

**Василь ПОХМУРСЬКИЙ¹, Іван ЗІНЬ¹, Олена КАРПЕНКО², Сергій КОРНИЙ¹,
Мар'яна ТИМУСЬ¹, Ольга ХЛОПІК¹, Лех КВЯТКОВСЬКИЙ³, Стюарт ЛАЙОН⁴**

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ СВІЖОУТВОРЕНОЇ ПОВЕРХНІ ДЮРАЛЮМІНІЮ РАМНОЛІПІДНИМ БІОКОМПЛЕКСОМ

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 7960. E-mail: zin@ipm.lviv.ua

²Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79053

³Інститут прецизійної механіки,
вул. Духніцка, 3, м. Варшава, 01-796, Польща

⁴Центр корозії і захисту, університет Манчестера
м. Манчестер, M139PL, Великобританія

**Vasyl POCHMURSKIY¹, Ivan ZIN¹, Olena KARPENKO², Sergiy KORNIY¹,
Mariana TYMUS¹, Olga KHLOPYK¹, Lech KWIATKOWSKI³, Stuart LYON⁴**

CORROSION INHIBITION OF ALUMINIUM ALLOY FRESHLY GENERATED SURFACE BY RHAMNOLIPID BIOCOPLEX

¹Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: zin@ipm.lviv.ua

²Department of Physics and Chemistry of Fossil Fuels,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine
3a, Naukova Str., Lviv, 79053, Ukraine

³Institute of Precision Mechanics
3, Duchnicka Str., Warsaw, 01-796, Poland

⁴Corrosion and Protection Centre, University of Manchester
Manchester, M139PL, United Kingdom

ABSTRACT

Inhibition of aluminum alloy corrosion by surface-active products obtained by biosynthesis with strain *Pseudomonas* sp PS-17 (rhamnolipid Biocomplex - RBC) was studied using electrochemical and quantum-chemical methods. It was established that RBC is able to effective corrosion inhibition of aluminum alloy D16T in synthetic acid rain. The inhibition efficiency becomes more stronger with increasing concentration of the biosurfactant. Increase of RBC content in corrosion environment over its critical micelle concentration does not provide a significant rise in protective anti-corrosion effect. The mechanism of corrosion inhibition is biosurfactant molecules adsorption on aluminum alloy surface and development of a barrier film. The formation of complex compound between aluminium ions and rhamnolipid on anodic sites of the alloy is also possible. RBC effectively prevents corrosion of aluminum alloy in case of surface mechanical activation of aluminium alloy. Biosurfactant addition to the corrosion environment in 2-4 times increases repassivation rate of the aluminum alloy compared with uninhibited environment.

KEY WORDS: *rhamnolipid Biocomplex, aluminum alloy, inhibition of corrosion aluminum, passivation, polarization, mechanical activation, corrosion current, quantum-chemical calculations.*

ВСТУП

Органічні інгібітори корозії представлені різними класами сполук, переважна більшість яких є синтетичними і не зустрічаються у природі [1]. Ці екологічно небезпечні сполуки, які важко розкладаються, негативно впливають на біосферу. 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 мають низьку вартість за достатньо високого рівня захисту [4]. Виділили з кори і стружки дуба екстракти та створили синергічні екологічно безпечні інгібіторні 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]. Присутність танінів, целюлози та поліциклічних сполук в екстрактах, зазвичай, поліпшує формування захисної плівки на металі, зупиняючи його корозію. “Зелені” інгібітори можуть бути ефективні в різноманітних корозивних середовищах для більшості металів, у тому числі і для алюмінієвих сплавів [6]. Нетоксичність і біодеградабельність є їх головними перевагами [2]. Однак внаслідок нестабільності хімічного складу вихідної сировини їхні протикорозійні характеристики змінюються у широкому діапазоні, що обмежує їх широке застосування у промисловості.

Поверхнево-активні речовини (біоПАР), одержані шляхом мікробного синтезу при використанні економічно вигідних субстратів, є екологічно безпечними та економічно вигідними [7]. Різноманітність фізико-хімічних і біологічних властивостей біоПАР визначає можливість їх використання у нафтодобувній, хімічній, фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, а також для вирішення екологічних проблем [8, 9]. Ефективність біоПАР зумовлена їх здатністю за малих концентрацій істотно знижувати поверхневий і міжфазний натяг водних розчинів, утворювати дрібнодисперсні та стабільні емульсії. Поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс (РБК) є продуктом біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas sp.* PS-17 [10–12]. Ця біоПАР ефективна за різних температур, у широкому діапазоні кислотності рН і концентрацій солей, нетоксична та біодеградабельна. Це унікальна природна композиція позаклітинних рамноліпідів з полісахаридом альгінатної природи. Для розчинів РБК характерні низькі значення поверхневого натягу (28,0...31,0 мН/м), що свідчить про їх високу поверхневу активність. Раніше [13] встановили протикорозійний ефект синтетичних (не біогенних) ПАР на вуглецевих сталях та алюмінієвих сплавах. Зокрема, сурфактанти на основі солей натрію виявили здатність до інгібування корозії алюмінієвого сплаву АА 6351 у 0,01 М розчині NaCl за умов вільної корозії та анодної поляризації [13]. Ці речовини адсорбуються на поверхні оксиду алюмінію, витісняючи хлорид-іони. Вони гальмують зародження корозійних пітингів на поверхні алюмінієвого сплаву в хлоридвмісному розчині [14].

Виявили, що рамноліпідний біокомплекс та супернатант культуральної рідини штаму *Pseudomonas sp.* PS-17, до складу якого РБК входить за відносно невеликих концентрацій, інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16Т (аналога АА 2024) у дистильованій воді та 0,1% розчині натрій хлориду [15]. Ефективність інгібування збільшується з ростом концентрації біоПАР. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення їх вмісту в корозивному середовищі суттєво не впливає на захисний ефект. Зроблено припущення, що механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул цих ПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з подальшим утворенням бар’єрної плівки. Слід відзначити, що обидва біоПАР захищали алюмінієвий сплав за наявності в корозивному середовищі депасиваторів – хлорид-іонів [15], тому цікаво детальніше вивчити захисну дію РБК, коли пасивна плівка на металі механічно пошкоджена.

Для вивчення механізмів інгібування корозії металів широко використовують квантово-хімічні розрахунки, які є корисними під час визначення молекулярної структури сполук, їх електронної будови та реакційної здатності [16]. Відомо, що гальмування корозії при цьому залежить від деяких фізико-хімічних і електронних властивостей сполук, а саме їх функціональних груп, стеричних ефектів, електронної густини донорних атомів, орбітального характеру передачі електронів тощо.

Мета роботи – вивчити особливості захисної дії рамноліпідного біокомплексу на алюмінієвому сплаві з механічно активованою поверхнею у середовищі синтетичного кислого дощу.

МЕТОДИКА ТА МАТЕРІАЛИ

Інгібування корозії дюралюмінієвого сплаву Д16Т (ГОСТ 4784-97), який широко застосовується в авіації, на транспорті та у будівельній промисловості, вивчали за кімнатної температури методом потенціодинамічної поляризації на потенціостаті Gill AC. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Поверхню зразків металу з площею робочої поверхні 1 см² перед

зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером марки P320 та знежирували ацетоном. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – сплав Д16Т, електрод порівняння – хлоридсрібний насичений, допоміжний – платиновий. Струми корозії сплаву визначали екстраполяцією тафелевських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми ACM Analysis V4.

Корозивним середовищем слугував синтетичний кислий дощ такого складу: 3,18 г/л H_2SO_4 + 4,62 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 3,20 г/л Na_2SO_4 + 1,58 г/л HNO_3 + 2,13 г/л NaNO_3 + 8,48 г/л NaCl з $\text{pH}=4,5$ за додавання до нього РБК у кількості ефективної речовини 0,06 г/л; 0,1 г/л та 0,5 г/л. РБК синтезовано у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України.

Досліджували ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву з механічно активованою поверхнею на спеціальному пристрої-гільйотині згідно з методикою [17]. Поверхню зразків алюмінієвого сплаву Д16Т після витримки в корозивних середовищах вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP.

Для прогнозування реакційної здатності РБК моделювали та розраховували електронну та геометричну структури оптимізованої молекули монорамноліпиду із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 [18] за допомогою методу теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) для обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [19] і базисного набору 6-31G для атомів кисню, водню та вуглецю. У результаті розрахунку отримували повну енергію молекули E , її теплоту утворення H , енергії вищої зайнятої $E_{\text{НОМО}}$ та нижчої вільної E_{LUMO} молекулярних орбіталей, значення енергетичної щільності $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$, потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена та інші похідні характеристики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Поляризаційні дослідження виявили зменшення анодних і катодних струмів алюмінієвого сплаву Д16Т у кислому дощовому розчині за присутності різних концентрацій РБК (рис. 1). Якщо за ефективного вмісту біоПАр рівному 0,06 г/л цей ефект майже непомітний, за більших його концентрацій інгібування електродних реакцій на сплаві суттєво зростає. У всіх розчинах спостерігали переважно змішаний катодно-анодний контроль корозії металу. Потенціал корозії алюмінієвого сплаву за менших концентрацій сурфактанта-інгібітора зміщений у позитивний бік (рис. 1), що може свідчити про першочергову адсорбцію органічних молекул на анодних ділянках металу з подальшим перекриттям всієї поверхні металу зі збільшенням вмісту РБК у кислому дощовому розчині. За зростання концентрації РБК у корозивному розчині струми корозії металу значно зменшуються (табл. 1). Так, після 48 год витримки алюмінієвого сплаву в кислому дощі, що містить 0,5 г/л РБК, струми корозії стають нижчими у 13,8 рази проти неінгібованого середовища. Слід відзначити, що зменшення вмісту РБК у корозивному розчині з 0,1 до 0,06 г/л призводить до різкого збільшення швидкості корозії сплаву, що, імовірно, пов'язане з досягненням концентрації меншої за критичну для міцелоутворення (ККМ). За даними Кловської-Хомічевської та інших [20, 21] ККМ для рамноліпідного біосурфактанта у водній емульсії наближається до 0,1 г/л. Упродовж 120 год випробувань найнижчі струми корозії алюмінієвого сплаву в межах 0,65...0,8 mA/cm^2 спостерігали у синтетичному кислому дощі, інгібованому РБК за концентрації 0,5 г/л. Слід відзначити, що за збільшення вмісту РБК у корозивному розчині 0,1...0,5 г/л густина струму саморозчинення алюмінієвого сплаву зменшується орієнтовно на 1,0...1,5 mA/cm^2 , тоді як за зміни концентрації від 0,06...0,1 г/л – падає в середньому на 6,0...6,5 mA/cm^2 . За досягнення ККМ біосурфактанта ($\approx 0,1$ г/л) у корозивному розчині поверхня металу повністю покривається адсорбційною органічною плівкою і подальше збільшення кількості інгібітора не призводить до суттєвого підвищення захисного ефекту.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями виявлено (рис. 2), що на поверхні алюмінієвого сплаву поблизу катодних інтерметалічних включень після семи днів витримки в кислому дощовому розчині утворюються локальні корозійні ураження, навколо яких скупчуються желеподібні продукти корозії алюмінію. Водночас зразок сплаву Д16Т у розчині кислого дощу, інгібованому 0,5 г/л РБК, не показує жодних ознак корозії, імовірно, через присутність на його поверхні тонкої органічної плівки. На це вказує деяке погіршення електронної провідності поверхні зразка, виявлене під час одержання зображення на мікроскопі.

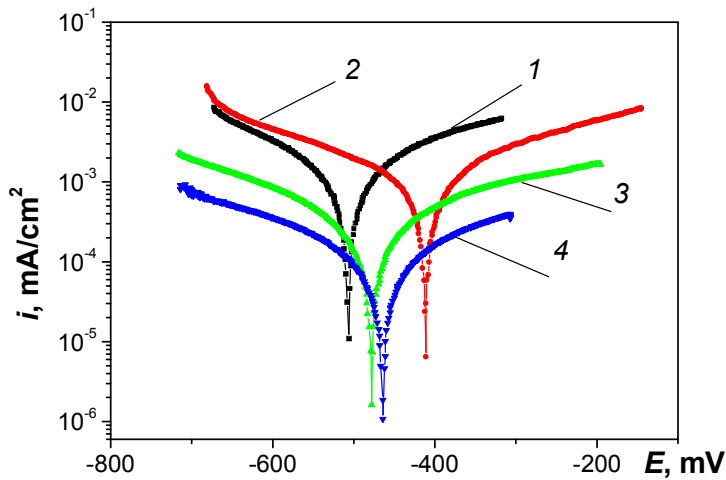


Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після витримки 48 год у синтетичному кислому дощі з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,06 г/л; 3 – 0,1 г/л; 4 – 0,5 г/л.

Fig. 1. Polarization curves of aluminum alloy D16T in synthetic acid rain at different concentration of RBC after exposure 48 h:

1 – uninhibited rain solution;
2 – 0,06 g/l;
3 – 0,1 g/l; 4 – 0,5 g/l.

Таблиця 1. Струми корозії сплаву Д16Т

Table 1. Corrosion current of aluminium alloy D16T

Концентрація РБК у слабо-кислому середовищі, g/l	$i_{cor} \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$			
	3 h	24 h	48 h	120 h
—	6,5	8,58	10,7	9,24
0,06	4,12	8,15	9,52	11,8
0,1	1,86	1,76	1,85	2,33
0,5	1,28	0,64	0,77	0,63

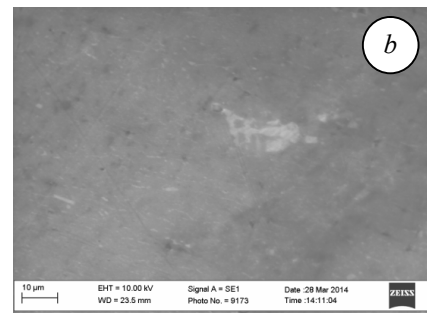
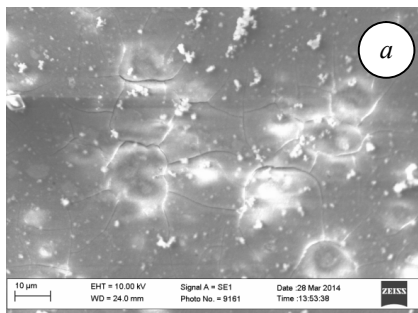


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні сплаву Д16Т після семи днів витримки у кислому дощі без інгібітора (a) та за додавання 0,5 г/л РБК (b).

Fig. 2. Electron microscopic image of alloy D16T surface after 7 d exposure in acid rain without inhibitor (a) and by adding 0,5 g/l RBC (b).

Далі протикорозійну ефективність РБК досліджували за умов механічного руйнування пасивної оксидної плівки на алюмінієвому сплаві та утворення ювенільної поверхні. Така ситуація є тоді, коли алюмінієва конструкція працює в умовах фретинг-корозії або корозійної втоми. Вивчали густину струму анодної поляризації сплаву Д16Т за потенціалу вільної корозії після його розрізання на пристрій-гільйотині. При цьому в момент гільйотинування зразка в корозивному середовищі густина струму різко зростала впродовж кількох мілісекунд, а потім поступово зменшувалася за степеневим законом. Така залежність густини струму свідчить про відновлення на поверхні металу захисної плівки за відсутності її повторної механічної активації. Встановлено (рис. 3), що після 500 с репасивації свіжоутвореної поверхні сплаву Д16Т у розчині з РБК i_p густина струму у 8–2 разів менша порівняно з неінгібованим середовищем. Зі збільшенням концентрації біоПАР у розчині струм поляризації падає. Причиною зменшення густини струму може бути формування на поверхні сплаву оксидної плівки в неінгібованому розчині та комбінованого оксидного та органічного шару в розчинах з РБК.

Упродовж першої секунди після гільйотинування залежність поляризаційного струму зразка дроту від часу з високою достовірністю ($R^2 = 0,96 \dots 0,98$) апроксимується лінійною функцією $y = V \cdot x + C$, де V – швидкість репасивації.

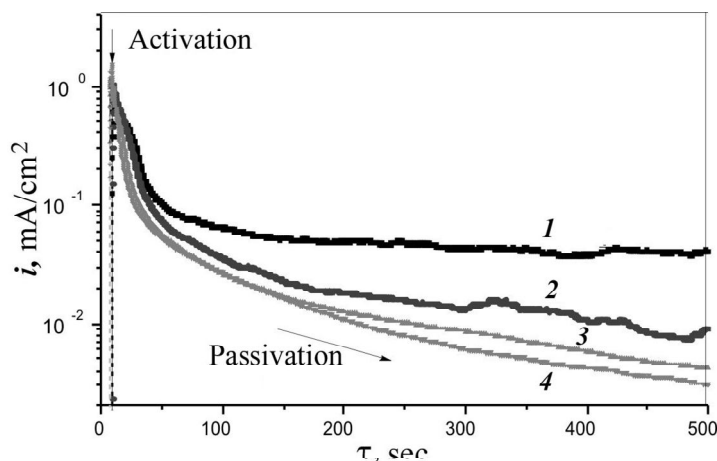


Рис. 3. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка сплаву Д16Т після гільйотинування в слабкокислому дощовому розчині за різної концентрації РБК:

1 – неінгібований розчин;
2 – 0,1 г/л; 3 – 0,25 г/л; 4 – 0,5 г/л.

Fig. 3. Time dependence of the polarization current density at the free corrosion potential for alloy D16T sample after guillotining in acid rain solution with different concentrations of RBC:

1 – uninhibited rain solution;
2 – 0,1 g/l; 3 – 0,25 g/l; 4 – 0,5 g/l.

Встановлено (табл. 2), що додавання біоПАР у корозивне середовище у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві порівняно з самовільним окисненням у неінгібованому кислому дощі. Можна припустити, що протикорозійний ефект РБК під час репасивації алюмінієвого сплаву проявляється у збільшенні швидкості відновлення захисної плівки у перший період в межах 1...10 с та зменшенні густини струму поляризації в подальші 50...500 с витримки, коли формування її завершується. Імовірно, що полярні молекули РБК адсорбуються на ювенільній поверхні алюмінієвого сплаву швидше, ніж відбувається її окиснення.

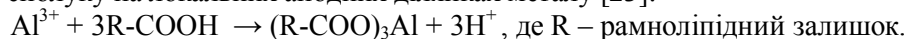
Таблиця 2. Швидкість репасивації алюмінієвого сплаву в слабкокислому дощовому розчині за різної концентрації РБК

Table 2. Passivation rate of aluminium alloy D16T in acid rain solution inhibited by RBC

Концентрація РБК у слабкокислому середовищі, g/l	–	0.1	0.25	0.5
Швидкість репасивації V_p , mA/sec	0.1004	0.2139	0.2759	0.3914

Рамноліпід містить у своїй структурі карбонільну, карбоксильну та гідроксильні функціональні групи [22], які найімовірніше визначають його реакційну здатність (рис.5). Результати квантово-хімічного розрахунку показують, що значення дипольного моменту монорамноліпиду (3,63 D) є значно вищим від дипольного моменту молекули води (1,84 D), що свідчить про слабку його розчинність. Негативне значення енергії $E_{\text{НОМО}}$ монорамноліпиду свідчить про фізичний механізм адсорбції її на поверхні. Досить високе значення $E_{\text{НОМО}}$ (–8,664 eV) вказує на донорні властивості молекули, тобто свідчить про передачу електронів до металічного атома з незайнятими орбіталями та, відповідно, адсорбцію монорамноліпиду на поверхні металу. Тому, імовірно, молекула рамноліпиду буде схильна до адсорбції на анодних ділянках, де є в достатку іонізованих іонів металу, та утворення комплексної сполуки.

З іншого боку, отримане числове значення ширини енергетичної щілини рамноліпиду є значно вищим (7,785 eV) порівняно, наприклад, із відомими інгібіторами, які містять аміногрупи ($\approx 3...4$ eV). Це свідчить про низьку реакційну здатність загалом молекули, що підтверджується розрахунками її параметрів жорсткості (3,89 eV) та м'якості (0,26 eV). Водночас молекула рамноліпиду містить функціональні групи з негативним зарядом на атомах кисню. Загальновідомо, що негативніше заряджені гетероатоми деяких функціональних груп можуть зв'язуватися з поверхневими атомами металу або металічними іонами в середовищі з утворенням міцного хімічного зв'язку. Середні значення міллікенівських зарядів на атомі кисню, розраховані на функціональні групи рамноліпиду є такими: – 0,5403 e (карбоксильна група), – 0,4692 e (карбонільна група) і – 0,5062 e (гідроксильні групи). Тобто карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на локальних анодних ділянках металу [23]:



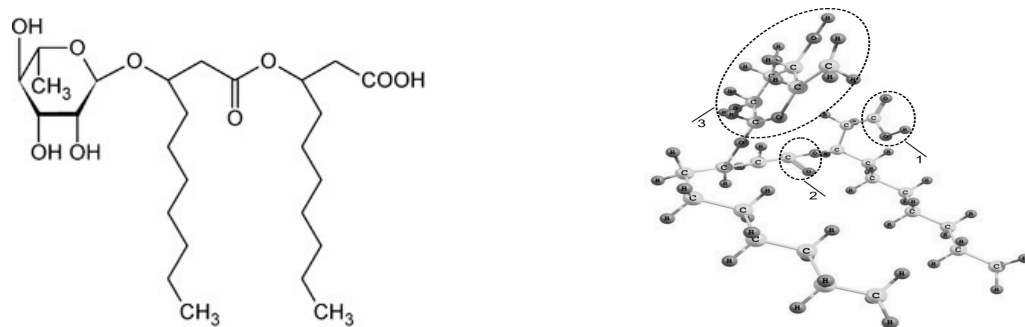


Рис. 5. Молекулярна формула (а) та оптимізована квантово-хімічно геометрична структура монорамноліпиду (b): 1 – карбоксильна групи; 2 – карбонільна група; 3 – гідроксильні групи.

Fig. 5. Molecular formula (a) and quantum-chemically optimized geometric structure of monoramnolipid (b): 1 – carboxyl group; 2 – carbonyl group; 3 – hydroxyl group.

Цілком ймовірно, що саме ця реакція зумовлює підвищені захисні властивості РБК на механічно активованій поверхні алюмінієвого сплаву. Отже, монорамноліпід інгібує корозію металу шляхом адсорбції гідрофільними карбоксильними або гідроксильними групами з утворенням міцного зв'язку типу $(R-COO)_3Al$, тоді як гідрофобні ланцюги CH_3 - знаходяться в розчині, створюючи бар'єр для переміщення молекул води, агресивних іонів та кисню до поверхні металу, зменшуючи транспортування частинок під час корозії алюмінію.

У складі РБК, крім рамноліпиду, міститься 18...20 мас. % полісахариду [22], природного поверхнево-активного біокомплексу. Роль полісахариду полягає, очевидно, в здатності адсорбувати і концентрувати молекули рамноліпідів, що сприяє утворенню поверхнево-активних структур [24]. Квантово-хімічними розрахунками показано [24], що тут переважно утворюється енергетично найвигідніший біокомплекс з водневими зв'язками, у якому взаємодіють альгінова кислота і рамнозний залишок. Однак не слід виключати, що полісахарид також поліпшує протикорозійні властивості біокомплексу. Відомо [25], що він здатний інгібувати корозію металів у кислому середовищі.

ВИСНОВКИ

Поверхнево-активний продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas sp.* PS-17 (рамноліпідний біокомплекс) здатний інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування збільшується з ростом концентрації біоПАР. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення вмісту біоПАР у корозивному середовищі не призводить до суттєвого збільшення його захисного протикорозійного ефекту.

Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з утворенням бар'єрної плівки, водночас карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на анодних ділянках сплаву. РБК ефективно протидіє корозії алюмінієвого сплаву за його механічної активації. Додавання у корозивне середовище біоПАР у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві на стадії репасивації порівняно з неінгібованим середовищем. Очевидно, що полярні молекули РБК адсорбуються на ювенільній поверхні алюмінієвого сплаву швидше, ніж відбувається її окиснення.

Робота виконана згідно з проектом № 5965 “Створення нових інгібіторів корозії металів для нафтогазової промисловості із застосуванням екологічно безпечних поверхнево-активних речовин” у межах “Програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив” УНТЦ та НАН України.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ингибиторы коррозии. Т.3.: Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии / Д.Л. Рахманкулов, В.Н. Зенцов, Н.А. Гафаров, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, Ф.Н. Латыпова // М.: – Изд-во “Интер”, 2005. – 346 с.
2. Devarayan Kesavan, Mayakrishnan Gopiraman, Nagarajan Sulochana. Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review. // Chemical Science Review and Letters. – 2012. – 1(1). – P. 1–8.

3. Raja PB, Sethuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media // *Materials Letters*. – 2008. – 62. – P. 113–116.
4. Чигиринец Е.Э., Воробьева В.И., Бережницкая А.С. Исследования химического состава спиртового экстракта шрота рапса // *Химия растительного сырья*. – 2014. – № 1 – С. 209–214.
5. 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 // *Mat. Sci*. – 2015. – Vol. 50, 5. – P. 687–697.
6. Howida A. Fetouh, Tarek M. Abdel-Fattah, Mohamed S. El-Tantawy. Novel Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for 7075-T6 Aluminium Alloy in an Aqueous Medium // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2014. – 9. – P. 1565–1582.
7. Assessment of toxicity of biosurfactants produced by *Pseudomonas* PS-17 / Kolwzan B., Biazik J., Czarny A., Zaczynska E., Karpenko E. // *Ekotoksykologia w ochronie srodowiska*. Wyd. PZITS nr 884. – 2008. – P. 191–196.
8. Mulligan. C.N. Environmental applications for biosurfactants // *Environmental Pollution*. – 2005. – 133(2). – P. 183–198.
9. Biosurfactants: Production and Applications / R.S. Reis, G.J. Pacheco, A.G. Pereira and D.M.G. Freire // In: *Biodegradation – Life of Science* by Rolando Chamy and Francisca Rosenkranz. – Rijeka: InTech., 2013. – P.31 – 61.
10. Карпенко Є.В., Шульга А.Н., Туровський А.А. Поверхностно-активные соединения культуры *Pseudomonas species PS-17* // *Мікробіологічний журнал*. – 1996. – Т. 58, № 5. – С. 18–24.
11. Патент України №71792А. МПК С12 N 1/02, С12 R 1/38. Поверхнево-активний біопрепарат / О.В. Карпенко, Н.В. Мартинюк, О.М. Шульга, Т.Я. Покинсьброда, Р.І. Вільданова, Н.С. Щеглова – Опубл. 15.12.2004, Бюл. №12. – 4 с.
12. Aggregation behaviour of a dirhamnolipid biosurfactant secreted by *Pseudomonas aeruginosa* in aqueous media / A. Sánchez, M. Aranda, F.J. Espuny, M.J. Marqués, A. Teruel, J.A. Manresa, A. Ortiz // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – 307. – P. 246–253.
13. Anti-corrosion Ability of Surfactants / Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, Zaheer Khan // *A Review. Int. J. Electrochem. Sci*. – 2011. – V.6. – P. 1927 – 1948.
14. Surface-Active Substances as Inhibitors of Localized Corrosion of The Aluminium Alloy AA 6351 / C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani and F. Zucchi // *Corrosion Science*. – 1991. – Vol. 32, No 7. – P. 693–705.
15. Inhibiting Action of Biogenic Surfactants in Corrosive Media / V.I. Pokhmurs'kyi, O.V. Karpenko, I.M. Zin', M.B. Tymus' and H.H. Veselivs'ka // *Materials Science*. – 2014. – V.50, No. 3. – P. 448–453.
16. Gokhan Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies // *Corrosion Science*. – 2008. – 50. – P. 2981–2992.
17. Патент України на корисну модель № 81047. Спосіб експрес-оцінки ефективності інгібіторів корозії за умов механічного руйнування пасивної плівки на поверхні металу / В.І. Похмурський, І.М. Зінь, А.І.Кондир, О.П. Хлопик. – Опубл. 25.06.2013; Бюл.№ 12. – 4 с.
18. F. Neese. The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. – 2012. – 2(1). – P.73–78.
19. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys*. – 1993. – 98 (7) – P. 5648–5563.
20. Klosowska-Chomiczewska I., Medrzycka K. and Karpenko E. Biosurfactants – Biodegradability, toxicity, efficiency in comparison with synthetic surfactants // *Proc's of a Polish-Swedish-Ukrainian seminar "Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland"*, Report No 17 / Ed's E. Plaza and E. Levlin. – Krakow: 2011. – P. 1–9.
21. Pornsunthorntawe O., Wongpanit P. and Rujiravanit R. Rhamnolipid Biosurfactants: Production and their Potential in Environmental Biotechnology (Chapter 16) // *Advances in Experimental Medicine and Biology*. – 2010. – Vol. 672. – P. 211–221.
22. Коллоидно-химические характеристики продуктов биосинтеза штамма *Pseudomonas sp.* PS-17 / О.В. Карпенко, В.А. Волошинец, А.П. Грабаровская, И.В. Семенов, А.Я. Карпенко // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2012. – № 2. – С. 30–34.
23. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater / Yansheng Yin, Tao Liu, Shougang Chen, Tong Liu, Sha Cheng // *Applied Surface Science*. – 2008. – 255. – P. 2978–2984.
24. Квантово-хімічна модель поверхнево-активного комплексу штаму PS-17 / Похмурський В.І., Пристанський Р.Э., Шульга О.М., Карпенко О.В. // *Доповіді НАН України, сер. Б, Геол. хім. біол.* – 1997. – № 9. – С. 151–154.
25. Sitashree Banerjee, Varsha Srivastava, M.M. Singh. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium // *Corrosion Science*. – 2012. – 59. – P. 35–41.