

UTILIZAREA MEDICAMENTELOR NECONFORME CA INHIBITORI ÎN PROCESE ELECTROCHIMICE

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

autor ing. Delia-Andrada Duca

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin

luna februarie, anul 2023

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul stagiului doctoral efectuat în Laboratorul de Electrochimie, Coroziune și Tehnologii Electrochimice, Departamentul de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Universității Politehnică Timișoara.

Tema de cercetare propusă urmărește *valorificarea substanțelor active din medicamentele neconforme* (expirate, contrafăcute, necorespunzătoare calitativ) ca aditivi în băile galvanice de depunere a cuprului și nichelului, respectiv ca inhibitori de coroziune pentru oțel, cupru și nichel în mediu acid. Datorită cantităților mari de medicamente expirate existente în prezent [1,2], precum și a tehnicilor actuale de neutralizare a acestora, care sunt poluante [3-6], se manifestă un interes crescut pentru reciclarea și/sau reutilizarea lor în alte procese.

În momentul actual, cea mai mare cantitate de medicamente neconforme se elimină prin incinerare, poluând atmosfera. O altă parte dintre acestea, care nu sunt trimise spre centrele de incinerare și care sunt depozitate, uneori necorespunzător, se acumulează în apele uzate sau în sol [1-6] și acestea având un impact negativ asupra mediului.

Luând în considerare faptul că majoritatea substanțelor active din medicamente sunt mai scumpe decât cei mai frecvenți aditivi utilizați în practica industrială, ne-am concentrat atenția pe medicamentele expirate. Utilizarea substanțelor active din medicamentele expirate are două beneficii majore: limitarea poluării mediului cu compuși farmaceutici activi și reducerea costurilor de eliminare a deșeurilor medicale. Pe de-o parte, eliminarea în mediu ambiant chiar a unor cantități reduse de medicamente reprezintă un risc major atât pentru oameni, cât și pentru ecosistemele acvatice și terestre [7,8]. Pe de altă parte, neutralizarea medicamentelor expirate se face în general prin incinerare. Prin urmare, reprezintă un pericol pentru eliminarea în atmosferă a unor compuși volatili de N, S, P, halogeni, cu toxicitate ridicată.

Obiectivul general al tezei este studiul posibilităților de reciclare a unor medicamente neconforme ca agenți de nivelare în procesele electrochimice de depunere a metalelor cupru și nichel, respectiv ca inhibitori de coroziune pentru oțel, cupru și nichel, în scopul valorificării acestora după expirare și reducerii costurilor de neutralizare, precum și diminuării noxelor poluante produse în urma incinerării lor. În vederea îndeplinirii obiectivului general, ne-am propus următoarele **obiectivele specifice**:

- Studiul posibilităților de utilizare a substanțelor active din medicamentele expirate ca aditivi cu rol de nivelare în băile galvanice acide de depunere a cuprului și nichelului;
- Studiul posibilităților de utilizare a medicamentelor expirate ca inhibitori ai proceselor de coroziune pentru diferite metale în anumite medii agresive (oțel carbon, cupru și nichel în soluții acide);
- Studii de modelare moleculară referitoare la corelațiile dintre structura compușilor organici existenți sub formă de substanțe active în medicamentele expirate și posibilitatea

utilizării acestora ca inhibitori în diferite medii;

- Identificarea mecanismelor de acțiune a acestor compuși în procesele de electrodepunere;
- Explicitarea mecanismului de acțiune a substanțelor active din medicamentele neconforme studiate asupra inhibării procesului de coroziune;
- Studiul comportării electrochimice și a stabilității diferitelor medicamente utilizate în teză, într-un domeniu larg de potențial, în diferite medii electrolitice acide;
- Elucidarea mecanismelor proceselor de adsorbție a medicamentelor expirate pe suprafața suportului metalic activ, din galvanizare sau coroziune, cu ajutorul izotermelor de adsorbție;
- Demonstrarea capacității de nivelare a medicamentelor expirate în băile galvanice de depunere a nichelului și cuprului, precum și a eficienței de inhibare a coroziunii metalelor în soluții acide.

Au fost efectuate determinări experimentale în **două direcții de reutilizare a medicamentelor expirate**. Prima direcție de cercetare abordată este folosirea substanțelor active din medicamentele expirate ca **aditivi** (agenți de nivelare) în procesele de **electrodepunere a cuprului și nichelului**, iar cea de-a doua constă în utilizarea acestora ca **inhibitori pentru procesele de coroziune** a oțelului carbon, cuprului și nichelului.

Ideea temei de cercetare abordate a pornit de **la similitudinea elementelor structurale** existente în moleculele **inhibitorilor clasici**, comerciali, utilizați în momentul actual și a unor **substanțe active prezente în medicamente**. S-a urmărit ca în moleculele substanțelor active utilizate să existe structuri care pot realiza interacțiuni de natură fizică sau chimică cu atomii de metal: inele aromatice, electroni π din legături multiple, heteroatomi de O, S sau N, care conțin perechi de electroni neparticipanți.

Teoria care stă la baza determinărilor experimentale efectuate, mecanismele de acțiune ale inhibitorilor și un studiu de literatură referitor la utilizarea compușilor activi proveniți din medicamente ca inhibitori sunt prezentate în **capitolele 1-3**.

Scopurile ramurii industriale bazate pe electrodepunere sunt variate, de la obținerea unor obiecte cu calitate estetică-comercială ridicate [9], până la creșterea rezistenței la coroziune a substratului metalic prin acoperire cu un strat subțire dintr-un metal mai nobil [10].

Calitatea stratului metalic obținut prin galvanizare este determinată în mare parte de structura cristalină a depozitului. Parametrii care definesc structura unui strat metalic sunt mărimea și orientarea cristalitelor, care sunt porțiuni dintr-o substanță cristalină în care particulele formează o structură ordonată.

Viteza de creștere a cristalelor poate fi controlată fie de transferul de sarcină desfășurat pe suprafața suportului catodic, fie de difuzia cationilor metalici înspre electrod. Modul de control al acestui parametru are o influență considerabilă asupra morfologiei și structurii macroscopice a depozitelor: în controlul difuziv se obțin depozite metalice grosiere, având frecvent ca efect nefavorabil apariția dendritelor pe suprafața catodului, în timp ce în controlul de activare, depozitele se prezintă optim calitativ, având forma unor straturi plane, uniform consolidate [11].

Obținerea unor depuneri metalice compacte, netede și aderente necesită îndeplinirea următoarelor condiții: densitate de germeni de cristalizare relativ mare, etapă de transfer de sarcină cu un suprapotențial moderat, valori mari ale suprapotențialului de cristalizare. Conform teoriei existente în literatura de specialitate, adsorbția mai rapidă a aditivului pe proeminențe provoacă o inhibare locală accentuată a electrocristalizării [12,13].

Micșorarea granulației straturilor de metal depuse catodic este o caracteristică a utilizării în băile galvanice a aditivilor cu rol de nivelare și/sau de luciu. Dimensiunile granulelor metalice sunt dependente de factorii care descriu etapa de electrocristalizare: nucleația – formarea unui anumit număr de centri de cristalizare și creșterea acestora. Obținerea unor

straturi catodice microcristaline caracterizate morfologic de o granulație fină este dependentă de o densitate mare a centrilor de nucleație și implicit, de toți factorii care conduc la formarea acestui număr mare de centri de nucleație, precum: suprapotențialul, densitatea curentului catodic, impuritățile din electrolit și aditivii adsorbiți pe suprafața activă a catodului [12,13].

În timpul procesului de depunere catodică a metalelor, aditivii din băile de galvanizare, substanțele cu rol de luciu și/sau nivelare își diminuează concentrația din electrolit datorită faptului că se consumă prin încorporare în depozitul metalic format pe suprafața suportului metalic catodic - proces de adsorbție sau printr-o reacție electrochimică pe care o suferă la electrozi [14,15].

Efectul inhibitor al aditivilor manifestat prin acțiunea de blocare parțială a site-urilor active de pe suprafața catodului metalic de către moleculele de compuși adăugați în electrolit are ca efect necesitatea unui surplus energetic pentru formarea depozitului, cu consecința scăderii valorii curentului de electroliză, la un potențial constant sau de creștere a suprapotențialului la curent constant. Mărirea polarizării catodice este mai pronunțată decât efectul datorat scăderii randamentului faradic, cauzată de reducerea catodică a aditivilor sau de inhibarea mai pronunțată a descărcării și depunerii metalului util decât a reacției catodice concurente - degajarea hidrogenului, efecte observate pe curbele de polarizare [16].

Efectul aditivilor asupra procesului global de depunere catodică a metalelor se manifestă preponderent datorită adsorbției pe suprafața activă a catodului a moleculelor acestora sau a compușilor rezultați în procesele de reducere parțială. Legăturile formate între acești compuși și suportul metalic sunt puternice (chemosorbție), realizate între electronii π ai grupări nesaturate existente în moleculele de aditivi și catod. Totuși, la nivelul electrodului adsorbția aditivilor este concuroasă de adsorbția altor specii existente în spațiul adiacent catodului: molecule de apă, cationi etc., iar suprafața suportului pe care de se desfășoară aceste procese este una dinamică ca urmare a evoluției desfășurării continue a etapei de electrocristalizare [17].

În cazul unui proces de transfer de sarcină simplu, monoelectronic, se vor modifica atât energia liberă de activare a etapelor elementare specifice acestui proces, cât și parametrii cinetici, densitatea de curent de schimb i_0 și coeficientul de transfer în sens catodic ($1-\alpha$). Dacă procesul catodic este unul mai complex, presupunând un transfer de sarcină în mai multe etape succesive, aditivii utilizați pot avea și un rol complementar celui primordial, de blocare parțială a unor zone din suprafața activă a suportului sau stratul deja depus, de modificare a parametrilor cinetici ai celorlalte etape componente ale reacției catodice [18].

Se poate afirma că moleculele de aditiv din băile de galvanizare pot influența oricare dintre etapele componente ale procesului catodic global de depunere a metalului util: transportul cationilor metalici spre electrod, transferul de sarcină sau reacția de electrocristalizare.

Aditivii din băile galvanice pot fi transportați la interfața catodului prin electrosorbție, teorie justificată prin faptul că în electrolit concentrația acestor substanțe este mult mai mică decât concentrația ionilor metalici. Pentru definirea mecanismului prin care acești compuși cu proprietățile tensioactive favorizează electrosorbția, deși studiile experimentale nu indică o relație de dependență directă între capacitatea de nivelare și gradul de luciu al depozitului metalic depus și proprietățile tensioactive ale adaosurilor, sunt necesare implicarea în această relație și a altor proprietăți [9].

Dacă aditivii sunt compuși organici aromatici, efectele electrosorbitive sunt atribuite interacțiunilor dintre electronii π ai nucleului benzenic și metalul suport, incluzând transferul parțial de sarcină între cele două componente la nivelul dublului strat electrochimic. Acest transfer de sarcină este dependent de energia necesară extragerii electronilor, de potențialul de ionizare și afinitatea față de electronii adsorbantului [9,17].

În cele mai multe cazuri specifice practicii galvanice, două tipuri de electrosorbție, sensibilă la structură și sensibilă la densitatea de curent, fie acționează împreună, fie interferează.

Până în momentul actual, nu există o teorie care să explice în mod unitar toate efectele aditivilor din băile galvanice cu proprietăți de nivelare și luciu, datorită dificultăților care converg din faptul că mecanismul de acțiune al adaosurilor nu este unic, el poate varia în timpul electrodepunerii, depinzând de zona electrodului, momentul procesului, condițiile de lucru și, în mod special, de metalul și electrolitul utilizat.

În ceea ce privește **coroziunea metalelor**, pagubele provocate de coroziune sunt imense. Conform estimărilor făcute de NACE International (National Association of Corrosion Engineers), cea mai înaltă autoritate în domeniu, costul global al coroziunii metalelor și aliajelor este estimat la 2.500 miliarde de dolari/an, ceea ce reprezintă 3,4% din produsul brut al omenirii, în condițiile în care se aplică măsuri de protecție împotriva acestui fenomen [18].

În principiu, coroziunea metalelor și aliajelor în medii apoase se desfășoară după un **mecanism electrochimic** constituit din **două procese de electrod** care se desfășoară în paralel: **procesul anodic de ionizare a metalului** și un **proces catodic în care se consumă excesul de electroni rezultați** în urma trecerii metalului în soluție sub formă de ioni.

Susceptibilitatea la coroziune a metalelor depinde în mare măsură de *pH*-ul mediului și de potențialul care se stabilește la interfața metal/soluție. Pentru a delimita domeniile de potențial și *pH* în care un metal sau aliaj este stabil din punct de vedere termodinamic, Marcel Pourbaix a propus utilizarea diagramelor potențial-*pH* (diagrame de stabilitate termodinamică), cunoscute sub numele de diagrame Pourbaix [19].

O altă modalitate de **protecție împotriva coroziunii** se bazează și pe influența asupra cineticii procesului, prin limitarea vitezei cu care se desfășoară procesul anodic și/sau catodic. În acest scop se folosesc **inhibitorii de coroziune**.

O categorie importantă de inhibitori este reprezentată de **compușii organici** care **au abilitatea de a se adsorbi pe suprafața metalului**, blocând astfel difuzia particulelor participante (reactanți și produși de reacție) în procesul de coroziune global. Asemenea compuși sunt cunoscuți sub numele de inhibitori de adsorbție. Compușii organici cei mai eficienți ca inhibitori de coroziune sunt cei care conțin în molecula lor heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanți (N, P, S, O) sau legături multiple C-C [20].

Un loc important este ocupat de compușii organici cu azot: amine primare, secundare, terțiare, diamine și săruri cuaternare de amoniu [21]. O altă clasă de inhibitori heterociclici cu azot este reprezentată de triazine (1,2,3-triazină, 1,2,4-triazina și 1,3,5-triazină), care conțin în molecula lor trei heteroatomi de azot, prin urmare, dispun de trei perechi de electroni neparticipanți disponibili pentru interacțiuni nucleofile. Efectul inhibitor este accentuat dacă atomii de hidrogen din molecula de triazăină sunt înlocuiți cu grupări hidrofobe voluminoase.

Combinățiile heterociclice cu sulf au fost, de asemenea, obiectul a numeroase studii în care a fost revelat efectul inhibitor pentru coroziunea metalelor în soluții apoase. Capacitatea unor asemenea combinații de a se adsorbi la interfața metal/soluție apoasă se datorează în primul rând prezenței celor două perechi de electroni neparticipanți ai atomului de sulf.

Pentru a evita folosirea unor compuși toxici, ca inhibitori de coroziune au fost testați o serie de aminoacizi, precum și derivații lor. Acțiunea acestora se datorează prezenței în molecula lor a grupelor funcționale carboxil și amino [22].

Restricțiile legislative impuse pentru utilizarea substanțelor toxice și periculoase au orientat cercetarea inhibitorilor de coroziune spre substanțe prietenoase cu mediul ambiant. A apărut astfel conceptul de green corrosion inhibitors. În această categorie sunt incluse substanțe, de obicei naturale sau similare cu cele naturale, care îndeplinesc normele referitoare la toxicitate, biodegradabilitate și bioacumulare [23]. Cercetările în acest domeniu, începute cu studiul unor extracte naturale din plante (rădăcini, scoarța tulpinilor, flori, fructe, semințe), au fost încurajate de abundența resurselor naturale. În extractele naturale au fost identificați o serie de compuși cu efect de inhibare a proceselor care au loc pe suprafața metalelor în contact cu o soluție apoasă: polifenoli, alcaloizi, taninuri, flavonoide, acid ascorbic, sorbitol, metionină, acid

maleic, glicozide, cafeină, proteine, amino-aciziteofilină, cumarină și altele [24].

Continuând identificarea unor inhibitori verzi, atenția cercetătorilor a fost focusată asupra substanțelor active din medicamente, având în vedere faptul că marea majoritate a acestora conțin în molecula lor grupări care favorizează procesul de adsorbție la interfața metal/soluție apoasă. Printre primele medicamente studiate din punctul de vedere al proprietăților inhibitoare în procesele de coroziune se numără antibioticele, cum sunt ampicilina, cloxacilina, flucloxacilina și amoxicilina, a căror eficiență inhibitoare a ajuns până la 90% [25].

Motivul principal care a stat la baza demarării studiului **substanțele active din medicamente** a fost faptul că **în moleculele lor există structuri care realizează interacțiuni de natură fizică sau chimică cu atomii de metal**: inele aromatice, electroni π din legături multiple, heteroatomi de O, S sau N, care conțin perechi de electroni neparticipanți [26].

Pe de altă parte, studiul medicamentelor expirate ca inhibitori stimulat de US FDA care a raportat menținerea proprietăților medicamentelor mult timp după perioada de expirare pentru 90% din stocul de rezervă al armatei americane.

Atenția noastră a fost îndreptată înspre utilizarea **substanțelor active din medicamentele expirate**, aceasta fiind o **alternativă accesibilă și ieftină** pentru **înlocuirea inhibitorilor comerciali**.

Prezentarea studiilor experimentale efectuate în scopul găsirii unor alternative de utilizare a medicamentelor după atingerea datei de expirare are ca punct de pornire **capitolul 4**, în care sunt descrise materialele, aparatura și tehnicile experimentale folosite în scopul realizării determinărilor experimentale din această teză și prelucrării rezultatelor obținute.

Capitolul 5 prezintă studii referitoare la posibilitatea de utilizarea a medicamentelor, după depășirea termenului de valabilitate, ca **aditivi în procesele de electrodepunere a cuprului și nichelului din băi acide**. Au fost efectuate determinări experimentale asupra a două antibiotice din grupul cefalosporinelor, **ceftazidimă (CZ)** (substanța activă din medicamentul **Ceftamil**[®]), respectiv **ceftriaxonă (CX)** (substanța activă din **Cefort**[®]) [27-29]. În literatura de specialitate nu există studii referitoare la utilizarea medicamentelor ca aditivi în galvanotehnică.

Determinările au avut ca punct de start studiul comportării electrochimice a celor două substanțe active componente a medicamentelor în soluții de electrolit acide, similare celor utilizate la nivel industrial, fără conținut de ioni metalici.

S-a constatat că în mediu puternic acid (H_2SO_4), CZ nu suferă transformări electrochimice, în timp ce în mediu slab acid (H_3BO_3), la polarizare anodică avansată, se oxidează la diferiți compuși. În ceea ce privește comportarea CX, în mediu puternic acid, pe lângă picurile caracteristice curbei trasate pe electrodul Pt/ H_2SO_4 , la valori mai pozitive de +1,00 V, apare un palier de oxidare asociat cu oxidarea CX la diferiți produși de reacție. În mediu slab acid, nu se disting picuri suplimentare față de cele caracteristice curbei de bază, deci se poate afirma că CX nu suferă transformări de natură electrochimică în intervalul de potențial studiat.

Pe lângă acestea, s-a observat și inhibarea proceselor de electrod (HER și OER) cu creșterea concentrației de CZ și CX adăugate în soluțiile de electrolit.

Se poate afirma că CZ și CX pot fi utilizate în ambele băi, întrucât polarizarea anodică nu depășește aceste valori ale potențialului pentru a oxida compușii organici în timpul galvanizării pieselor metalice.

În continuare, a fost urmărit efectul adaosului organic asupra proceselor studiate în soluții de electrolit cu conținut 5 g L^{-1} ioni metalici, Cu^{2+} în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pentru băile de cuprare, respectiv Ni^{2+} în $30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pentru băile de nichelare. Pentru aceasta, au fost trasate curbe de voltametrie liniară (LV), din care pe baza dreptelor Tafel corespondente s-au calculat parametrii cinetici caracteristici proceselor: densitatea curentului de schimb i_0 și

coeficientul de transfer de sarcină în sens catodic ($1-\alpha$). Cunoscând valorile i_o , a fost determinată energia de activare din diagramele Arrhenius.

Din măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) au fost calculate mărimi precum rezistența de transfer de sarcină R_{ct} și capacitatea stratului dublu C_{dl} , necesare caracterizării proceselor care au loc la interfața metal/soluție de electrolit. Din valorile R_{ct} obținute fără și cu inhibitor, a fost estimat gradul de acoperire a suprafeței θ . Pe baza valorilor gradului de acoperire au fost trasate izotermele de adsorbție Langmuir din care s-a calculat energia liberă de adsorbție Gibbs, care ne oferă informații referitoare la natura interacțiunilor dintre electrod și adaosul organic prezent în soluțiile de electrolit.

Studiile LV au arătat că CZ și CX acționează ca inhibitori asupra proceselor studiate, suprapotențialele caracteristice electrodepunerii cuprului și nichelului fiind deplasate spre valori mai negative, proporțional cu cantitatea de compus organic introdusă în soluția de electrolit. Parametrii cinetici caracteristici proceselor catodice de depunere sunt de asemenea influențați de adaosul de compuși organici prezenți în soluția de electrolit. Conform relației Butler – Volmer, adăugarea CZ și CX produce un fenomen de inhibare, modificând parametrii cinetici ai proceselor în sensul în care densitatea curentului net care traversează interfață este diminuată, adică procesul este inhibat. La temperatura de 25°C, densitatea curentului de schimb scade cu 4 ÷ 5 ordine de mărime, la adăugarea concentrației maxime de inhibitor în cazul depunerii nichelului. Un efect similar, dar nu la fel de accentuat, se observă și în cazul depunerii cuprului. Creșterea temperaturii implică creșterea densității curentului de schimb, deoarece efectul de blocare a siturilor active de pe suprafața electrodului cu inhibitor este contracarat prin creșterea agitației termice, scăzând astfel energia de activare a procesului catodic. De asemenea, valorile energiei de activare aparente, obținute din diagramele Arrhenius, confirmă efectul inhibitor a CZ și CX, E_a crescând odată cu creșterea cantității de inhibitor adăugată în soluția de electrolit.

Datele EIS au oferit informații suplimentare despre mecanismul electrodepunerii cuprului și nichelului. Din forma spectrelor Nyquist se poate afirma că depunerea nichelului este controlată doar de etapa de transfer de sarcină, în timp ce depunerea cuprului prin transfer mixt de sarcină și transport de masă.

Rezultatele modelării proceselor cu EEC au relevat influența puternică a adaosului de compuși organici asupra proceselor studiate. Indiferent de procesul pe care îl discutăm, la aceeași valoare a potențialului, s-a constatat creșterea valorilor rezistenței de transfer de sarcină R_{ct} când se adaugă CZ sau CX în soluția de electrolit și scăderea lor odată cu creșterea polarizării.

Gradul de acoperire a electrodului cu molecule organice adsorbite crește odată cu adăugarea de compuși organici în soluția de electrolit, obținându-se valori mari la concentrația maximă adăugată, până la 0,9 în cazul depunerii nichelului, respectiv 0,5 în cazul depunerii cuprului cu 10^{-3} mol L⁻¹ CZ.

Valorile apropiate de -40 kJ mol⁻¹ ale energiei libere de adsorbție Gibbs sugerează o adsorbție chimică a CZ și CX pe suprafața electrodului metalic.

În continuare, au fost realizate depuneri de cupru și nichel din băi galvanice cu compoziție similară celor utilizate industrial: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 250 g L⁻¹ CuSO₄·5H₂O, pentru electrodepunerea cuprului, respectiv 300 g L⁻¹ NiSO₄·7H₂O + 45 g L⁻¹ NiCl₂·6H₂O + 30 g L⁻¹ H₃BO₃, pentru electrodepunerea nichelului, în care s-au introdus medicamente expirate și s-a comparat morfologia straturilor obținute fără și cu CZ și CX. S-a constatat faptul că și la cantități mici de medicament (10^{-4} mol L⁻¹ substanță activă) adăugate în soluția de electrolit au un efect nivelator asupra straturilor de cupru și nichel electrodepuse, obținându-se straturi fine, compacte și cu granulație mai mică.

În final, rezultatele obținute experimental au fost verificate prin studii de modelare moleculară a moleculelor de CZ și CX în mediu apos. Acestea au confirmat că interacțiunile

inhibitor (CZ și CX)/metal (Cu și Ni) sunt de natură chimică.

Există numeroase studii de literatură referitoare la utilizarea alternativă a medicamentelor ca inhibitori de coroziune. În **capitolul 6** sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în studiul adaosului de medicamente expirate ca inhibitori de coroziune. Au fost efectuate determinări asupra influenței **midazolamului** (MID) (substanța activă din medicamentul **Midazolam Torrex**) asupra **coroziunii cuprului în soluție de acid azotic** (Cap. 6.1), a **paracetamolului** (PCM) (substanța activă din medicamentul **Perfalgan®**) asupra **coroziunii oțelului carbon OL52-3k** (Cap.6.2) și a **ceftriaxonei** (CX) (substanța activă din medicamentul **Cefort®**) asupra **coroziunii nichelului** în soluții de **acid sulfuric** și **acid clorhidric** (Cap. 6.3) [30-32].

În urma rezultatelor experimentale obținute, medicamentul Midazolam Torrex s-a dovedit a fi un inhibitor eficient pentru coroziunea cuprului în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, atingând eficiența inhibitoare maximă de 92,9% (metodele gravimetrică și a polarizării potențiodinamice) pentru o concentrație de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ MID.

Rezultatele obținute din curbele de polarizare potențiodinamică au arătat că MID este un inhibitor de tip mixt, acționând preferențial asupra procesului catodic.

Mecanismul inhibitor determinat din calculul termodinamic a fost chemosorbția, urmând modelul izotermei de adsorbție Langmuir.

Măsurătorile EIS au arătat că la adăugarea MID în soluțiile corozive de testare, rezistența la coroziune a cuprului s-a îmbunătățit considerabil, așa cum este indicat de rezistența crescută la transferul de sarcină și difuzie. Un alt aspect evidențiat de măsurătorile EIS este scăderea capacității dublu strat, efect datorat adsorbției moleculelor de MID pe suprafața electrodului de cupru prin înlocuirea moleculelor de apă adsorbite anterior, care are ca efect îndepărtarea planului Helmholtz intern de suprafața metalului.

Analiza suprafeței prin microscopie electronică de baleiaj indică faptul că proprietățile inhibitoare depind de concentrația inhibitorului, indicând un grad ridicat de protecție la concentrația maximă de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ MID.

Parametrii chimici cuantici evaluați indică în mod evident o tendință mare a MID de a transfera electroni către orbitalii d vacanți ai cuprului, formând legături chimice, ceea ce explică apariția unei pelicule cu proprietăți inhibitoare și rol protector pentru cuprul metalic în mediul agresiv utilizat.

Moleculele de MID se adsorb pe suprafața cuprului prin transferul de electroni ai MID la orbitalii vacanți d, cu energie scăzută, ai cuprului. Formarea unor astfel de legături complexe donor-acceptor între electronii liberi ai inhibitorului și orbitalii d vacanți ai metalului este responsabilă pentru încetinirea sau stoparea procesului de coroziune.

Studiile referitoare la posibilitatea de utilizare a PCM, ca inhibitor pentru procesul de coroziune a oțelului carbon OL52-3k în medii de acid sulfuric și acid clorhidric au avut ca punct de pornire comportarea electrochimică a PCM în soluțiile corozive studiate.

S-a constatat că în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, PCM se oxidează electrochimic cvasireversibil în două etape. În soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, acest compus este stabil pe întreg intervalul de potențial studiat. PCM și produșii de oxidare ai acestuia au un efect inhibitor asupra procesele de electrod, datorită moleculelor organice care se adsorb pe suprafața electrodului.

Concentrația de PCM adăugată în mediile acide influențează semnificativ viteza de coroziune a probelor de OL52-3k, respectiv eficiența inhibitoare. Parametrii calculați prin metoda polarizării potențiodinamice, confirmați de rezultatele obținute prin EIS, susțin scăderea vitezei de coroziune și creșterea eficienței inhibitoare cu creșterea concentrației de PCM adăugată în soluțiile de electrolit, obținându-se eficiența inhibitoare maximă, la adaosul de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PCM, de 96% în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și 85% în soluție 1 mol L^{-1} în HCl.

Parametrii termodinamici pentru adsorbția PCM pe electrod de OL52-3k în soluții 0,5

mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, obținuți pe baza modelului izotermei Langmuir sugerează o interacțiune chimică între metal și moleculele de inhibitor.

Datele cronoamperometrice au confirmat mecanismul de reacție, valorile densității de curent scăzând cu creșterea concentrației de PCM adăugată în soluția de electrolit, datorită blocării siturilor de coroziune de pe suprafața electrodului cu molecule organice adsorbite și formării unei bariere protectoare, urmând modelul rezultatelor obținute prin metoda polarizării potențiodinamice și EIS.

Studiile de modelarea moleculară a PCM în mediu apos au confirmat faptul că legăturile care se formează la interfața PCM/metal sunt de natură chimică.

În continuare a fost investigată posibilitatea utilizării CX ca inhibitor pentru procesul de coroziune a nichelului în medii corozive acide (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl).

În determinările experimentale au fost utilizate diferite concentrații de CX, între 10⁻⁶ și 10⁻³ mol L⁻¹, pentru a determina comportarea electrochimică a CX în soluțiile de testare. S-a constatat că în mediu de acid sulfuric, în intervalul de potențial +1,35 ÷ +1,65 V, CX se oxidează la diferiți produși de reacție. În mediu de acid clorhidric, CX este stabilă pe întreg potențialul studiat.

Valorile eficienței inhibitoare, estimate prin metoda gravimetrică, metoda polarizării potențiodinamice și spectroscopie de impedanță electrochimică, au fost comparabile, atingând valoarea maximă de 78% la adaosul de 10⁻⁴ mol L⁻¹ CX în acid sulfuric, respectiv 73,9% la adaosul de 10⁻⁵ mol L⁻¹ CX în acid clorhidric. O concentrație mai mare de medicament expirat adăugată favorizează reacția de complexare a nichelului cu CX și astfel creșterea vitezei de coroziune, fapt remarcat mai ales la concentrația maximă utilizată, 10⁻³ mol L⁻¹.

Scăderea vitezei de coroziune a nichelului în prezența CX și/sau o produșilor de oxidare a acestuia poate fi atribuită adsorbției compusului organic pe suprafața metalului, blocând siturile active produse de coroziune de pe suprafața metalului.

Analiza morfologiei suprafeței probelor corodate în absența și prezența diferitelor concentrații de CX utilizate confirmă rezultatele obținute.

Elementele de originalitate ale tezei de doctorat se referă la următoarele aspecte:

- utilizarea medicamentelor expirate ca agenți de nivelare în băile galvanice acide de cuprare și nichelare;

- utilizarea unor noi medicamente expirate ca inhibitori de coroziune pentru cupru în acid azotic și oțel carbon și nichel în acid sulfuric și acid clorhidric;

- stabilirea unor corelații între proprietățile moleculare ale substanțelor active din medicamente și capacitatea inhibitoare a acestora în procesele de depunere catodică a metalelor și a celor anodice de ionizare.

Parte din rezultatele experimentale obținute pe parcursul studiilor doctorale au fost diseminate prin publicarea a 21 lucrări științifice, dintre care 6 indexate ISI (**FIC: 14,21**), 4 ISI Proceeding, și 11 BDI și prin participarea la multiple conferințe internaționale și naționale. Dintre acestea, în domeniul tezei de doctorat au fost diseminate 4 lucrări științifice indexate ISI (**FIC: 8,92**), una ISI Proceedings, 4 BDI și 9 lucrări prezentate la conferințe internaționale și naționale.

Bibliografie selectivă

- [1] K.I. Iserson, Should We Use Expired Drugs When Necessary?, *The Journal of Emergency Medicine*, 60 5 (2021) 669-673.
- [2] A.V. Law, P. Sakharkar, A. Zargarzadeh, B.W. Bilvick Tai, K. Hess, M. Hata, R. Mireless, C. Ha, T.J. Park, Taking stock of medication wastage: Unused medications in US households, *Research in Social and Administrative Pharmacy*, 11 (2015) 571-578.
- [3] M.A. Kozak, J.R. Melton, S.A. Gernant, M.E. Snyder, A needs assessment of unused and expired medication disposal practices: A study from the Medication Safety Research Network of Indiana, *Research in Social and Administrative Pharmacy*, 12 (2) (2015) 336-340.
- [4] S. Nepal, A. Giri, R. Bhandari, S. Chand, S. Nepal, S. Aryal, P. Khanal, J. B. Moktan, C.S. Shastry, Poor and Unsatisfactory Disposal of Expired and Unused Pharmaceuticals: A Global Issue, *Current Drug Safety*, 15(3) (2020) 167-172.
- [5] A.Y.C. Tong, B.M. Peake, R. Braund, Disposal practices for unused medications around the world, *Environment International*, 37 (2011) 292-298.
- [6] I.S. Ruhoy, C.G. Daughton, Beyond the medicine cabinet: an analysis of where and why medications accumulate, *Environment International*, 34(8) (2008) 1157-1169.
- [7] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment--part I, *Chemosphere*, 75 (4) (2009) 417-434.
- [8] F. Comeau, C. Surette, G.L. Brunb, R. Losierb, The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada, *Science of the Total Environment*, 396 (2-3) (2008) 132-146.
- [9] E.Grünwald, L.M. Mureșan, G. Vermeșan, H. Vermeșan, A. Culic, *Tratat de galvanotehnică*, Editura Casa Cărții de Știință, (2005) Cluj-Napoca.
- [10] U.P. Nayak, J. Webel, V. Pesnel, F. Mücklich, M.A. Guitar. Development of a Protective Coating for Evaluating the Sub-surface Microstructure of a Worn Material, *Tribology Letters*, 69 (2021) 165.
- [11] P. Panjan, A. Drnovšek, N. Mahne, M. Čekada, M. Panjan, Surface Topography of PVD Hard Coatings, *Coatings* 11 (2021) 1387.
- [12] L. Feng, Y-Y. Ren, Y-H. Zhang, S. Wang, L. Li, Direct Correlations among the Grain Size, Texture, and Indentation Behavior of Nanocrystalline Nickel Coatings, *Metals*, 9 (2019) 188.
- [13] T.F. Kuech, *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Elsevier, (2015) North-Holland.
- [14] B.O. Okonkwo, C. Jeong, C. Jang, Advances on Cr and Ni Electrodeposition for Industrial Applications-A Review, *Coatings*, 12 (2022) 1555.
- [15] L. Yuan, J. Chen, J. Zhang, L. Sun, Effect of Thiourea Containing Composite Additives on Nickel Electrodeposition in Ammoniacal Solution, *Crystals*, 12 (2022) 43.
- [16] A. Brant, M. Sundaram, Molecular dynamics study of direct localized overpotential deposition for nanoscale electrochemical additive manufacturing process, *Precision Engineering*, 56 (2019) 412-421.
- [17] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, Nickel Electro- crystallization: Influence of Unsaturated Organic Additives on the Mechanism of Oriented Crystal Growth, *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 74(2) (1996) 55-58.
- [18] AMPP, <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf> accesat 29.01.2022
- [19] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), (1974) Houston, Texas, USA, 312.
- [20] L.T. Popoola, Organic green corrosion inhibitors, *Corrosion Reviews*, (2019) 37(2) 71-102.
- [21] A. Lupu, M. Constantinescu, I. Drimuș, *Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor*,

Editura Tehnică, (1982) București, 61-62, 79, 89.

[22] L. Hamad, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche, The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review, *Egyptian Journal of Petroleum*, 27 (2018) 1157-1165.

[23] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors - Theory and Practice*, Wiley, (2011) Hoboken, New Jersey, 257.

[24] N. Chaubey, Savita, A. Qurashi, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review, *Journal of Molecular Liquids*, 321 (2021) 114385.

[25] M. Abdallah, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1981-1996.

[26] N. Vaszilcsin, **D.A. Duca**, A. Flueraș, M.L. Dan, Expired Drugs as Inhibitors in Electrochemical Processes – a mini-review, *Studia Chimica*, 64(3) (2019) 17-32.

[27] **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Recycling of Expired Cefamandole Drug as Additive in the Copper and Nickel Electrodeposition from Acid Baths, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(18), (2021) 9476.

[28] **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Reuse of Expired Cefotaxime Drug in Nickel Electrodeposition from Watts Bath, *Chemistry Journal of Moldova*, 12(1) (2017) 87-94.

[29] **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Reuse of Expired Cefotaxime Drug in Copper Electrodeposition from Acid Baths, *Analele Universității din Oradea*, 27 (2016) 229-236.

[30] A. Kellenberger, **D. Duca**, M.L. Dan, M. Medeleanu, Recycling Unused Midazolam Drug as Efficient Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Solution, *Materials*, 15 (2022) 2918.

[31] **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Expired Domestic Drug - Paracetamol - as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Media, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 416 (2018) 012043.

[32] **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Ceftriaxone as Corrosion Inhibitor for Nickel in Acid Solutions, *Advanced Engineering Forum*, 27 (2018) 74-82.