує корозію вуглецевої сталі. Про це свідчать результати поляризаційних досліджень (рис. 4). Потенціал корозії сталі у середовищі, інгібованому композицією ТПАР та цинк фосфату, найбільше зміщується у позитивну сторону, а швидкості електродних реакцій та густина струму саморозчинення металу – найменші (рис. 4).

Ступінь захисту вуглецевої сталі інгібувальною композицією досягає 93... 96% (табл. 2). Композиція забезпечує вищий ступінь захисту вуглецевої сталі у синтетичному кислому дощі, ніж її окремо взяті компоненти. У неінгібованому середовищі поверхня сталі після 25 days експозиції у кислому дощі покрилася продуктами корозії коричневого кольору з домішками зеленуватого (рис. 5). Водночас у цьому ж корозивному розчині, інгібованому композицією ТПАР + цинк фосфат, сталь практично не кородувала.

Таблиця 2. Ступінь захисту вуглецевої сталі інгібувальною композицією Z, %

Тривалість витримки, h	0,25 g/l ТПАР	0,25 g/l ТПАР + 0,06 g/l цинку фосфату	0,06 g/l фосфату цинку
24	88	95	85
96	92	98	87

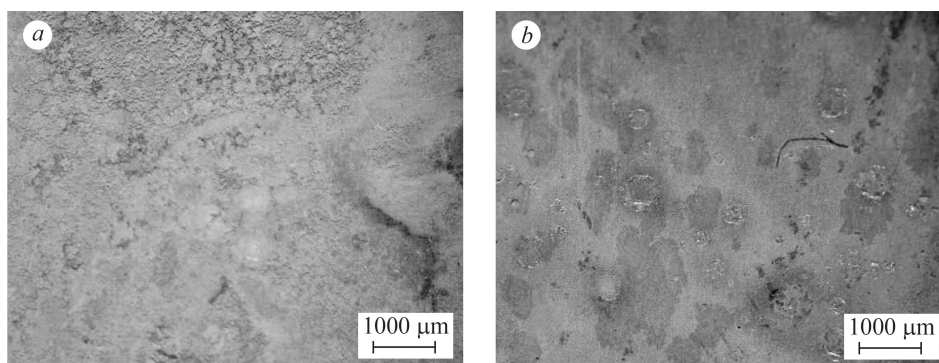


Рис. 5. Поверхня зразків сталі Ст3 після 25 days експозиції в кислому дощі неінгібованому (a) та інгібованому композицією ТПАР + цинк фосфат (b).

Fig. 5. Surface of steel Ст3 samples after exposure for 25 days to uninhibited synthetic acid rain (a) and inhibited by the composition TL + zinc phosphate (b).

Підвищення захисної ефективності ТПАР за присутності $Zn_3(PO_4)_2$ можна пояснити солубілізацією малорозчинних фосфатів продуктами життєдіяльності бактерій *R. erythropolis* Au-1. Вказують [24] на можливість солубілізації малорозчинних фосфатів ($Ca_3(PO_4)_2$) продуктами синтезу ряду бактерій, в тому числі роду *Rhodococcus*. Імовірно, цей процес може відбуватися через взаємодію цинк фосфату з карбонільними групами компонентів ТПАР з утворенням комплексних сполук з Zn^{2+} та вивільненням у корозивний розчин фосфат-іонів. Водночас жирні кислоти, які входять у склад ТПАР, також можуть діяти як солубілізувальні агенти.

ВИСНОВКИ

Трегалозоліпідні поверхнево-активні речовини, синтезовані бактеріями штаму *Rhodococcus erythropolis* Au-1, здатні інгібувати корозію вуглецевої сталі у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування збільшується з ростом концентрації ТПАР. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення $\approx 0,3$ g/l подальше підвищення вмісту біоПАР у корозивному середовищі не призводить до суттєвого збільшення захисного протикорозійного ефекту.

Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул ТПАВ гідрофільними карбонільними або гідроксильними групами за донорно-акцепторним механізмом до поверхні вуглецевої сталі з утворенням бар'єрної плівки, водночас можливе утворення малорозчинних комплексних сполук між компонентами ТПАВ та катіонами заліза в околі анодних ділянок металу. Додавання цинку фосфату до корозивного середовища у кількості до 0,1 г/л підвищує ефективність протикорозійної дії ТПАВ на вуглецевій сталі.

РЕЗЮМЕ. Коррозионно-электрохимическими и квантово-химическими методами исследовали ингибирование коррозии углеродистой стали трегалозолипидным поверхностно-активным веществом (ТПАВ). Установлено, что ТПАВ эффективно ингибирует коррозию стали в синтетическом кислом дожде. При достижении критической концентрации мицеллообразования $\approx 0,3$ г/л дальнейшее повышение содержание вещества в коррозионной среде не приводит к существенному увеличению защитного эффекта. Механизм ингибирования коррозии заключается в адсорбции молекул ТПАВ гидрофильными карбонильными или гидроксильными группами к поверхности углеродистой стали за донорно-акцепторным механизмом с образованием барьерной пленки. Дополнительное введение небольшого количества малорастворимого цинка фосфата в среду, ингибированную ТПАВ, существенно уменьшает коррозию углеродистой стали. Степень защиты углеродистой стали ингибирующей композицией составляет 93...96%. Композиция обеспечивает более высокую степень защиты углеродистой стали в синтетическом кислом дожде, нежели ее компоненты, взятые в отдельности.

SUMMARY. Carbon steel corrosion inhibition by trehalose-lipid surfactant (TL) was investigated using the electrochemical and quantum-chemical methods. It is found that the surfactant effectively inhibits steel corrosion in synthetic acid rain. When the critical micelle concentration ≈ 0.3 g/l is reached, further increase of the biosurfactant content in the corrosive environment does not lead to a significant rise of its protective effect. The mechanism of corrosion inhibition consists in adsorption of TL molecules by hydrophilic carbonyl or hydroxyl groups under the donor-acceptor mechanism to the surface of carbon steel with a barrier film formation. Addition of a small amount of low-soluble zinc phosphate into corrosion solution, inhibited by the trehalose-lipid surfactant, substantially reduces the carbon steel corrosion. The degree of protection of carbon steel by the inhibitory composition is 93...96%. The composition provides a higher degree of the carbon steel protection in a synthetic acid rain than its components taken separately.

1. Kuznetsov Yu. I., Mercer A. D., and Thomas J. G. N. Organic inhibitors of corrosion of metals. – New York: Springer Science+Business Media, 1996. – 283 p.
2. Devarayan Kesavan, Mayakrishnan Gopiraman, Nagarajan Sulochana Green inhibitors for corrosion of metals: A review // Chem. Sci. Review and Letters. – 2012. – 1(1). – P. 1–8.
3. Raja P. B. and Sethuraman M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media: A review // Materials Letters. – 2008. – 62. – P. 113–116.
4. Вороб'їова В. І., Чигиринець О. Е., Василькевич О. І. Механізм формування на сталі захисної плівки леткими сполуками шроту ріпаку // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 5. – С. 91–101.
(Vorob'iova V. I., Chyhyrynets O. E., and Vasyl'kevych O. I. Mechanism of formation of the protective films on steel by volatile compounds of rapeseed cake // Materials Science. – 2015. – 50, № 5. – P. 726–735.)
5. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. Б. Купович, Я. М. Хабурський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 5. – С. 58–67.
(Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water / Z. V. Slobodyan, L. A. Mahlatyuk, R. B. Kupovych, Ya. M. Khaburs'kyi // Materials Science. – 2015. – 50, № 5. – P. 687–697.)
6. Green approach towards corrosion inhibition of carbon steel in produced oil field water using lemon grass extract / M.A. Deyab, M. M. Osman, A. E. Elkholyaand, F. El-Taib Heakalb // RSC Advances. – 2017. – 7. – P. 45241–45251.

7. *Mulligan C. N.* Environmental applications for biosurfactants // *Environmental Pollution*. – 2005. – 133(2). – P. 183–98.
8. *Biosurfactants: Production and Applications* / R. S. Reis, G. J. Pacheco, A. G. Pereira and, D. M. G. Freire // In: *Biodegradation – Life of Science* / Eds.: Rolando Chamy and Francisca Rosenkranz. – Rijeka: InTech., 2013. – P. 31–61.
9. *Biomolecules* as a sustainable protection against corrosion of reinforced carbon steel in concrete / V. Shubina, L. Gaillet, T. Chaussadent, T. Meylheuc, and J. Creus // *J. of Cleaner Production*. – 2016. – **112**, Part 1. – P. 666–671.
10. *Інгібувальна дія біогенних поверхнево-активних речовин у корозивних середовищах* / В. І. Похмурський, О. В. Карпенко, І. М. Зінь, М. Б. Тимусь, Г. Г. Веселівська // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – **50**, № 3. – С. 122–128.
(*Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media* / V. I. Pokhmurs'kyi, O. V. Karpenko, I. M. Zin', M. B. Tymus', and H. H. Veseliv'ska // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 3. – P. 448–453.)
11. *Вплив рамноліпідного комплексу на корозію дюралюмінію за механічної активації його поверхні* / І. М. Зінь, О. В. Карпенко, С. А. Корній, Г. Г. Мідяна, М. Б. Тимусь, О. П. Хлопик, І. В. Карпенко, В. М. Лисяк // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2015. – **51**, № 5. – С. 24–33.
(*Influence of a rhamnolipid biocomplex on the corrosion of duralumin in the case of mechanical activation of its surface* // I. M. Zin', O. V. Karpenko, S. A. Kornii, H. H. Midyana, M. B. Tymus', O. P. Khlopyk, I. V. Karpenko, and V. M. Lysyak // *Materials Science*. – 2016. – **51**, № 5. – P. 618–626.)
12. *Patent USA 2016/0237334 A1*. Method of using biosurfactants as acid corrosion inhibitors in well treatment operations / S. Gunawan, M. A. Vorderbruggen, and C. D. Armstrong. – Publ. 18.08.2016.
13. *Corrosion inhibition of mild steel by bacteria* / H.-P. Volkland, H. Harms, K. Knopf, O. Wannerand, and A. J. B. Zehnder // *Biofouling*. – 2000. – **15**, № 4. – P. 287–297.
14. *Корецька Н. І., Пристай М. В., Карпенко О. В.* Біосинтез та властивості поверхнево-активних речовин штаму *Rhodococcus erythropolis* Au-1 // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2014. – № 787. – С. 258–263.
15. *Kretschmer A., Bock H., and Wagner F.* Chemical and physical characterization of interfacial-active lipids from *Rhodococcus erythropolis* grown on *n*-alkanes // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1982. – **44**. – P. 864–872.
16. *Koretska N., Prystai M., and Karpenko O.* Rape phosphatide concentrate in the technologies of surfactants production by the Actinobacteria // *Ukrainian Food Journal*. – 2014. – **3**. – P. 422–429.
17. *Ando Susumu and Saito Megumi.* Chromatography lipid, biomedical research and chemical diagnostic. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – P. 266–310.
18. *Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
19. *Rapp P., Bock H., and Wray V.* Formation, isolation and characterisation of trehalose dimycolates from *Rhodococcus erythropolis* grown on *n*-alkanes // *J. of General Microbiology*. – 1979. – **115**. – P. 491–503.
20. *Neese F.* The ORCA program system // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* – 2012. – **2**. – P. 73–78.
21. *Becke A. D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, № 7. – P. 5648–5652.
22. *Stewart J. J. P.* Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – **4**, № 1. – P. 1–105.
23. *Klamt A. and Schümann G.* COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // *J. Chem. Soc. Perkin Transactions*. – 1993. – **2**. – P. 799–805.
24. *Phosphate solubilizing bacteria from subtropical soil and their tricalcium phosphate solubilizing abilities* / Y. P. Chen, P. D. Rekha, A. B. Arun, F. T. Shen, W.-A. Lai, C. C. Young // *Appl. Soil Ecology*. – **34**. – 2006. – P. 33–41.

Одержано 14.12.2017