

ІНГІБУВАЛЬНА ДІЯ БІОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У КОРОЗИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ¹, О. В. КАРПЕНКО², І. М. ЗІНЬ¹,
М. Б. ТИМУСЬ¹, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹

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

Встановлено, що біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР) – продукти біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 (супернатант культуральної рідини (СКР) та рамноліпідний біокомплекс (РБК)) – за відносно невеликих концентрацій ефективні інгібітори корозії алюмінієвого сплаву Д16Т у дистильованій воді та 0,1%-му розчині натрію хлориду. Їх ефективність посилюється з ростом концентрації. За досягнення критичної кількості міцелоутворів подальше підвищення вмісту біоПАР у корозивному середовищі не впливає на захисний протикорозійний ефект. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з формуванням бар'єрної плівки. СКР, РБК ефективно інгібують корозію гетерогенного алюмінієвого сплаву в хлоридовмісному середовищі.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, інгібування корозії, культуральна рідина, рамноліпідний біокомплекс, потенціодинамічна поляризація, струм корозії.

Для захисту металів широко використовують інгібітори корозії на основі екологічно шкідливих відходів хімічної та нафтохімічної промисловості [1, 2]. Тому важливо розробити новий клас інгібіторів, що не забруднюють довкілля та ефективно захищають металеві вироби і конструкції за різних умов. Тут зацікавлюють слабтоксичні біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР) [3]. Через різноманітність фізико-хімічних та біологічних властивостей їх застосовують у нафтовидобувній, хімічній, фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, а також для поліпшення екології [4, 5]. Ефективність таких біоПАР обумовлена їх здатністю за малих концентрацій істотно знижувати поверхневий і міжфазний натяги водних розчинів, утворювати дрібнодисперсні та стабільні емульсії. За основними характеристиками вони не поступаються синтетичним ПАР. Тут заслуговують уваги супернатант культуральної рідини (СКР) і поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс (РБК), які є продуктами біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 [6, 7]. Це нетоксичні природні біодеградабельні препарати, які ефективні в широких діапазонах температури, кислотності середовища (рН) та концентрацій солей.

Протикорозійні властивості цих біоПАР практично не досліджували. Тому нижче вивчали їх інгібувальну ефективність та особливості механізму захисної дії проти корозії дюралюмінієвого сплаву в дистильованій воді та хлоридовмісному розчині.

Методична частина. Використовували зразки з площею робочої поверхні 1 см², виготовлені з дюралюмінієвого сплаву Д16Т (ГОСТ 4784-97), який широко застосовують в авіації, транспорті та будівельній промисловості. Поверхню зраз-

ків перед зануренням у корозивне середовище шліфували папером марки P320 та знежирювали ацетоном. Досліджували сплав за кімнатної температури методом потенціодинамічної поляризації на потенціостаті Auto Tafel (АСМ Instruments), з'єднаному з комп'ютером. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – сплав Д16Т, електрод порівняння – хлоридсрібляний, допоміжний – платиновий. Струми корозії сплаву визначали екстраполяцією тафелевських ділянок поляризаційних кривих, використовуючи комп'ютерну програму Auto Tafel Analysis. Застосовували дистильовану воду та 0,1%-ий розчин NaCl, додаючи до них 0,25 g/l; 0,5; 2 та 4 g/l СКР або 0,5%-го водного розчину РБК, які синтезовані у відділенні фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка. СКР – це природний розчин поверхнево-активних метаболітів (рамноліпіди, екзополісахариди) та інших компонентів (солі, цукри, білки, жирні кислоти тощо), який не містить мікробних клітин [6, 7]. Позаклітинні рамноліпіди та полісахариди штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 утворюють природну композицію – РБК. При цьому полісахарид, ймовірно, сприяє адсорбції та концентрації молекул рамноліпідів з утворенням активних структур [8]. Розчинам СКР та РБК властивий невеликий поверхневий натяг (28,0... 31,0 mN/m), що свідчить про їх високу поверхневу активність.

Результати та їх обговорення. Потенціодинамічними дослідженнями виявили, що швидкість корозії зразків сплаву Д16Т у дистильованій воді після додавання СКР знижується (рис. 1а, b; табл. 1). Його електрохімічна корозія за різної концентрації біоПАР протікає за змішаного контролю зі зміщенням потенціалу E_{corr} у бік позитивніших значень. У розчині з 4 g/l СКР струм корозії i_{corr} проти неінгібованого середовища зменшується вже після 3 h експозиції. Захисний ефект проявляється і після 96 h витримки, але найвідчутніше – у розчині з 4 g/l СКР, де значення i_{corr} сплаву в 3,2–3,4 рази менше, ніж у неінгібованому середовищі. У водному розчині інгібувальну дію молекул культуральної рідини можна пов'язати з їх адсорбцією на металевій поверхні.

Таблиця 1. Потенціали (E_{corr}) та струми (i_{corr}) корозії сплаву Д16Т у дистильованій воді з різною концентрацією СКР штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 та РБК

Характеристика	СКР і РБК, g/l				
	–	0,25	0,5	2,0	4,0
Витримка 3 h					
E_{corr} , mV	–563,6	–380/–391	–327/–278	–483/–284	–361/–275
$i_{corr} \times 10^{-4}$, mA/cm ²	6,1/8,1	5,5/8,0	3,6/4,2	4,5/3,8	1,3/1,5
Витримка 96 h					
E_{corr} , mV	–696	–389/–568	–349/–300	–461/–463	–351/–300
$i_{corr} \times 10^{-4}$, mA/cm ²	4,6/6,7	4,3/2,1	4,1/0,3	4,2/0,6	1,7/0,6

Примітка: у чисельнику – концентрація СКР, у знаменнику – РБК.

Виділений з СКР штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 рамноліпідний біокомплекс також має інгібувальні властивості, що підтверджують результати потенціодинамічних поляризаційних досліджень (рис. 1с, d). Корозія сплаву після 3 h експозиції в інгібованих розчинах (рис. 1с) протікає за змішаним контролем. При цьому його потенціал E_{corr} позитивніший, ніж у неінгібованому середовищі (табл. 1). Після 96 h витримки в інгібованих середовищах анодний контроль корозії металу починає дещо переважати (рис. 1d), що може свідчити про сильнішу адсорбцію

ПАР на анодних ділянках. Струми корозії металу в інгібованих середовищах зменшуються зі зростанням у них концентрації РБК та збільшенням часу витримки зразків.

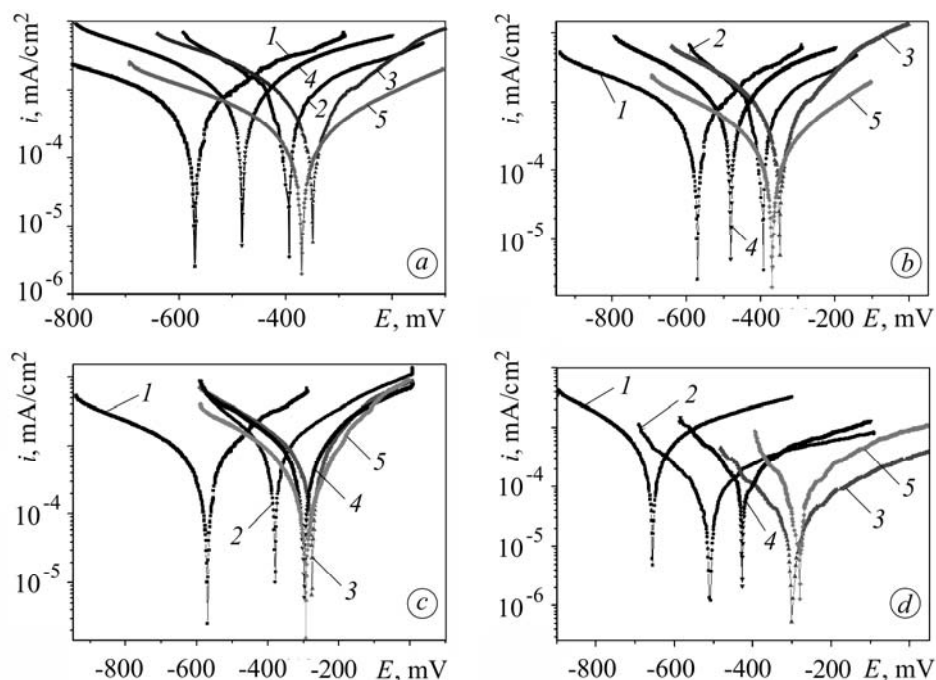


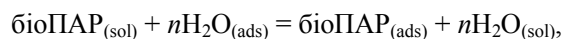
Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т у дистильованій воді з додаванням СКР (a, b) та 0,5%-го РБК (c, d) після витримки 3 (a, c) і 96 h (b, d): 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,25 g/l; 3 – 0,5; 4 – 2; 5 – 4 g/l.

Fig. 1. Polarization curves of D16T aluminum alloy in distilled water with addition of cultural liquid supernatant (a, b) and 0.5% rhamnolipid biocomplex (c, d) after 3 (a, c) and 96 h (b, d) exposure: 1 – uninhibited solution; 2 – 0.25 g/l; 3 – 0.5; 4 – 2; 5 – 4 g/l.

Таким чином, і РБК, і СКР здатні інгібувати корозію сплаву Д16Т у дистильованій воді. Струм його корозії мінімальний за додавання 4 g/l СКР і знаходиться в межах 1,3...1,7 mA/cm². Розчин РБК ефективніший у дистильованій воді. За його концентрації 4 g/l струм корозії сплаву становить 0,6...1,5 mA/cm².

Виявлено [9], що СКР та РБК належать до аніоно-неіоногенних ПАР. Elewady з колегами зробили висновок [10], що молекули синтетичних аніонних ПАР, адсорбуючись на поверхні алюмінію, здатні інгібувати його корозію в агресивному середовищі. При цьому їх захисний ефект зростає зі збільшенням концентрації в розчині. Frignani зі співавторами [11] вважають, що локальну корозію алюмінієвого сплаву гальмують аніонні ПАР внаслідок адсорбції на оксидному шарі металу через полярні (негативно заряджені) гідрофільні групи. Використовуючи методи потенціостатичної поляризації, вимірювання потенціалу вільної корозії та гравіметрії, автори праці [12] підтвердили здатність деяких неіоногенних синтетичних ПАР захищати метал від корозії у кислому хлоридному розчині навіть за низьких концентрацій. Їх інгібувальний ефект збільшується зі зростанням вмісту в робочому розчині і досягає максимуму за критичної кількості міцелуотворів (ККМ) [12]. При цьому їхня адсорбційна здатність прямо пропорційно залежить від розмірів їх молекул. Механізм інгібуння корозії металу синтетичними ПАР тристадійний [12]: спочатку відбувається одиничний акт – адсорбція

молекули на металі; далі утворюються напівміцели; формується багатшарова органічна захисна плівка на металі, яка ефективно ізолює його від агресивного середовища. Швидкість адсорбції цих сполук зазвичай висока і тому метал надійно екранується від агресивного середовища [13]. Опираючись на ці міркування, імовірний механізм захисної дії від корозії СКР та РБК сплаву Д16Т у дистильованій воді можна описати схемою, поданою на рис. 2. Адсорбцію молекул ПАР на поверхні металу описує рівняння [14]



де n – кількість молекул води, вивільнених з поверхні металу внаслідок адсорбції біоПАР.

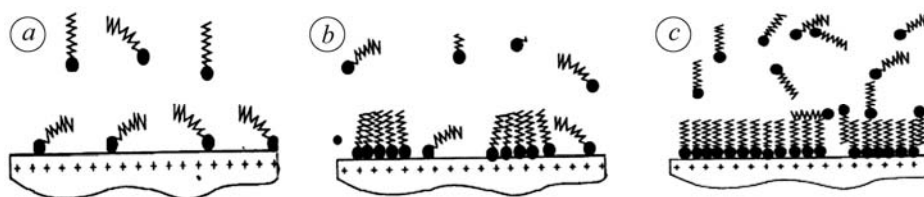


Рис. 2. Адсорбція молекул біоПАР на поверхні металу (а); утворення напівміцел (b) та формування кількох шарів за високої концентрації речовини в корозивному розчині (с).

Fig. 2. Adsorption of molecules of the biosurfactants adsorption process on the metal surface (a); formation of semimicelles (b) and formation of multy layers at high concentrations of surface active substances in corrosion solution (c).

Рис. 3. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після 3 h витримки в 0,1%-му водному розчині NaCl з різною концентрацією 0,5%-го РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,25 g/l; 3 – 0,5; 4 – 2; 5 – 4 g/l.

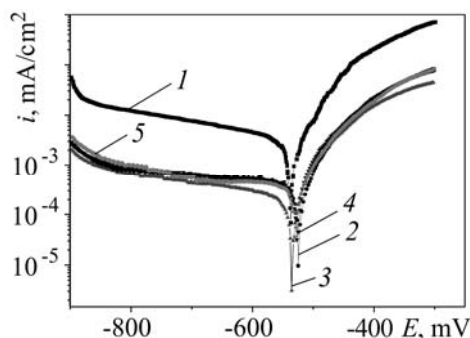


Fig. 3. Polarization curves of D16T aluminum alloy after 3 h exposure in 0.1% NaCl water solution at different concentrations of 0.5% rhamnolipid biocomplex: 1 – uninhibited solution; 2 – 0.25 g/l; 3 – 0.5; 4 – 2; 5 – 4 g/l.

Слід зауважити, що у водному розчині натрію хлориду характер інгібування корозії сплаву РБК дещо змінюється (рис. 3). Після 3 h витримки вираженіший катодний контроль корозії. Слабшає вплив зміни його концентрації у хлоридовмісному розчині на швидкість протікання анодної та катодної реакцій. Струми корозії металу в 0,1%-му розчині NaCl з додаванням РБК навіть дещо менші, ніж у дистильованій воді (табл. 2). У праці [15] роблять висновок, що аніонні ПАР можуть бути ефективними інгібіторами локальної корозії сплаву АА 2139 у хлоридовмісному середовищі, зауважуючи, що хлорид-іони полегшують гідратацію оксидної плівки на алюмінієвому сплаві. При цьому її захисні властивості погіршуються. Водночас, керуючись результатами електронно-зондового мікроаналізу, вказують, що присутня у розчині аніонна ПАР може усувати хлорид-іони з поверхні оксиду алюмінію. Тому можна припустити (рис. 3 та табл. 2), що дослі-

дживані біоПАР також можуть діяти за подібним механізмом і бути ефективними в інгібуванні корозії алюмінієвих сплавів у хлоридовмісних середовищах.

Таблиця 2. Потенціали та струми корозії сплаву Д16Т після 3 h витримки у 0,1%-му розчині NaCl з різною концентрацією РБК

Характеристика	Концентрація РБК, g/l				
	–	0,25	0,5	2,0	4,0
E_{corr} , mV	580	550	575	570	570
$i_{corr} \times 10^{-4}$, mA/cm ²	14	2,4	1	3	2

ВИСНОВКИ

Поверхнево-активні продукти біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp PS-17 здатні інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у дистильованій воді та 0,1%-му розчині натрію хлориду за відносно невеликих концентрацій. Ефективність інгібування зростає зі збільшенням їх вмісту у корозивному середовищі. За досягнення ККМ з подальшим ростом концентрації біоПАР захисний протикорозійний ефект не підвищується. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з утворенням бар'єрної плівки. Досліджувані біоПАР достатньо ефективні в інгібуванні корозії алюмінієвих сплавів в хлоридовмісних середовищах.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что биогенные поверхностно-активные вещества (биоПАВ) – продукты биосинтеза бактериального штамма *Pseudomonas* sp. PS-17 (супернатант культуральной жидкости и рhamnолипидный биокомплекс) – при относительно небольших концентрациях являются эффективными ингибиторами коррозии алюминиевого сплава Д16Т в дистиллированной воде и 0,1% растворе натрия хлорида. Их эффективность увеличивается с ростом концентрации. При достижении ККМ с увеличением содержания биоПАВ в коррозионной среде защитный противокоррозионный эффект не повышается. Механизм ингибирования коррозии заключается в адсорбции молекул этих ПАВ на поверхности алюминиевого сплава с образованием барьерной пленки. Исследуемые биоПАВ эффективно ингибируют коррозию гетерогенного алюминиевого сплава в хлоридсодержащей среде.

SUMMARY. It was established that biogenic surface-active substances (biosurfactants) – products of biosynthesis of the *Pseudomonas* sp. PS-17 strain (cultural liquid supernatant and rhamnolipid biocomplex) – in relatively small concentrations are effective inhibitors of Д16Т aluminum alloy corrosion in distilled water and 0.1% sodium chloride solution. The effectiveness of corrosion inhibition rises with the increase of their concentration. Upon reaching the critical micelle concentration further increase of surfactant content in the corrosion solution does not affect its anticorrosion effect. The mechanism of corrosion inhibition consists in the adsorption of molecules of biosurfactants on the surface of aluminum alloy and barrier film formation. Both biosurfactants effectively inhibit corrosion of aluminum alloy in chloride containing environment.

1. Raval D. A. and Mannari V. M. Imidasoline derivatives as corrosion inhibitors // Res. and Ind. – 1994. – № 2. – С. 94–95.
2. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов: Справ. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
3. Assessment of toxicity of biosurfactants produced by *Pseudomonas* PS-17 / B. Kolwzan, J. Biazik, A. Czarny et al. // Ekotoksykologia w ochronie srodowiska. – 2008. – № 884. – S. 191–196.
4. Mulligan C. N. Environmental applications for biosurfactants // Environmental Pollution. – 2005. – 133 (2). – P. 183–198.

5. *Freire*. Chapter 2. Biosurfactants: Production and Applications / R. S. Reis, G. J. Pacheco, A. G. Pereira, and D.M.G. // *Biodegradation – Life of Science* / Ed. by R. Chamy and F. Rosenkranz. – Rijeka. – 2013. – P. 31–61.
6. *Карпенко Е. В., Шульга А. Н., Туровский А. А.* Поверхностно-активные соединения, культуры *Pseudomonas* sp. PS-27 // *Мікробіологічний журн.* – 1996. – **58**, № 5. – С. 18–24.
7. *Патент України № 71792 А. МПК С12 N 1/02, С12 R 1/38.* Поверхнево-активний біопрепарат / О. В. Карпенко, Н. В. Мартинюк, О. М. Шульга та ін. – Опубл. 15.12.2004; Бюл. № 12.
8. *Квантово-хімічна модель поверхнево-активного комплексу штаму PS-17* / В. І. Похмурський, Р. Е. Пристанський, О. М. Шульга, О. В. Карпенко // *Доп. НАН України. Сер. Б.* – 1997. – № 9. – С. 151–154.
9. *Коллоидно-хімічні характеристики продуктів біосинтезу штаму Pseudomonas* sp. PS-17 / О. В. Карпенко, В. А. Волошинец, И. В. Семенюк, А. П. Грабаровская // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2012. – № 2. – С. 34–39.
10. *Elewady G. Y., El-Said I. A., and Fouda A. S.* Anion Surfactants as Corrosion Inhibitors for Aluminum Dissolution in HCl Solutions // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – **3**. – P. 177–190.
11. *Protective effects of some anionic surfactants on an Ag-containing aluminium alloy (AA2139). Comparison with the action on a Li-containing aluminium alloy (AA2198)* / J. Frignani, A. Balbo, V. Grassi, F. Zucchi // *Int. J. Corr. Scale Inhib.* – 2013. – **2**, № 2. – P. 138–149.
12. *Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields* / M. Migaheda, M. Abd-El-Raoufa, A. Al-Sabagha, H. Abd-El-Bary // *Electrochimica Acta.* – 2005. – **50**. – P. 4683–4689.
13. *A corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association* / Y. Gonzalez, M. Lafont, N. Pebere et al. // *Corr. Sci.* – 1995. – **37**, № 11. – P. 1823–1837.
14. *Anti-corrosion Ability of Surfactants* / M. Malik, M. Hashim, F. Nabi et al. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – **6**. – P. 1927–1948.
15. *Surface-active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA6351* / C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani, F. Zucchi // *Corr. Sci.* – 1991. – **32**, № 7. – P. 693–705.

Одержано 19.07.2013