

UTILIZAREA MEDICAMENTELOR NECONFORME CA INHIBITORI ÎN PROCESE ELECTROCHIMICE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul Inginerie Chimică
de către

Ing. Delia-Andrada Duca

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Petru Ilea
prof.univ.dr.ing. Dănuț Ionel Văireanu
conf.univ.dr.ing. Andrea Kellenberger

Ziua susținerii tezei: 17.02.2023

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2013

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității de doctorat în cadrul Laboratorului de Electrochimie, Coroziune și Tehnologii Electrochimice, Departamentul de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Universității Politehnica Timișoara.

Tema de cercetare propusă a prezentei teze urmărește valorificarea substanțelor active din medicamentele neconforme ca inhibitori în procese electrochimice. Pentru sprijinul acordat în realizarea acesteia, mulțumiri deosebite i se cuvin conducătorului de doctorat care mi-a fost totodată și mentor, prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, pentru suportul, sprijinul și îndrumarea oferite pe parcursul anilor de pregătire profesională.

Îmi exprim recunoștința față de președintele și membrii comisiei de doctorat: prof.univ.dr.ing. Peter Francisc, prof.univ.dr.ing. Dănuț-Ionel Văireanu, prof.univ.dr.ing. Petru Ilea pentru sugestiile constructive oferite și pentru că au răspuns solicitării de a participa la susținerea publică a tezei de doctorat și conf.univ.dr.ing. Andrea Kellenberger pentru colaborare și sprijinul oferit în realizarea și interpretarea rezultatelor experimentale.

Doresc să mulțumesc cadrelor didactice din comisia de îndrumare: prof.univ.dr.ing. Rodica Pode și prof.univ.dr.ing. Adina Negrea, pentru înțelegere, discuțiile productive și sfaturile oferite și ș.l.univ.dr.ing. Mircea-Laurențiu Dan pentru că a avut încredere în mine și mi-a oferit sprijin în momentele cele mai dificile.

Mulțumesc cadrelor didactice din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, îndeosebi celor din Departamentul de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului, care au contribuit la formarea mea profesională și personală.

Se cuvin mulțumiri și colegilor din Departamentul Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Organici și Naturali și din Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile pentru ajutorul oferit în efectuarea unor analize experimentale.

Mulțumesc tuturor colegilor și prietenilor pentru că m-au sprijinit și încurajat în toate momentele.

Mulțumiri deosebite se cuvin familiei care mi-a oferit libertate, mi-a respectat deciziile și m-a susținut necondiționat.

Nu în ultimul rând, mulțumesc tuturor celor care nu au fost nominalizați dar au contribuit la formarea mea profesională și personală.

Timișoara, februarie 2023

Delia-Andrada Duca

Duca, Delia-Andrada

Utilizarea medicamentelor neconforme ca inhibitori în procese electrochimice

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2023, 168 pagini, 66 figuri, 37 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: medicamente expirate, electrodepunere, coroziune, agenți de nivelare, inhibitori de coroziune, reciclare medicamente

Rezumat,

Teza de doctorat prezintă studii efectuate în direcția valorificării substanțelor active din medicamentele neconforme ca inhibitori în procese electrochimice.

Au fost efectuate determinări experimentale în două direcții de reutilizare a substanțelor active provenite din medicamente expirate, ca aditivi (agenți de nivelare) în procesele de electrodepunere a cuprului și nichelului și ca inhibitori pentru procesele de coroziune a oțelului carbon, cuprului și nichelului în medii acide.

S-a constatat că adaosul de ceftazidimă și ceftriaxonă are un efect nivelator asupra proceselor de depunere studiate, acționând ca un inhibitor prin adsorbție chimică la interfață.

Studiile de coroziune au evidențiat midazolamul, paracetamolul și ceftriaxona ca inhibitori eficienți pentru procesele studiate.

CUPRINS

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME.....	9
LISTĂ DE TABELE	11
LISTĂ DE FIGURI	13
INTRODUCERE.....	17
1. DEPUNEREA CATODICĂ A METALELOR	19
1.1. Electrocrystalizarea	20
1.2. Influența aditivilor asupra procesului de electrodepunere	23
1.2.1. Agenți de nivelare și de luciu	23
1.2.2. Specificitatea aditivilor	24
1.2.3. Clasificarea aditivilor din băile galvanice	25
1.2.4. Efectele aditivilor asupra procesului de electrodepunere a metalelor.....	26
1.2.4.1. Efecte morfologice.....	26
1.2.4.2. Efectul asupra texturii depunerii galvanice.....	27
1.2.4.3. Încorporarea aditivilor în depozitul metalic.....	27
1.2.4.4. Efecte electrochimice	28
1.2.5. Tipuri de mecanisme de acțiune ale aditivilor.....	31
1.2.5.1. Mecanisme controlate prin difuzie.....	31
1.2.5.2. Mecanisme nedifuzive	32
1.2.5.3. Mecanisme controlate prin electrosorbție.....	32
1.2.5.4. Mecanisme cu formare de complecși	33
1.2.5.5. Mecanisme cu formare de perechi de ioni	33
1.2.5.6. Mecanisme cu modificarea tensiunii interfaciale a electrodului.....	34
1.2.5.7. Mecanisme cu formare de filme chimice pe electrod.....	34
1.2.5.8. Efectul sinergic al unor aditivi.....	34
2. COROZIUNEA METALELOR	37
2.1. Mecanisme de coroziune	37
2.2. Protecție anticorozivă.....	38
2.2.1. Inhibitori de coroziune organici.....	40
2.2.1.1. Inhibitori de coroziune din medicamente	45
3. MEDICAMENTE EXPIRATE CA INHIBITORI ÎN PROCESE ELECTROCHIMICE ...	49
3.1. Medicamente expirate ca inhibitori de coroziune.....	49
3.2. Medicamente expirate în galvanotehnică	54
4. ECHIPAMENT, MATERIALE ȘI METODE	55
4.1. Materiale.....	55
4.1.1. Electrodepunere	55
4.1.2. Coroziune	56
4.1.3. Inhibitori	56
4.2. Echipament experimental	57

4.3. Metode experimentale.....	57
4.3.1. Metode voltametrice.....	57
4.3.1.1. Voltametrie ciclică	57
4.3.1.2. Voltametrie liniară	58
4.3.2. Metoda pantei Tafel.....	58
4.3.2.1. Calculul parametrilor cinetici de depunere	58
4.3.2.2. Calculul parametrilor de coroziune	59
4.3.3. Metoda de calcul a energiei de activare din diagramele Arrhenius	59
4.3.4. Metoda gravimetrică	60
4.3.5. Cronopotențiometrie	60
4.3.6. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	61
4.3.6.1. Electrodepunere	62
4.3.6.2. Coroziune	62
4.3.7. Calculul gradului de acoperire.....	62
4.3.8. Calculul energiei libere de adsorbție din izotermele Langmuir	62
4.3.9. Analiza morfologică a suprafeței	63
4.3.10. Modelare moleculară	63
5. UTILIZAREA CEFALOSPORINELOR CA ADITIVI ÎN ELECTRODEPUNEREA CUPRULUI ȘI NICHELULUI DIN BĂI ACIDE	65
5.1. Ceftamil® expirat ca agent de nivelare în electrodepunerea cuprului și nichelului din băi acide.....	65
5.1.1. Comportarea electrochimică a CZ	66
5.1.2. CZ ca aditiv în electrodepunerea cuprului și nichelului	67
5.1.2.1. Voltametrie liniară	67
5.1.2.2. Diagrame Arrhenius.....	72
5.1.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică	73
5.1.2.4. Izoterme Langmuir	78
5.1.3. Analiza morfologică a suprafeței	79
5.1.4. Modelare moleculară	80
5.1.5. Concluzii.....	82
5.2. Cefort® expirat ca agent de nivelare în electrodepunerea cuprului și nichelului din băi acide.....	83
5.2.1. Comportarea electrochimică a CX	83
5.2.2. CX ca aditiv în electrodepunerea cuprului și nichelului	85
5.2.2.1. Voltametrie liniară	85
5.2.2.2. Diagrame Arrhenius.....	90
5.2.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică	91
5.2.2.4. Izoterme Langmuir	95
5.2.3. Analiza morfologică a suprafeței	96
5.2.4. Modelare moleculară	97
5.2.5. Concluzii.....	98
6. UTILIZAREA MEDICAMENTELOR EXPIRATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE. 101	
6.1. Midazolam Torrex expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a cuprului în soluție de acid azotic.....	101
6.1.1. Metoda gravimetrică	102
6.1.2. Curbe de polarizare potențiodinamice	102
6.1.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	104
6.1.4. Izoterme Langmuir	108
6.1.5. Analiza morfologică a suprafeței	108

6.1.6. Modelare moleculară	111
6.1.6. Mecanismul de inhibare a procesului de coroziune.....	113
6.1.7. Concluzii.....	116
6.2. Perfalgan® expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a oțelului carbon în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric	116
6.2.1. Voltametrie ciclică.....	117
6.2.2. Curbe de polarizare potențiodinamice	120
6.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	121
6.2.4. Izoterme Langmuir	125
6.2.5. Studii cronoamperometrice	125
6.2.6. Modelare moleculară	127
6.2.7. Concluzii.....	128
6.3. Cefort® expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a nichelului în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric	129
6.3.1. Voltametrie ciclică.....	129
6.3.2. Metoda gravimetrică	131
6.3.3. Cronopotențiometrie	131
6.3.4. Curbe de polarizare potențiodinamice	132
6.3.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	134
6.3.6. Analiza morfologică a suprafeței	137
6.3.7. Concluzii.....	138
CONCLUZII	139
BIBLIOGRAFIE.....	145
ANEXE.....	165
Anexa 1. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat publicate în reviste indexate ISI.....	165
Anexa 2. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat publicate în volumele unor manifestări științifice indexate ISI Proceedings	165
Anexa 3. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat publicate în volumele unor manifestări științifice indexate BDI.....	165
Anexa 4. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat comunicate la conferințe internaționale și naționale.....	166
Anexa 5. Alte lucrări științifice publicate în reviste indexate ISI	167
Anexa 6. Alte lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice indexate ISI Proceedings	167
Anexa 7. Alte lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice indexate BDI.....	167
Anexa 8. Cărți publicate.....	168
Anexa 9. Brevete de invenție.....	168
Anexa 10. Proiecte de cercetare.....	168

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

A = amper, A;
A = afinitatea electronică, eV;
a = ordonata la origine din ecuația Tafel;
aq = soluție apoasă;
b = panta din ecuația Tafel;
b_a = panta Tafel anodică;
b_c = panta Tafel catodică;
C_{dl} = capacitatea dublului strat, μF cm⁻²;
C_{inh} = concentrație inhibitor, mol L⁻¹;
°C = grade celsius;
CV = voltametrie ciclică;
CX = ceftriaxonă;
CZ = ceftazidimă;
I = potențialul de ionizare, eV;
i = densitate de curent, A m⁻²;
i_{corr} = densitate de curent de coroziune, A m⁻²;
i_o = densitate de curent de schimb, A m⁻²;
E = potențial;
EEC = circuit electric echivalent;
EI = eficiența inhibitoare, %;
EIS = spectroscopie de impedanța electrochimică;
E_a = energie de activare;
E_{corr} = potențial de coroziune;
E_{HOMO} = energia orbitalului molecular ocupat de energie cea mai ridicată, eV;
E_{LUMO} = energia orbitalului molecular neocupat de energie cea mai joasă, eV;
ΔE = E_{HOMO} - E_{LUMO}, eV;
F = numărul lui Faraday, C mol⁻¹;
ΔG_{ads}^o = energia liberă de adsorbție Gibbs, kJ mol⁻¹;
K_{ads} = constanta de adsorbție, M⁻¹;
HER = reacția de degajare a hidrogenului;
LV = voltametrie liniară;
m = masă, kg;
ΔN = fracția de electroni transferați;
OER = reacția de degajare a oxigenului;
OCP = potențial în circuit deschis;
PCM = paracetamol;
R = constanta universală a gazelor, J mol⁻¹ K⁻¹;
R_{ct} = rezistența la transfer de sarcină, Ω cm²;
R_d = rezistența la difuzie, Ω cm²;
R_p = rezistența la polarizare, Ω cm²;
R_s = rezistența soluției, Ω cm²;
R² = coeficient de regresie;
S = suprafața, m²;
SEM = microscopie electronică de baleiaj;
T = temperatura termodinamică, K;
t = timp, s;

10 Notății, abrevieri, acronime

v_{corr} = viteza de coroziune, mm an^{-1} ;

W_{corr} = viteza de coroziune, $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$;

z = numărul de moli de electroni implicați în reacția de electrod;

$(1-a)$ = coeficientul de schimb în sens catodic;

σ = sensibilitatea chimică, eV^{-1} ;

η = duritatea chimică absolută, eV;

μ = moment dipol, D;

χ = electronegativitatea absolută, eV

τ_d = constanta de timp de difuzie, s;

θ = gradul de acoperire al suprafeței de moleculele organice.

LISTĂ DE TABELE

Tabelul 1.1. Clasificarea aditivilor adăugați în băile galvanice.	26
Tabelul 2. 1. Grupe funcționale active în procesul de inhibare a coroziunii.....	41
Tabelul 2.2. Rezultate recente obținute în protecția metalelor cu medicamente ca inhibitori de coroziune.	47
Tabelul 3.1. Eficiența inhibitorilor a medicamentelor expirate pentru oțel carbon în 1 M HCl (metoda gravimetrică).	51
Tabelul 3.2. Eficiența inhibitorilor a medicamentelor expirate pentru oțel carbon (metoda polarizării potențiodinamice și EIS).....	52
Tabelul 3.3. Energia Gibbs de adsorbție și eficiența inhibitorilor.	53
Tabelul 3.4. Energiile de activare pentru ionizarea metalelor în absența E_a și prezența inhibitorului $E_{a(inh)}$ și eficiența inhibitorilor corespunzătoare.	53
Tabelul 4.1. Compoziția elementară a oțelului OL52-3k.....	56
Tabelul 5.1. Parametrii cinetici pentru depunerea cuprului din soluție 5 g L ⁻¹ Cu ²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CZ, în intervalul de temperatură 25 ÷ 55°C....	70
Tabelul 5.2. Parametrii cinetici pentru depunerea nichelului din soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CZ, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C.....	71
Tabelul 5.3. Valorile energiei de activare pentru electrodepunerea cuprului și nichelului fără și cu concentrații diferite de CZ.	73
Tabelul 5.4. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent, erorile experimentale (între paranteze, %) și gradul de acoperire a suprafeței pentru electrodepunerea nichelului.....	76
Tabelul 5.5. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent, erorile experimentale (între paranteze, %) și gradul de acoperire a suprafeței pentru electrodepunerea cuprului.....	77
Tabelul 5.6. Energia liberă Gibbs de adsorbție pentru electrodepunerea nichelului și cuprului la diferite valori ale potențialului.	79
Tabelul 5.7. Parametrii de electrodepunere.	79
Tabelul 5.8. Parametrii cuantici calculați ai CZ în mediu apos.	81
Tabelul 5.9. Parametrii cinetici pentru depunerea cuprului din soluție 5 g L ⁻¹ Cu ²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C.....	89
Tabelul 5.10. Parametrii cinetici pentru depunerea nichelului din soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C.....	90
Tabelul 5.11. Valorile energiei de activare pentru electrodepunerea cuprului și nichelului fără și cu diferite concentrații de CX.	91
Tabelul 5.12. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent, erorile experimentale (între paranteze, %) și gradul de acoperire pentru electrodepunerea nichelului.	94
Tabelul 5.13. Energia liberă Gibbs de adsorbție pentru electrodepunerea nichelului la diferite valori ale potențialului.	95
Tabelul 5.14. Parametrii cuantici calculați ai CX în mediu apos.....	97
Tabelul 6.1. Viteza de coroziune, eficiența inhibitorilor și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu MID obținute gravimetric.....	102

Tabelul 6.2. Parametrii de coroziune obținuți prin metoda polarizării potențiodinamice, eficiența inhibitoare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu molecule organice pentru coroziunea cuprului în 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ în absența și prezența de diferite concentrații de MID.....	103
Tabelul 6.3. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent și erorile experimentale (între paranteze, %) pentru cupru în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ în absența și prezența de diferite concentrații de MID.	107
Tabelul 6.4. Parametrii termodinamici obținuți pentru adsorbția MID pe electrod de cupru în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃	108
Tabelul 6. 5. Parametrii chimici cuantici pentru diferitele forme ale structurii MID în mediu apos, calculați pe baza teoriei B3LYP/6-31G(d).	112
Tabelul 6.6. Date comparative privind parametrii de coroziune, eficiența inhibitoare, energia liberă de adsorbție și decalajul energetic al diferitelor molecule utilizate ca inhibitori ai coroziunii cuprului.	115
Tabelul 6.7. Parametrii de coroziune obținuți prin metoda polarizării potențiodinamice, eficiența inhibitoare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu molecule organice pentru coroziunea OL52-3k în soluții acide.	121
Tabelul 6.8. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent și gradul de acoperire pentru coroziunea OL52-3k în soluții 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ și 1 mol L ⁻¹ HCl.	124
Tabelul 6.9. Parametrii termodinamici obținuți pentru adsorbția MID pe electrod de OL52-3k în soluții 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ și 1 mol L ⁻¹ HCl.	125
Tabelul 6.10. Date cronoamperometrice pentru oxidarea OL52-3k în soluțiile de testare.	126
Tabelul 6.11. Parametrii cuantici calculați ai PCM în mediu apos.....	127
Tabelul 6.12. Viteza de coroziune, eficiența inhibitoare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu CX obținute gravimetric.	131
Tabelul 6.13. Date cronopotențiometrice pentru nichel în soluțiile de testare.	132
Tabelul 6.14. Parametrii de coroziune obținuți prin metoda polarizării potențiodinamice, eficiența inhibitoare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu molecule organice pentru coroziunea nichelului în soluții acide.....	133
Tabelul 6.15. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent și gradul de acoperire pentru coroziunea nichelului în soluții 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ și 1 mol L ⁻¹ HCl.	136

LISTĂ DE FIGURI

Fig. 1.1. Mecanismul global al descărcării electrochimice a cationilor metalici.....	20
Fig. 1.2. Cristalite în structura unui solid policristalin.....	21
Fig. 1.3. Porțiunile neomogene de pe suprafața depozitului metalic: 1 – treaptă, 2 – vacanță în treaptă, 3 – colț, 4 – gol în plan, 5 – atom de metal adsorbit.....	22
Fig. 2.1. Diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe – H ₂ O.....	39
Fig. 2.2. Influența inhibitorilor de coroziune organici asupra potențialului de coroziune: inhibitor catodic (a), inhibitor anodic (b), inhibitor mixt (c).....	41
Fig. 2.3. Adsorbția acidului glutamic pe suprafața metalului.	43
Fig. 2.4. Factorii care influențează eficiența inhibitoare a amino-acizilor și a derivaților.	44
Fig. 4.1. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) caracteristice unui sistem electrochimic simplu	61
Fig. 5.1. Structura chimică a CZ.	65
Fig. 5.2. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și BS (b) fără și cu 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CZ; dE/dt = 500 mV s ⁻¹	66
Fig. 5.3. CV-uri (ciclul 3) pe electrod de Pt în 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și BS (b) fără și cu 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CZ; dE/dt = 5 mV s ⁻¹	67
Fig. 5.4. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespondente (b) înregistrate la 25 °C, pentru electrodepunerea cuprului fără și cu adaos de diferite concentrații CZ; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	68
Fig. 5.5. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespondente (b) înregistrate la 25 °C, pentru electrodepunerea nichelului fără și cu adaos de diferite concentrații CZ; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	68
Fig. 5.6. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespondente (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea cuprului din soluție 5 g L ⁻¹ Cu ²⁺ fără și cu adaos de 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CZ; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	69
Fig. 5.7. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespondente (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea nichelului din soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ fără și cu adaos de 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CZ; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	70
Fig. 5.8. Diagrame Arrhenius pentru electrodepunerea cuprului (a) și nichelului (b) fără și cu adaos de diferite concentrații de CZ.	73
Fig. 5.9. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de nichel în soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ cu adaos de diferite concentrații de CZ la E = -0.80 V.	74
Fig. 5.10. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de cupru în soluție 5 g L ⁻¹ Cu ²⁺ cu adaos de 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CZ la diferite valori ale potențialului. .	74
Fig. 5.11. EEC pentru modelarea procesului de electrodepunere a nichelului (a) și a cuprului (b).	75
Fig. 5.12. Izotermele Langmuir pentru electrodepunerea cuprului (a) și nichelului (b) la diferite valori ale potențialului.	78
Fig. 5.13. Imagini pentru electrodepunerea cuprului (a), (b) și nichelului (c), (d) fără/cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CZ; magnificație: 1080x.	80
Fig. 5.14. Modelare moleculară a structurii de CZ în mediu apos.	81
Fig. 5.15. Structura chimică a CX.....	83

Fig. 5.16. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și BS (b) fără și cu 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CX; dE/dt = 500 mV s ⁻¹	84
Fig. 5.17. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ pe întreg domeniul de potențial (a) și în domeniul catodic (b) fără și cu 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CX; dE/dt = 5 mV s ⁻¹	85
Fig. 5.18. CV-uri pe electrod de Pt în soluție BS pe întreg domeniul de potențial (a) și în domeniul catodic (b) fără și cu 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CX; dE/dt = 5 mV s ⁻¹	85
Fig. 5.19. Fig. 5. 19. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespondente (b) înregistrate la 25°C, pentru electrodepunerea cuprului fără și cu adaos de diferite concentrații CX; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	86
Fig. 5.20. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespondente (b) înregistrate la 25°C, pentru electrodepunerea nichelului fără și cu adaos de diferite concentrații CX; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	86
Fig. 5.21. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespondente (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea cuprului din soluție 5 g L ⁻¹ Cu ²⁺ fără și cu adaos de 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CX; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	87
Fig. 5.22. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespondente (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea nichelului din soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ fără și cu adaos de 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CX; dE/dt = 2 mV s ⁻¹	88
Fig. 5.23 Fig. 5.23. Diagrame Arrhenius pentru electrodepunerea cuprului (a) și nichelului (b) fără și cu adaos de diferite concentrații de CX.	90
Fig. 5.24. Diagramele Nyquist înregistrate pe electrod de nichel în soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ cu adaos de diferite concentrații de CX la E = -0,6 V.	92
Fig. 5.25. Diagramele Nyquist (a,c) și Bode (b,d) înregistrate pe electrod de nichel în soluție 5 g L ⁻¹ Ni ²⁺ cu adaos de 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CX la diferite valori ale potențialului... ..	93
Fig. 5.26. EEC pentru modelarea procesului de electrodepunere a nichelului.....	93
Fig. 5.27. Izotermele Langmuir pentru electrodepunerea nichelului la diferite valori ale potențialului.	95
Fig. 5.28. Imagini pentru electrodepunerea cuprului fără (a), (c) și cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CX (b), (d); magnificație: 216x.	96
Fig. 5.29. Imagini pentru electrodepunerea nichelului fără (a), (c) și cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CX (b), (d); magnificație: 216x	97
Fig. 5.30. Modelare moleculară a structurii de CX în mediu apos.	98
Fig. 6.1. Structura chimică a MID.....	101
Fig. 6.2. Evoluția OCP în timp (a) și curbe potențiodinamice (b) înregistrate pe electrod de cupru, în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , fără și cu adaos de diferite concentrații de MID.	103
Fig. 6.3. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de cupru în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , fără și cu adaos de diferite concentrații de MID.	104
Fig. 6.4. EEC pentru modelarea procesului de coroziune al cuprului în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ fără și cu MID.	105
Fig. 6.5. Izotermele Langmuir pentru procesul de coroziune al cuprului în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , obținute din datele gravimetrice, Tafel și EIS.	108
Fig. 6.6. Micrografii FE-SEM ale suprafeței probelor de cupru după măsurători gravimetrice efectuate timp de 48 ore în soluție 0,1 mol L ⁻¹ HNO ₃ , cu diferite concentrații de MID: 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (a); 5·10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (b); 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (c); 5·10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ (d); 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ (e) și fără inhibitor (f).....	110
Fig. 6.7. Micrografii FE-SEM ale suprafeței probelor de cupru înainte de polarizare (a) și după polarizare cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ MID (b) și fără MID (c).	111

Fig. 6.8. Structurile moleculare optimizate ale moleculei de MID în mediu apos: cu inel închis (a); cu inel deschis rezultat prin hidroliză reversibilă în medii acide (b); cu inel deschis protonat la gruparea amino liberă (c).....	111
Fig. 6.9. Structura chimică a PCM.	116
Fig. 6.10. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu 10 ⁻³ mol L ⁻¹ PCM; dE/dt = 100 mV s ⁻¹	117
Fig. 6.11. Mecanismul de electrooxidare a PCM în H ₂ SO ₄	118
Fig. 6.12. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; dE/dt = 10 mV s ⁻¹	118
Fig. 6.13. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ pe domeniul catodic (a) și anodic (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; dE/dt = 5 mV s ⁻¹	119
Fig. 6.14. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 1 mol L ⁻¹ HCl pe domeniul catodic (a) și anodic (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; dE/dt = 5 mV s ⁻¹	119
Fig. 6.15. Curbe potențiodinamice pe electrod de OL52-3k în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; dE/dt = 1 mV s ⁻¹ ..	120
Fig. 6.16. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de OL52-3k în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , fără și cu adaos de diferite concentrații de PCM.....	122
Fig. 6.17. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de OL52-3k în soluție 1 mol L ⁻¹ HCl, fără și cu adaos de diferite concentrații de PCM.....	122
Fig. 6.18. EEC pentru modelarea procesului de coroziune a OL52-3k în soluții 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ și 1 mol L ⁻¹ HCl, fără și cu PCM.	122
Fig. 6.19. Izotermele Langmuir pentru procesul de coroziune a oțelului carbon OL52-3k în soluții 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b), obținute din datele Tafel și EIS.	125
Fig. 6.20. Cronoamperometrie înregistrată la E _{ox} = +25 mV/E _{corr} pe electrod de OL52-3k în soluție 1 mol L ⁻¹ HCl fără și cu diferite concentrații de PCM, timp de 15 min.	126
Fig. 6.21. Modelare moleculară a structurii de PCM în mediu apos.....	127
Fig. 6.22. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX; dE/dt = 100 mV s ⁻¹	130
Fig. 6.23. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX; dE/dt = 10 mV s ⁻¹	130
Fig. 6.24. Cronopotențiometrie pe electrod de nichel în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX.	132
Fig. 6.25. Curbe potențiometrice înregistrate pe electrod de nichel în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX....	133
Fig. 6.26. Diagramele Nyquist înregistrate pe electrod de nichel în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (a) și 1 mol L ⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX.....	134
Fig. 6.27. EEC pentru modelarea procesului de coroziune al nichelului în soluții 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ și 1 mol L ⁻¹ HCl, fără și cu CX.	134
Fig. 6.28. Micrografii SEM ale suprafeței probelor de nichel după 360 h de imersie în soluție 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ fără (a) și cu 10 ⁻⁵ (c), 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CX (e) și în soluție 1 mol L ⁻¹ HCl fără (b) și cu 10 ⁻⁵ (d), 10 ⁻³ mol L ⁻¹ CX (f).....	137

INTRODUCERE

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 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 [3-7], se manifestă un interes crescut pentru reciclarea și/sau reutilizarea lor în alte procese.

În momentul actual, medicamentele neconforme se elimină prin incinerare, poluând astfel atmosfera [6-10]. O altă parte dintre acestea, care nu sunt trimise spre centrele de incinerare și sunt depozitate necorespunzător, se acumulează în apele uzate sau în sol [1-4,10-18], având un impact negativ asupra mediului.

Există cercetări legate de utilizarea substanțelor active din medicamente în calitate de inhibitori de coroziune [19,20], coroziunea fiind una dintre cele mai însemnate cauze ale distrugerii materialelor și instalațiilor metalice din industrie, transporturi și construcții.

Cercetările științifice au permis elaborarea principalelor procedee și tehnologii pentru lupta împotriva coroziunii. Dintre tipurile de protecție anticorozivă, un rol important îl au acoperirile metalice depuse electrochimic, domeniu care asigură o calitate superioară și costuri relativ scăzute [21,22].

Datorită proprietăților bune ale cuprului, cum sunt conductivitatea electrică și termică ridicată, precum și buna rezistență mecanică, acesta se utilizează în diverse industrii. Totuși, din cauza rezistenței scăzute la coroziune, cuprul este folosit în mod uzual mai ales ca substrat pentru alte depuneri metalice, frecvent nichel [23].

Baia de nichelare de tip Watts își menține actualitatea, chiar dacă aceasta a fost descoperită în urmă cu aproximativ 100 de ani [24,25], datorită aplicațiilor sale în realizarea de acoperiri anticorozive [26-29] și decorative [30-32], sau straturi catalitice pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului [33-36]. Băile de tip Watts modificate sunt, de asemenea, utilizate în electrodepunerea aliajelor de nichel sau materialelor compozite cu proprietăți speciale [37-42]. Depunerea nichelului, precum și codepunerea cu alte metale este încă o provocare pentru electrochimisti, în principal datorită posibilității de a obține nanostructuri și materiale cu proprietăți magnetice și aliaje pentru dispozitive microelectronice [43-48].

Proprietățile depunerilor metalice pot fi îmbunătățite prin adăugarea în baia galvanică a unor compuși organici speciali, cu rol de agenți de luciu, agenți de nivelare, agenți tensioactivi, complexanți etc. [49-51]. În general, agenții de nivelare sunt substanțe organice care se adsorb selectiv pe centrii activi ai suprafeței, iar depunerea metalelor este favorizată în profunzime. Ca o consecință, rata de nucleație crește și se obțin depuneri microcristaline. Frecvent, este dificil să se facă o diferență clară între capacitatea de nivelare și luciu a aditivilor adăugați în baie. Agenții de luciu și nivelare au un rol esențial în realizarea unor depuneri compacte, de calitate superioară. Cantități mici de substanțe organice introduse în soluția de electrolit utilizată în electrodepunerea metalelor și aliajelor are ca scop modificarea proprietăților fizice și chimice ale depozitelor metalice obținute, compușii sau substanțele active din acestea participând direct în diferitele etape ale proceselor de electrodepunere și electrocristalizare [50]. Aceleași componente se găsesc și în substanțele active din unele medicamente.

Din punct de vedere electrochimic, acțiunea inhibitorilor de coroziune este similară cu cea a aditivilor din băile de galvanizare, ei modificând relația dintre suprapotențial și densitatea de curent la electrodul de lucru, cu deosebirea că inhibitorii de coroziune măresc suprapotențialul de degajare a hidrogenului și/sau de ionizare a metalului, în timp ce aditivii măresc suprapotențialul de depunere catodică a metalelor, datorită creșterii gradului de acoperire cu substanță organică prin electroadsorbția aditivilor la interfața electrodului.

Luând în considerare faptul că majoritatea substanțelor active din medicamente sunt mai scumpe decât cei mai frecvenți aditivi utilizați, 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 [51-55]. 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 [7].

Obiectivul general al tezei este studiul posibilităților de reciclare a unor medicamente neconforme ca agenți de nivelare în procesele electrochimice de electrodepunere 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.

1. DEPUNEREA CATODICĂ A METALELOR

Depunerea electrochimică a diferitelor metale sau *galvanotehnica* se concretizează în aplicații practice pe baza cărora în cursul ultimelor decenii s-au dezvoltat câteva tehnologii industriale [56].

Scopurile ramurii industriale bazate pe electrodepunere, dezvoltată la nivel mondial sunt variate, de la obținerea unor obiecte cu calități estetico-comerciale ridicate [57], până la creșterea rezistenței la coroziune a substratului metalic prin acoperire cu un strat subțire dintr-un metal mai nobil [58]. În funcție de utilizarea depozitelor galvanice depuse pe substrat, acestea pot fi împărțite în două subclase: galvanostegia, bazată pe obținerea unor straturi subțiri de metal sau aliaj aderente pe metalul de bază, de ordinul μm , și galvanoplastia, având ca obiect depunerea unor straturi metalice groase, de ordinul sutelor de μm sau chiar mm, detașabile de pe piesele suport în scopul unei utilizări ulterioare [56.59].

Procesul tehnologic de electrodepunere a metalelor și aliajelor se poate efectua din soluțiile apoase multicomponente, în care componenta principală, cu rol în general de generare a cationilor metalici care se depun/codepun este o sare simplă sau o combinație complexă. Depunere catodică a metalelor este un proces complex constând în următoarele etape principale succesive [60]:

- transportul cationilor metalici prin migrare, convecție sau difuzie, din volumul soluției spre catod, până în planul Helmholtz extern, unde începe pierderea învelișului de hidratare;
- desolvatarea progresivă a ionului metalic și trecerea în planul Helmholtz intern, care reprezintă distanța de maximă apropiere a cationilor de metal de suprafața catodului, la care devine posibil transferul de sarcină;
- transferul de sarcină, în urma căruia cationul de metal trece în atom de metal adsorbit pe suprafața catodului, etapă care poate fi urmată (mai rar) și de o reacție chimică;
- difuzia atomului adsorbit pe suprafața catodului, generarea și creșterea rețelei cristaline a metalului depus, prin formarea și dezvoltarea germenilor de cristalizare sau încorporarea atomilor metalici noi formați într-o rețea preexistentă.

Procesul de electrodepunere a metalelor este controlat cinetic de etapa cea mai lentă, considerată etapa determinantă de viteză, iar acest rol poate fi îndeplinit de oricare dintre etapele enumerate mai sus [61]. Consecința apariției unei etape lente este polarizarea catodului și apariția unui suprapotențial, prin deplasarea potențialului acestuia de la valoarea de echilibru, înregistrată atunci când metalul suport nu este traversat de un curent electric [61,62]. Suprapotențialul global al procesului este cu atât mai mare cu cât procesul determinant de viteză se desfășoară mai lent, valoarea acestuia putând fi calculată cu ecuația (1.1) [61]:

$$\eta = \eta_d + \eta_t + \eta_r + \eta_k \quad (1.1)$$

în care: η_d este suprapotențialul de transport al cationilor metalici (difuzie, migrare, convecție), η_t – suprapotențialul de transfer de sarcină, η_r – suprapotențialul de reacție (reacție chimică), η_k – suprapotențialul de cristalizare (nucleație și/sau creșterea cristalelor preexistente).

Mecanismul reacției catodice globale este unul complex datorită faptului că speciile metalice electroactive din electrolitul apos sunt rareori numai cationi simpli,

caz în care în proces există doar etapele de transfer de masă, transfer de sarcină și electrocristalizare [63]. În general, în sistemul electrochimic existent în baia galvanică, în jurul ionului metalic util se grupează molecule de solvent sau alți liganzi, caz în care speciile electroactive vor fi ioni complecși, efectul acestora asupra cineticii procesului global fiind apariția unor etape suplimentare în procesul global de electrod [64]. Acestea pot fi datorate echilibrelor de formare și disociere a unor combinații complexe, reacții chimice de transformare a speciilor electroactive în specii chimice etc. De asemenea, dacă transferul de sarcină nu este de tip monoelectronic, ci implică schimbul mai multor electroni, descărcarea cationilor metalici va avea loc în mai multe etape succesive, cu formare de specii, în special ionice, intermediare. Totodată, în aceste etape pot să apară și alte procese sau reacții chimice urmate de desolvatarea cationilor cu formarea speciilor cationice, în care se găsește metalul util, care se vor descărca pe suprafața catodului [65,66].

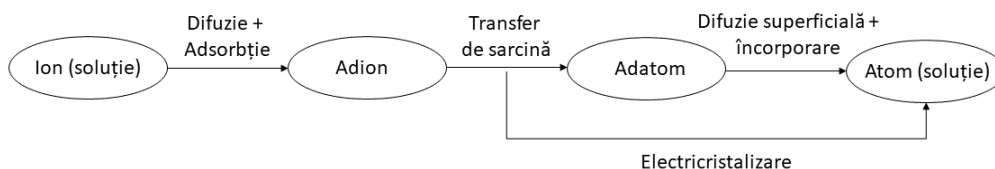


Fig. 1.1. Mecanismul global al descărcării electrochimice a cationilor metalici.

Descărcarea propriu-zisă a ionilor metalici, sau procesul de reducere a cationilor metalici se poate realiza după două mecanisme similare prezentate schematic în Figura 1.1. Conform acestora [67-69]:

- ionul metalic ajuns pe suprafața catodului prin migrare/difuzie/convecție, pierde învelișul de hidratare, se adsorbe și se descarcă, iar ulterior, sub formă de adatom, se deplasează, prin difuzie superficială, spre un centru cristalin activ unde este încorporat în rețeaua metalică preexistentă;
- cationul metalic se adsorbe pe suportul metalic, iar ulterior se deplasează sub formă de adion prin difuzie superficială spre centrul de cristalizare care îi permite încorporarea, desolvatându-se progresiv, până într-un loc favorabil energetic și se înglobează în rețeaua cristalină a depozitului galvanic nou format.

Parte a tematicii tezei de doctorat cuprinde studiul influenței compușilor organici, a substanțelor active din medicamentele expirate, ca aditivi în procesele de electrodepunere a cuprului și nichelului din băi acide.

1.1. Electrocrystalizarea

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 cristalelor*, care sunt porțiuni dintr-o substanță cristalină în care particulele formează o structură ordonată (Fig. 1.2). Defectele rețelei cristaline apar la interfața dintre cristalite. În general, substanțele cristaline sunt formate din mai multe cristalite de mărimi și orientări diferite, iar solidele monocristaline sunt mai rare și necesită tehnici experimentale speciale pentru a fi obținute. Factorii care influențează mărimea și orientarea cristalelor din straturile metalice obținute prin galvanizare sunt compoziția electrolitului, regimul de

electroliză, grosimea stratului obținut și intensitatea reacției de degajare a hidrogenului care se desfășoară concomitent cu depunerea metalului [70-71].



Fig. 1.2. Cristalite în structura unui solid policristalin.

Formarea fazelor noi prin electrocristalizare implică două etape: nucleația și creșterea cristalelor. Nucleația implică formarea germeilor cristalini prin asocierea unui număr restrâns de atomi. Creșterea cristalelor implică completarea rețelei cristaline preexistente cu atomi din faza mamă [72].

Adatomii și adionii au o anumită mobilitate superficială și, atunci când sunt în stare de suprasaturație, se grupează în agregate atomice (clusteri). Creșterea clusterilor este asociată cu o variație a entalpiei libere ΔG ; la început crește, dar după atingerea o dimensiunii critice, începe să scadă [73,74].

Viteza de nucleație este definită ca numărul de agregate atomice de dimensiuni superioare germeului critic, format în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață. În cazul unei interacțiuni puternice cu substratul, (suprafață monocristalină curată, adsorbție slabă) se formează germeni bidimensionali (2D) la suprapotențiale mici și germeni tridimensionali (3D) la suprapotențiale mai mari, urmând o creștere stratificată a depozitului [75].

Indiferent de tipul de nucleație (1D, 2D sau 3D), procesului de nucleație i se asociază 3 etape componente [76]:

- adsorbția monomerilor (adatomilor), caracterizată de energia de interacțiune adatom – substrat;
- difuzia superficială a adatomilor;
- formarea polimerilor (clusterilor), caracterizată prin energia de interacțiune adatom – adatom.

Viteza de creștere a cristalelor se definește prin numărul de moli de atomi ce ajung într-o secundă, pe unitatea de suprafață a catodului. Acest parametru al procesului de cristalizare poate fi controlat fie de transferul de sarcină desfășurat pe suprafața suportului catodic, fie de difuzia cationilor metalici înspre electrod [76,77]. Modul de control al vitezei de creștere a cristalelor 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 [56,77].

Suprafețele cristalele reale au defecte, precum trepte, colțuri, muchii, vacanțe în trepte și în plan, dar și incluziuni, molecule adsorbite și straturi de oxizi. Aceste caracteristici complică creșterea suprafețelor în procesul de electrodepunere, deoarece diferitele poziții pe suprafața metalului au o energie diferită [78]. În aceste condiții, nucleația 2D nu este necesară, iar mecanismul de creștere este cel prin dislocații elicoidale, care apar prin dislocarea rețelei cristaline și formarea zonelor de treaptă. Cristalul poate continua procesul de creștere fără a mai fi necesară nucleația 2D [79].

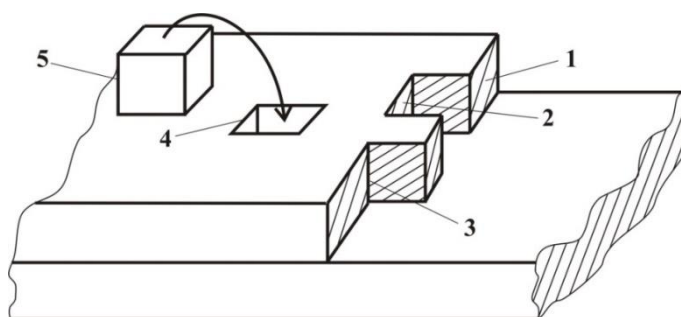


Fig. 1.3. Porțiunile neomogene de pe suprafața depozitului metalic: 1 – treaptă, 2 – vacanță în treaptă, 3 – colț, 4 – gol în plan, 5 – atom de metal adsorbit [70].

Atomii de metal adsorbiți au cea mai mare probabilitate de a se forma pe o porțiune plană a suprafeței și apoi, datorită coliziunilor cu moleculele de apă, să difuzeze către porțiunile mai puțin active, în ordine descrescătoare a energiei: treaptă, colț, vacanță în treaptă și gol în plan [70,78].

Cu cât numărul germenilor de cristalizare format într-o unitate de timp este mai mare, cu atât dimensiunile finale ale cristalitelor metalice formate pe suprafața catodului vor fi mai mici [78].

Viteza de formare a germenilor de cristalizare crește odată cu creșterea polarizării. Astfel, factorii care cresc polarizarea contribuie la obținerea unor straturi metalice depuse galvanic, cu cristalizare fină și aspect lucios. Acești factori sunt: concentrația cationilor de metal care urmează să se descarce, densitatea de curent la care este condus procesul catodic și prezența substanțelor superficial-active. Influența primilor doi parametri este complexă, existând o interdependență între creșterea sau scăderea unuia și influența asupra celuilalt și, implicit, asupra procesului catodic global. O concentrație mare a cationilor metalului care urmează să se depună reduce suprapotențialul de transfer de sarcină și de transport a ionilor de metal din soluție spre interfață, ceea ce duce la o scădere a vitezei de nucleație și la obținerea unor depozite macrocristaline, cu aspect mat. Pe de altă parte, creșterea densității de curent creează o creștere a polarizării, care reduce viteza de nucleație și duce la obținerea unor depozite microcristaline, cu aspect lucios [79-82].

1.2. Influența aditivilor asupra procesului de electrodepunere

1.2.1. Agenți de nivelare și de luciu

Pentru majoritatea proceselor de depunere a metalelor pe diferitele suporturi conductoare, în absența adaosurilor din electroliți utilizați se obțin depozite metalice inacceptabile din punct de vedere tehnic și estetic, ceea ce împiedică utilizarea lor în diferite scopuri practice. Deși se respectă succesiunea etapelor din mecanismul global de electrodepunere (transportul ionilor, transferul de sarcină, difuzia adatomilor pe suprafața metalului suport sau a depozitului nou format, înglobarea atomilor în rețea cristalină), totuși staturile obținute prezintă defecte cum sunt: dendrite, depuneri pulverulente sau neaderente pe suprafața suportului [83].

Obținerea unei depuneri metalice compacte, netede și aderente are nevoie de îndeplinirea următoarelor condiții [84]:

- densitate de germeni de cristalizare relativ mare;
- etapă de transfer de sarcină cu un suprapotențial moderat;
- valori mari ale suprapotențialului de cristalizare.

Asigurarea la nivelul catodului a celor trei condiții cinetice optime va avea ca efect în procesul de depunere accelerarea formării unor noi germeni de cristalizare în detrimentul creșterii germeilor existenți și împiedicarea difuziei adatomilor spre nuclee de creștere favorizate termodinamic. În mod practic, în procesul tehnologic, acest rol revine *aditivilor* sau *adaosurilor*, care conform definiției sunt substanțe, de cele mai multe ori compuși organici, adăugați în cantități mici în băile galvanice, care au ca efecte modificarea proprietăților fizice, mecanice și chimice ale depozitelor metalice formate catodic. Mecanismul acțiunii acestor aditivi, a căror concentrație este bine aleasă, constă în intervenția lor în diferite etape ale procesului de electrocristalizare [85].

Scopul galvanizării este obținerea unor depuneri metalice compacte, uniforme, netede și/sau lucioase, iar astfel de straturi se pot obține doar în prezența aditivilor care joacă rol de agenți de nivelare sau de luciu [86]. Cei doi indicatori de calitate specifici acoperirilor galvanice, nivelarea și luciul, pot apărea concomitent sau separat, în urma acțiunii aceluiași aditiv sau ca rezultat combinat al acțiunii mai multor adaosuri [56,87].

Nivelarea poate fi definită ca fiind capacitatea unui electrolit galvanic de a forma depozite catodice cu grosimi mai mari în microadâncimile suprafeței electrodice și cu grosimi mai mici pe proeminențele acesteia. Explicat astfel, efectul acestui proces va fi formarea unui depozit metalic mai neted decât substratul [88].

Efectul de nivelare al unui aditiv adăugat într-o baie galvanică se bazează pe valorile mici ale fluxului de difuzie a moleculelor acestuia spre catod, flux care corespunde valorii sale limită. Astfel, difuzia aditivului este favorizată pe proeminențe, unde stratul de difuzie este mai subțire decât în adâncituri [89].

Conform teoriei existente în literatura de specialitate, adsorbția mai rapidă a aditivului pe proeminențe provoacă o inhibare locală accentuată a electrocristalizării [88].

În descrierea mecanismului procesului de depunere catodică a metalelor există două procese de nivelare [56,89]:

- *nivelarea geometrică* datorată distribuției uniforme a curentului pe suprafața electrodului;
- *nivelarea reală* cauzată de aditivii organici, care are ca efect valori mai mari ale densității de curent în adâncituri și mai scăzute pe proeminențele suprafeței acoperite cu strat metalic nou format (în creștere).

Luciul este proprietatea depozitelor metalice de a reflecta lumina, această proprietate fiind cauzată de existența unei granulații fine în stratul metalic depus catodic, cristalitele având dimensiuni de ordinul de mărime a lungimii de undă a luminii sau mai mici. Totodată, se poate afirma că este un fenomen care apare la scară nanometrică. Deși până în prezent nu există o teorie care să permită explicarea într-o manieră satisfăcătoare a fenomenului de luciul conferit depozitelor metalice de anumiți aditivi, acest fapt este intens exploatat în practica galvanică [90].

Cea mai veridică teorie de apariție a luciului are la bază structura depozitelor metalice obținute pe cale galvanică, acestea fiind constituite din conglomerate de cristalite foarte fine, în aparență neorientate [91,92]. Datorită faptului că gradul de luciul al straturilor metalice depuse electrochimic nu poate fi caracterizat prin microscopie electronică, difracție de raze X sau de electroni, o lungă perioadă nu a fost identificată nici o metodă fizică în stare să caracterizeze cantitativ acest parametru [93]. Metodele spectrofotometrice moderne sunt cele care au ajutat la înțelegerea și explicarea aprofundată a fenomenului de luciul și au permis măsurarea experimentală a gradului de luciul [94].

În mod experimental aprecierea gradului de luciul al depunerilor galvanice se bazează pe proprietățile reflectante ale acestor metale și se realizează cu aparate specifice [93,94].

Efectul aditivilor din băile galvanice responsabili pentru conferirea luciului este rezultatul a două acțiuni, de cele mai multe ori, concurente [95]:

- micșorarea dimensiunii cristalitelor (micșorare de circa 100 de ori);
- modificarea morfologiei lor (schimbarea orientării preferențiale a cristalitelor).

Precizarea că acțiunile descrise mai sus sunt foarte des simultane, neputând fi practic separate, se bazează pe faptul că aditivii utilizați în galvanizare – compuși organici - pot modifica substanțial dimensiunile cristalitelor, fiind totodată responsabili pentru modificarea orientării preferențiale a acestor cristalite [95].

Aspectele specificate demonstrează că alegerea unui agent de luciul eficient pentru o anumită depunere implică atât o bună însușire a aspectelor legate de cristalografie (structura cristalină a straturilor metalice formate), cât și o cunoaștere a procesului tehnologic de galvanizare din perspectiva parametrilor care influențează structura depozitelor metalice (natura metalului, compoziția electrolitului, parametrii de proces – temperatura, agitare etc.) [96].

1.2.2. Specificitatea aditivilor

Literatura de specialitate prezintă faptul că aditivii adăugați în băile galvanice sunt specifici pentru fiecare tip de depunere și mai mult pentru fiecare tip de electrolit utilizat pentru depunerea aceluiași metal, ceea ce înseamnă că la depunerea aceluiași metal din electroliti diferiți se întâmplă rareori să poată fi folosiți aceiași compuși organici sau anorganici, ca daosuri de nivelare și/sau luciul [97].

Până în prezent, nu s-a putut stabili la nivel teoretic general legătura dintre natura și structura compușilor utilizați ca aditivi și metalul sau aliajul depus pe care electrochimică, singurele corelații din literatură fiind aplicabile numai în cazuri particulare, cum sunt obținerea depozitelor lucioase de nichel din băi acide în prezența unor compuși organici cu o triplă legătură carbon-carbon sau obținerea straturilor de argint în prezența aditivilor organici care au în molecula lor sulf legat direct de un atom de carbon [98].

În încercarea de a găsi un model al specificității aditivilor pentru diferitele depuneri s-au studiat aspecte referitoare la structura chimică a acestor compuși, caracterul dipolar, structura electronică, potențialul de ionizare etc [99]. S-a observat că există o corelație a structurii electronice a compușilor organici utilizați ca aditivi cu proprietățile electronice ale metalului depus galvanic și cu capacitatea electrosorbitivă a aditivilor, aceasta din urmă fiind factorul cheie, responsabil de inhibarea descărcării catodice a ionilor metalici pe suprafața suportului [100]. De asemenea, s-a observat că indiferent de natura și dimensiunea moleculelor organice existente în aditivi, proprietățile de adsorbție ale acestora pot fi determinate pe baza potențialului de ionizare a compusului organic respectiv, cu condiția ca acesta să fie cât mai apropiat de potențialul de ionizare a metalului care se depune [101]. Pe baza studiilor experimentale s-a stabilit o corelație între capacitatea de adsorbție a unor aditivi organici, afinitatea acestora față de apă precum și gradul de inhibare al procesului catodic, conform căreia compușii organici hidrofobi care se adsorb pe metal inhibă puternic procesul de depunere catodică a metalelor, în timp ce substanțele organice hidrofile adsorbite produc o inhibare mai slabă a electrodepunerii. Totodată, s-a observat că procesul de depunere este accelerat de prezența compușilor organici hidrofilii care nu se adsorb pe metalul depus sau pe cel suport și care rămân în spațiul adiacent catodului, acești aditivi fiind numiți agenți de activare. Prezența în electrolitul galvanic al substanțelor organice hidrofobe neadsorbite pe catod nu are nici un efect asupra procesului de electrodepunere [102].

Specificitatea aditivilor este tratată în literatura de specialitate prin exemple practice punctuale și din perspectiva interdependenței dintre structura compușilor organici adăugați în băile galvanice și proprietățile acestora de a crește polarizarea catodului [103].

1.2.3. Clasificarea aditivilor din băile galvanice

O clasificare riguroasă a compușilor organici și anorganici utilizați ca aditivi în băile de electrodepunere a metalelor cu rol de agenți de nivelare și/sau de luciu este dificil de realizat, datorită în principal diversității mari a acestora, Tabelul 1.1 fiind o concatenare a tipurilor de aditivi pe baza diferitelor criterii de clasificare existente în articolele de specialitate [56,104].

Tabelul 1.1. Clasificarea aditivilor adăugați în băile galvanice [56]:

Criteriul de clasificare	Tipuri de aditivi din băile galvanice
Natura chimică	Compuși organici Compuși anorganici
Activitatea interfacială	Substanțe tensioactive -anionice -cationice -neionice Substanțe tensioinactive
Dimensiunea particulelor	Soluții moleculare Coloizi
Mecanismul de adsorbție catodică	Adsorbție-desorbție rapidă (agenți de control, purtători) Adsorbție specifică (nivelatori, polarizatori)
Efectul asupra morfologiei depunerii galvanice	Agenți de nivelare Agenți de luciu

1.2.4. Efectele aditivilor asupra procesului de electrodepunere a metalelor

Compușii organici și anorganici utilizați în practica industrială ca aditivii în băile galvanice se găsesc în concentrații relativ reduse (de până la 100 -1000 ori mai mici), raportate la concentrația ionilor metalici existenți în electrolit, ceea ce implică un flux de molecule ale acestor compuși mult redus comparativ cu fluxul de cationi care se deplasează spre catodul suport sub acțiunea câmpului electric, deplasarea acestor substanțe realizându-se exclusiv prin difuzie [105]. Chiar și la aceste concentrații mici, aditivii specifici pentru procesul de electrodepunere a diferitelor metale exercită o influență complexă ca o sumă de acțiuni asupra [70,106]:

- procesului catodic util prin scăderea capacității stratului dublu electric, a inhibării descărcării catodice a metalului, a creșterii capacității de nivelare a depozitului galvanic și a creșterii gradului de luciu a straturilor obținute pe suportul conductor;
- propriei lor evoluții pe durata procesului de electroliză, cunoscându-se că acești compuși se consumă în procesul catod și că sunt incluse în depozitul metalic format.

1.2.4.1. Efecte morfologice

Acțiunea aditivilor asupra morfologiei straturilor metalice depuse galvanic se referă la efectul acestora asupra aspectului microscopic și macroscopic al suprafeței depunerii, modificarea texturii acesteia și a proprietăților structurale ale depozitului (dimensiunea și orientarea cristalitelor, tensiunile interne etc.) [107].

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 (numărul dislocațiilor generatoare de creștere a cristalitelor formate). 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 [108].

Controlul granulației depozitului catodic prin scăderea valorii sale datorită creșterii vitezei de nucleație este o condiție necesară, dar nu suficientă de apariție a nivelării sau luciului. Acesta este și motivul, pentru care prezența unui singur aditiv în baia galvanică determină o scădere a granulației numai în cazul depozitelor metalice caracterizate de anumite texturi [107,108].

1.2.4.2. Efectul asupra texturii depunerii galvanice

Pe baza epitaxiei, creșterea unui strat monocristalin dintr-o substanță chimică pe cristalul unei alte substanțe, astfel încât structura cristalină să devină identică cu cea a substratului, se bazează etapa inițială a electrocristalizării, ca etapă componentă a procesului de depunere catodică a metalelor. Acest proces este urmat de etapa de orientare a cristalelor de metal în depozitul catodic nou format, determinată de compoziția băii galvanice și de parametrii procesului de electroliză [108-113].

În prezența aditivilor, cristalitele din depozitul catodic adoptă o orientare preferențială, această observație fiind argumentată prin studii de microscopie electronică și prin intermediul metodei difracției cu raze X. Acest tip de textură este rezultatul vitezelor de creștere diferite ale fețelor cristaline, diferență dependentă de adsorbția preferențială a moleculelor lor de aditivi sau chiar a celor de impurități. Gradul de luciu al depozitului depinde de textura depozitului format pe substratul metalic și implicit de ordonarea elementelor cristalografice componente ale acestuia: cu cât cristalitele sunt mai numeroase și sunt mai multe ordonate în același plan, adică cu cât textura stratului depus este cât mai completă, cu atât gradul de luciu are o valoare mai mare. Studiile de literatură arată, că în prezența unor compuși organici, apar frecvent modificări ale texturii depozitelor metalice, acestea fiind rezultatul adsorbției specifice a aditivilor din electrolit pe diferitele fațete cristaline ale metalului depus catodic [113-120].

Chiar dacă până în prezent nu s-a găsit o dependență directă între gradul de luciu și textura completă a depunerilor, caracterizată printr-o orientare preferențială a cristalelor în depozitul metalic format, s-a constatat o corelație a indicilor cristalografici atât cu microstructura cristalelor, cât și cu prezența unor aditivi în baia galvanică [108-120].

1.2.4.3. Încorporarea aditivilor în depozitul metalic

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 intermediul a două mecanisme [121-123]:

- prin încorporare în depozitul metalic format pe suprafața suportului metalic catodic - proces de adsorbție,
- printr-o reacție electrochimică pe care o suferă la catod (proces de reducere) sau anod (reacție de oxidare).

Gradul de consum al acestor compuși adăugați în electrolit sau viteza de consum este suma vitezelor de înglobare a aditivului în depozit metalic și de

transformare chimică a acestui în eventualele procese electrochimice de la electrozi [124].

Viteza procesului de înglobare a compușilor utilizați ca aditivi în băile galvanice este de cele mai multe ori controlată de viteza de difuzie a acestora. În practica experimentală s-a observat că cinetica procesului catodic în cazul obținerii unor depozite cu grad de nivelare ridicat, prin adăugarea în electroliti a aditivilor specifici nivelării, este controlată de către transportul prin difuzie a acestor compuși existenți în concentrații extrem de reduse. Cei doi factori de care depinde viteza de înglobare a aditivilor în depozitul catodic sunt concentrația acestuia în baia galvanică și densitatea de curent [125,126].

1.2.4.4. Efecte electrochimice

Acest tip de efecte se referă în special la influența aditivilor cu rol de nivelare și/sau luciu adăugați în băile galvanice asupra principalilor parametri ai procesului catodic: potențialul catodului (acțiune asupra suprapotențialului acestuia) și densitatea de curent. Prin inhibarea procesului catodic ca rol principal al acțiunii acestor aditivi consecințele la nivelul procesului catodic util sunt modificarea parametrilor cinetici specifici reacției electrochimice de reducere a metalului și a mecanismului de reacției catodice [122].

a) Influența aditivilor asupra potențialului catodic

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 electroliti are ca efect necesitatea unui surplus energetic pentru formarea depozitului. Consecința acestui efect asupra procesului global de depunere galvanică a metalelor este scăderea 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 faradaic, 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 [127,128].

Efectul acțiunii aditivilor din băile galvanice se manifestă asupra tuturor etapelor componente ale procesului catodic de depunere a metalelor, efectul global constând în mărirea polarizării catodice ca o consecință a următoarelor acțiuni specifice [127,128]:

- modificarea suprapotențialului de transfer de sarcină, atunci când aditivul este adsorbit în stratul dublu electrochimic;
- modificarea suprapotențialului de difuzie, dacă moleculele de aditiv sunt prezente în dublul strat difuz (coloid adsorbit);
- modificarea suprapotențialului de reacție fie prin apariția unui proces suplimentar în mecanismul procesului de electrod: reacție de complexare sau decomplexare a ionilor metalici fie prin inhibarea unei reacții chimice care precede transferul de sarcină;
- modificarea suprapotențialului de cristalizare datorată efectului aditivilor asupra difuziei superficiale a atomilor pe suprafața catodului sau prin inhibarea nucleației bi sau tridimensionale;
- modificarea suprapotențialului ohmic, în cazul apariției unor specii puternic adsorbite care formează filtre pe suprafața suportului metalic.

Toate efectele aditivilor enumerate mai sus conduc la creșterea suprapotențialului catodic ca efect al inhibării procesului de depunere, iar cauza

primordială este electrosorbția aditivilor la interfață. Prin creșterea gradului de acoperire a suprafeței active a catodului cu moleculele de aditiv se modifică valorile densității de curent, a suprapotențialului și implicit ale parametrilor cinetici specifici reacției catodice utile.

Pornind de la influența aditivilor asupra polarizării catodice s-a dezvoltat o metodă experimentală eficientă pentru selecția celor mai eficienți agenți de nivelare specifici depunerilor metalice, bazată pe valoarea pantei curbelor de polarizare, o valoare mare a acestui parametru fiind asociată cu proprietățile de nivelare bune ale aditivului utilizat în procesul catodic respectiv. Neajunsul acestei metode s-a identificat în cazul aditivilor puternic adsorbiți pe catodul metalic, când deplasarea moleculelor acestor compuși spre zonele cu defecte este împiedicată și procesul de nivelare a stratului depus este mult diminuat sau nu mai are loc [129].

Deși efectul principal al aditivilor asupra procesului catodic de depunere a metalelor este creșterea a suprapotențialului catodului, în practică s-au identificat și excepții, mai ales în cazul unor aditivi cu funcționalitate unică ca agenți de luciu, dar nu și cu rol de nivelare, când aceștia pot micșora suprapotențialul catodic. Similar, poate fi descris și cazul în care suprapotențialul catodului rămâne practic neschimbat prin adăugarea în baia galvanică a mai multor aditivi unii cu rol polarizant, iar alții cu efect invers asupra polarizării catodului (rol depolarizant) [130].

b) Influența aditivilor asupra capacității dublului strat electrochimic

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 catodic sunt puternice (chemosorbție), realizate între electronii π ai grupări nesaturate existente în moleculele de aditivi și catod. Totuși, la nivelul electrozodului adsorbția aditivilor este concurențată de adsorbția altor specii existente în spațiul adiacent catodului: molecule de apă, anioni, adioni metalici etc., iar suprafața suportului pe care de se desfășoară aceste procese este una dinamică ca urmare a evoluției desfășurării continue a etapei de electrocristalizare [131,132].

Adsorbția moleculelor organice pe suprafață poate cauza o blocare parțială a electrozodului, care conduce, în general, la o scădere a capacității stratului dublu electric (moleculele de aditiv joacă rol de dielectric) [133].

De regulă, peste o anumită concentrație a aditivilor în soluție, se observă o saturare a efectului de scădere a capacității. Folosind măsurătorile de capacitate a stratului dublu electric, se poate calcula gradul de acoperire a electrozodului cu molecule organice, care este limitată de transportul prin difuzie. Deoarece viteza de difuzie a moleculelor limitează adsorbția lor la catod, ea limitează similar și acțiunea lor inhibitoare [131].

c) Influența aditivilor asupra densităților de curent utile

Aditivii adăugați în băile galvanice pot avea ca efect creșterea domeniului valorilor densităților de curent în care se pot efectua o depuneri optime calitativ. Există o relație directă între valorile densității de curent specifice procesului de electrodepunere a metalelor și calitatea (capacitatea de nivelare și gradul de luciu) straturilor obținute. Prin utilizarea aditivilor eficienți pentru fiecare tip de depunere, se pot obține depuneri superioare calitativ și la valori mari ale densităților de curent, valori la care în absența acestor compuși ar fi apărut straturi galvanice cu defecte,

precum: depuneri arse, purverulente, pitting sau chiar neaderente pe substrat [121,122].

d) Influența aditivilor asupra cineticii procesului catodic util

Aditivii introduși în băile galvanice acțiunează prin adsorbție la suprafața suportului metalic catodic pe care se realizează depunerea, având ca efect blocarea parțială a site-urilor active ale acestuia, astfel că întreaga cinetică a procesului de depunere catodică a metalelor și mai ales etapa de transfer de sarcină din cadrul acestuia vor depinde de natura și cantitatea de aditiv, de cele mai multe ori substanță organică, adsorbită pe electrod. 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 [134].

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 [83].

Transportul cationilor metalici spre interfața catod/electrolit este influențat fie direct de prezența în baia galvanică a aditivilor, existând interacțiuni chimice între cele două specii, în imediata apropiere a catodului, cu formarea de combinații metalice complexe cu un coeficient de difuziune mai mic, fie indirect, când etapa lentă a procesului catodic global este identificată ca fiind difuzia moleculelor de aditiv din masa electrolitului spre interfața și datorită coeficient de mic difuzie mic va limita întregul proces de depunere a metalului [89]. Aditivi utilizați sunt responsabili de scăderea densității de curent limită ca o consecință a micșorării coeficientului de difuzie a ionilor metalici prin scăderea vâscozității electrolitului în stratul limită de difuziune concomitent cu micșorarea convecției naturale. Pe măsură ce aditivii sunt consumați în procesul catodic, este influențată nu numai capacitatea de nivelare exercitată de aceștia, ci și etapa de transport a acestor compuși spre suprafața catodului [135].

Transferul de sarcină este influențat prin electrosorbția aditivilor la interfață, consecințele fiind modificarea cineticii procesului catodic prin reducerea suprafeței utile pentru depunerea metalului dorit prin blocarea unei părți din site-urile active și modificarea capacității dublului strat electrochimic. Influența acestor compuși este mult mai complexă în cazul în care transferul de sarcină decurge în mai multe etape succesive, modificările generate de compușii adăugați regăsindu-se nivelul fiecărei etape componente [127].

La fel de complexă este influența aditivilor în etapa de cristalizare, moleculele acestor compuși acționând la nivel de microstructură, în toate subetapele acestui proces prin [56]:

- blocarea parțială și preferențială a suprafeței active a catodului, coordonând gradul de acoperire a substratului cu adioni metalici nou formați;
- modificarea procesului de nucleație, fie din rațiuni energetice, fie din rațiuni geometrice;
- modificarea condițiilor de creștere a cristalelor formate.

Aditivii din băile galvanice blochează centrii de creștere a cristalelor și încorporare a atomilor de metal nou formați în locuri optim energetic (trepte, colțuri,

goluri etc.) după următorul mecanism desfășurat la nivel microstructural: dacă moleculele de aditiv ajunse prin difuzie, apoi adsorbite pe suprafața catodului întâlnesc o treaptă în curs de dezvoltare, treapta va tinde fie să se deformeze fie să crească în grosime pentru a depăși aditivul idnetificat ca fiind un obstacol și se realizează blocarea centrilor de creștere a cristalelor, însoțită de înglobarea moleculelor de aditiv în stratul metalic nou format [108].

1.2.5. Tipuri de mecanisme de acțiune ale aditivilor

După ce s-a demonstrat utilitatea introducerii în băile galvanice a aditivilor, studiile s-au focalizat pe explicarea mecanismelor de acțiune a acestora în diferitele etape ale procesului catodic de depunere a metalelor. Astfel, s-au formulat diferite teorii susținute de studii experimentale care au concluzionat că, în cazul aditivilor care au un rol complex atât de agent de nivelare, cât și ca substanță cu proprietăți tensioactive, mecanismul implică adsorbția pe zonele favorizate din punct de vedere energetic (colțuri sau muchii) de pe suprafața catodului, împiedicând în aceste zone descărcarea cationilor metalici sau poziționarea atomilor de metal formați în procesul catodic, direcționând aceste procese către zone defavorizate energetic, astfel realizându-se nivelarea straturilor de metal depuse galvanic [56,70]. Diferite etape componente ale mecanismului de acțiune a aditivilor în procesul catodic sunt specifice fiecărui tip de depunere metalică, fiind totodată dependente de condițiile de electroliză, astfel că o clasificare bine delimitată a acestora este dificil de realizat în mod riguros. Singura clasificare posibilă este funcție de etapa determinantă de viteză a procesului de depunere catodică a metalelor, acestea fiind împărțite în două clase:

- mecanisme controlate de difuzie;
- mecanisme nedifuzive.

1.2.5.1. Mecanisme controlate prin difuzie

Exercitarea controlului difuziv asupra procesului global de depunere catodică a metalelor se datorează deplasării lente spre suprafața catodului metalic a cationilor metalului util și/sau ale moleculelor aditivului, fiecare dintre cele două procese influențând cinetica acestei etape în diferite domenii ale suprapotențialului electrodului. Transportul aditivilor spre catod ca etapa determinantă de viteză se datorează pe de o parte concentrațiilor mici ale acestor compuși în baia galvanică comparativ cu concentrația ionilor metalici utili, care se vor descărca catodic, iar pe de altă parte intervalului densităților de curent în care este condus procesul de electroliză, valori inferioare celei a densității de curent limită caracteristică procesului de reducere a cationilor pe suport [136,137].

Un mecanism al procesului de electrod controlat de difuzia aditivului presupune că o concentrație mai mare de molecule din acești compuși se deplasează spre catod, iar după ce acestea ajung în zona adiacentă acestuia, se absoarbe preferențial pe proeminențele suprafeței și nu în golurile existente în substrat sau în startul de metal proaspăt electrodepus, consecința fiind direcționarea adatomilor formați prin descărcarea cationilor metalului util către golurile existente pe suprafața catodului [138].

Tipul de proces, difuzia cationilor metalici sau a aditivilor, care exercita controlul difuziv asupra procesului global este dependentă de valoarea suprapotențialului catodului. Astfel, la valori mici ale suprapotențialului catodului, transportul către interfața a moleculelor de aditiv este procesul determinant de viteză,

fapt demonstrat experimental prin studiul influenței agitării electrolitului asupra curbelor de polarizare, știind că prin această metodă se favorizează creșterea polarizării electrodului, implicit creșterea suprapotențialului, indicând concentrație crescută de molecule de aditiv la interfața catod/soluție de galvanizare, consecința fiind nivelare eficientă a depozitului.

Controlul cineticii procesului datorat difuziei ionilor metalici spre suprafața catodului este caracteristică domeniului densităților de curent mari și/sau valorilor mari ale grosimi stratului limită de difuzie [56].

Chiar dacă ar putea deveni etapă determinantă de viteză difuzia pe suprafața catodului a adatomilor metalici proaspăt formați, studiile au arătat că acest fapt ar putea fi posibil doar dacă valoarea potențialului electrodului ar fi foarte apropiată cele de echilibru, ceea ce implică valori extrem de mici ale densității de curent la care ar trebui condus procesul galvanic, mult sub cele optime din practică. La valori mari ale densității de curent, această proces nu poate fi determinant de viteză.

Controlul difuziv asupra cineticii procesului catodic se poate întâlni în cazul în care între cationii metalului util și moleculele de aditivi există reacții cu formare de combinații complexe cu volum mare, care vor determina o scădere a vitezei de deplasare a speciilor electroactive utile spre catod, implicit favorizând apariția difuziei.

De asemenea, este posibil ca aspecte legate de suprafața suportului metalic catodic, în special defectele (superficiale sau nu) acestuia să influențeze procesele de difuziune detaliate anterior [127,138].

1.2.5.2. Mecanisme nedifuzive

Acest tip de mecanism este specific cazului când fie transferul de sarcină (mono sau polielectronic) sau inserția adatomilor de metal formați la catod în rețeaua cristalină reprezintă etapa determinantă de viteză pentru întregul proces catodic. Prin utilizarea aditivilor, nivelarea și luciul depozitului format reprezintă cei doi parametri urmăriți, iar din punct de vedere al controlului procesului global există factori nedifuzivi care vor influența cinetica electrodepunerii. Acești factori sunt diferite aspecte cristalografice specifice depozitului catodic format, proprietățile complexante și electrosorbitive ale unor aditivi, etc. Pornind de la aceste aspecte studiile au arătat că existe mai multe mecanisme nedifuzive, în care unul sau unii factori pot fi implicați individual sau grupat. Dintre care cele mai des întâlnite clasificate funcție de factorul determinant implicat, sunt mecanismele [139]:

- bazate pe electrosorbție;
- cu formare de compuși complecși;
- cu formare de perechi de ioni;
- cu modificarea tensiunii interfaciale;
- cu formare de starturi superficiale subțiri pe suprafața electrodului.

1.2.5.3. Mecanisme controlate prin electrosorbție

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. Tipurile de mecanisme de electrosorbție cunoscute sunt [56,100]:

Electrosorbția sensibilă la structură se referă la selectivitatea cu care agentul de nivelare sau de luciu se adsorbe pe un anumit material electrodic, acceptându-se doar molecule, în general ale compușilor organici, care au caracteristici structurale: dimensiuni, formă și structură electronică, compatibile cu cele ale substratului metalic pe care se realizează electodepunerea. Procesul este cunoscut sub numele de *chemosorbție* și presupune existența unor distanțe interatomice adecvate care permite reținerea moleculelor organice de aditiv. 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 [56,127,130]:

- *Electrosorbția sensibilă la densitate de curent* implică faptul că electrosorbția compusului organic component al aditivului pe suprafața catodului nu este influențată de natura metalului, ci doar de forma electrodului și de densitatea de curent. Efectul acestor dependențe este o adsorbție mai puternică pe proeminențele suprafeței, specifice unui câmp electric mai intens care obligă descărcarea cationilor metalici în zonele mai puțin favorizate energetic.

În cele mai multe cazuri specifice practicii galvanice, cele două tipuri de electrosorbție fie acționează împreună, fie interferează.

- Electrosorbția poate fi blocantă sau non-blocantă. Electrosorbția non-blocantă afectează vitezele de nucleație ale grăunților de cristalizare și creștere a cristalelor formate, în timp ce o electrosorbție blocantă are un impact mai mare în stadiile finale ale creșterii cristalelor, după ce cristalele învecinate au format un strat metalic prin coalescență. Procesul blocant este frecvent în cazul în care aditivi organici în special cei cu molecule voluminoase și a coloizilor, existenți în băile galvanice sunt adsorbiți ireversibil la interfața catod/electrolit [129,140].

1.2.5.4. Mecanisme cu formare de complecși

Aditivii, în special substanțele organice, adsorbite pot forma combinații complexe împreună cu cationii metalului util, ceea ce favorizează creșterea concentrației speciilor electroactive pe suprafața electrodului și la accelerarea procesului de reducere (adsorbție indusă). În alte situații, adaosul organic complexant creează punți de legătură între electrod și ionii metalici, modificând viteza transferului de sarcină [89,138].

În anumite cazuri speciale, atunci când reducerea ionilor metalici are loc în etape succesive, ionii cu număr de oxidare intermediar pot reacționa cu moleculele de aditiv, ceea ce influențează mecanismul electrosorbției și modifică cinetica procesului de depunere electrochimică. Polarizarea catodului crește prin intensificarea agitării soluției în timpul electrolizei băii galvanice și creșterea concentrației de aditiv adăugată în baia galvanică, iar polarizarea scade în măsură ce concentrația ionilor metalici crește, la un conținut constant de adaos organic [65,66].

1.2.5.5. Mecanisme cu formare de perechi de ioni

În procesul de electrodepunere, ionul complex care conține metalul care urmează să fie depus poate avea o sarcină variabilă, pozitivă sau negativă. Când specia electroactivă este un anion, acesta trebuie să depășească o barieră electrică pentru a fi electrosorbită pe catod. De exemplu, o sare cuaternară de amoniu care

conține un cation capabil să formeze o pereche cu ionul complex negativ poate reduce bariera de energie și astfel, poate accelera reacția de reducere a ionului negativ, dacă reacția este controlată printr-un mecanism electrosorbțiv [141].

1.2.5.6. Mecanisme cu modificarea tensiunii interfaciale a electrodului

În procesul de electrodepunere, etapa de electrosorbție a aditivilor are un rol important, fiind specifică doar în cazul compușilor care prezintă proprietăți tensioactive, având ca efect direct modificarea drastică a tensiunii interfaciale a suportului catodic [139]. Adsorbția unor substanțe cu proprietăți tensioactive puternice poate duce la hidrofobizarea substratului metalic. Filmul hidrofob format la concentrații inferioare concentrației critice micelare poate facilita udarea suprafeței metalice de către H_2 sau alte substanțe hidrofobe, ajutând astfel la îndepărtarea lor de pe suprafață. În cazul în care filmul hidrofob este încărcat electric, el poate atrage ionii care urmează să fie reduși. În alte cazuri, permite unor compuși nepolari să ude suprafața electroodică. La creșterea concentrației substanței tensioactive în soluție, pe electrod se pot forma multistraturi, iar proprietățile suprafeței se modifică, aceasta putând deveni hidrofobă, hidrofilă, apoi din nou hidrofobă. Hidrofobizarea sau hidrofilizarea suprafeței metalice în creștere poate influența mecanismul electrodepunerii prin modificarea chimică a electrodului [56,142].

1.2.5.7. Mecanisme cu formare de filme chimice pe electrod

Anumite aditivi cu rol de nivelare influențează structura cristalină a depozitului metalic format catodic fără a se fixa printr-un mecanism de electrosorbție pe suprafața suportului. Prin inserția aditivului în structura cristalină a stratului metalic depus catodic, structura acestuia se modifică și blochează creșterea cristalelor, împiedicând difuzia superficială a atomilor formați ca urmare a reacției de descărcare a cationilor utili, ceea ce conduce inevitabil la apariția unor noi centri de nucleație și implicit la micșorarea dimensiunilor cristalelor metalice [68,69].

1.2.5.8. Efectul sinergetic al unor aditivi

În literatura de specialitate sunt menționate cazuri în care mai mulți aditivi utilizați simultan în băile galvanice și își interferează efectul, având ca rezultat obținerea unor depozite catodice de calitate superioară (nivelate sau lucioase). Aceste adaosuri nu au un efect benefic atunci când sunt utilizate individual, dar produc efecte remarcabile când sunt utilizate în diverse combinații [87,116].

În cazul depunerii nichelului în băile slab acide de tip Watts, frecvent se utilizează doi agenți de luciu pentru a obține depozite de calitate superioară [124].

Apariția efectului sinergetic se datorează interacțiunilor dintre moleculele diversilor compuși organici. Este posibil să se formeze în sistemul electrochimic noi specii moleculare, unul dintre compuși având un puternic impact asupra gradului de adsorbție al celuilalt [144].

În anumite situații, efectul sinergetic al unor amestecuri de aditivi rezultă din faptul că fiecare adaos are un efect specific asupra cineticii transferului de sarcină și a nucleației, precum și din sensibilitatea opusă la agitație. De exemplu, un adaos din amestec poate inhiba puternic nucleația în timp ce altul poate inhiba puternic transferul de sarcină și slab electrocristalizarea. S-a sugerat, de asemenea, că un anumit raport al concentrațiilor aditivilor din baia galvanică poate asigura o nivelare

optimă prin menținerea unui suprapotențial de transfer de sarcină moderat și în același timp, o variație moderată și constantă a centrilor activi cu suprapotențialul catodic [145,146].

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.

2. COROZIUNEA METALELOR

Transformările pe care le suferă societatea sub influența factorilor geo-politici, a crizelor financiare, energetice și de materii prime, mai nou și ca urmare a pandemiilor, au condus la restructurarea economiei globale. Economii tradiționale, mari consumatoare de materii prime și energie, au fost treptat înlocuite de economii informațional-electronice, mai ales în țările dezvoltate [146].

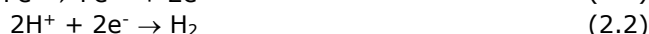
Cu toate acestea, pe plan mondial, se menține în continuare un consum ridicat de materiale pentru producția bunurilor industriale și a celor de larg consum, metalele și aliajele metalice ocupând un loc de frunte. Din păcate, o mare parte dintre materialele metalice se degradează sub acțiune mediului înconjurător, proces cunoscut sub numele de coroziune. Conform definiției date de către H.H. Uhlig, coroziunea reprezintă atacul distructiv asupra unui metal sau aliaj printr-o reacție chimică sau electrochimică în mediul ambiant [147].

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 [148]. De aici rezultă necesitatea cercetării în continuare a proceselor de coroziune, în vederea identificării unor metode mai eficiente de inhibare. P.A. Schweitzer a arătat că pierderile economice provocate de coroziune sunt de două tipuri: pierderi directe, datorate înlocuirii pieselor corodate și pierderi indirecte, datorate opririi sau întreruperii funcționării unor instalații sau utilaje, în vederea înlocuirii pieselor corodate [149].

Elaborarea unor metode de protecție a fost posibilă doar după descifrarea mecanismelor sub care se manifestă coroziunea. Au fost identificate mai multe tipuri de procese de coroziune funcție de natura materialului metalic și a condițiilor ambientale. Tematica abordată în cadrul tezei de doctorat se referă la coroziunea în medii agresive apoase.

2.1. Mecanisme de coroziune

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. De exemplu, în cazul coroziunii fierului într-o soluție apoasă de electrolit, ionizarea fierului (2.1) este însoțită de reacția catodică de degajare a hidrogenului (2.2) [150-152].



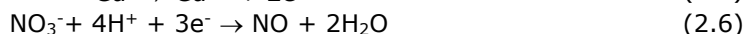
Reacția globală care se obține prin însumarea reacției de ionizare a fierului și a celei de reducere a ionilor de hidroniu reprezintă procesul de coroziune a fierului în mediul considerat (2.3).



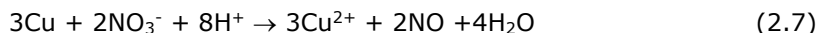
Din punct de vedere termodinamic, cele două reacții cuplate ale procesului de coroziune se pot desfășura numai dacă potențialul reversibil al cuplului redox Fe^{2+}/Fe este mai negativ decât cel al cuplului H^+/H_2 [153]. Din acest motiv, în soluții neutre, pe fier, reacția de degajare a hidrogenului nu mai este posibilă. În aceste condiții, coroziunea fierului are loc numai dacă în soluție există oxigen dizolvat, prin a cărui reducere se consumă excesul de electroni rezultat la ionizarea fierului (2.4).



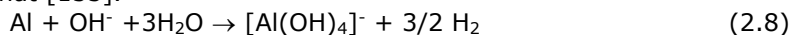
Spre deosebire de fier, în soluția de acid clorhidric, cuprul nu este corodat în absența oxigenului, întrucât este mai nobil decât hidrogenul, dar este corodat în soluție de acid azotic. În acest caz procesul anodic de ionizare a cuprului (2.5) este cuplat cu procesul catodic de reducere a ionilor azotați la monoxid de azot (2.6) [154].



Coroziunea cuprului în soluții de acid azotic este reprezentată de reacția globală (2.7).



Coroziunea metalelor în soluții apoase poate avea loc și cu formare de anioni complecși ai metalelor. Elocventă în acest sens este coroziunea aluminiului în soluțiile hidroxizilor alcalini, în care aluminiul trece în soluție sub forma anionului tetrahidroxoaluminat [155].



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 [156]. Scopul acestor reprezentări grafice este identificarea condițiilor în care metalele și aliajele devin stabile în soluții apoase. Pe o diagramă Pourbaix, se disting trei regiuni distincte: domeniul de stabilitate, în care metalul este imun din punct de vedere termodinamic, domeniul de coroziune, în care metalul este corodat cu o anumită viteză și domeniul de pasivare, în care metalul, deși instabil termodinamic, nu este corodat datorită peliculelor protectoare formate pe suprafață.

2.2. Protecție anticorozivă

În Figura 2.1 este redată diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe-H₂O. Regiunea în care fierul este stabil (verde) corespunde domeniului de imunitate a metalului în soluții apoase, regiunea în care sunt stabili oxizii Fe₂O₃ și Fe₃O₄ (albastru) reprezintă domeniul de pasivitate, iar regiunea în care sunt stabili ionii Fe²⁺ și Fe³⁺ (galben) este domeniul de coroziune.

Pe baza diagramelor Pourbaix, se pot elabora metode de mărire a rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor în soluții apoase prin modificarea pH-ului și/sau a potențialului interfeței metal/soluție de electrolit. Aceste metode acționează asupra termodinamicii proceselor de coroziune.

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.

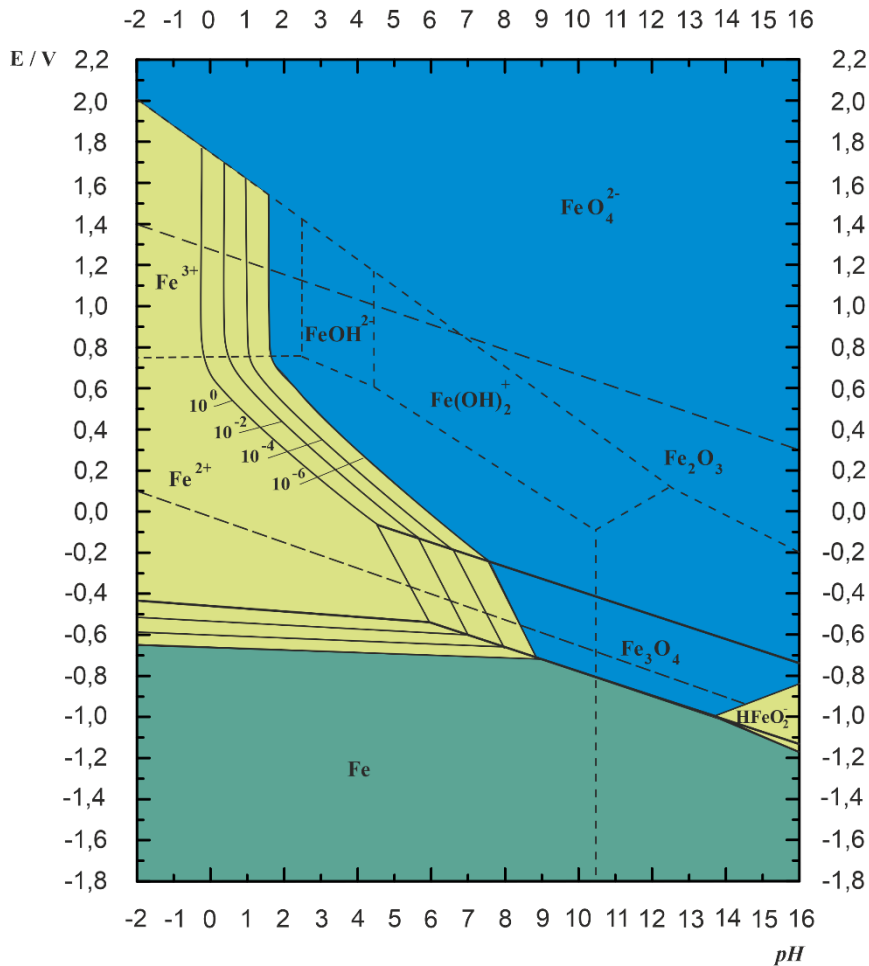


Fig. 2.1. Diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe - H₂O.

Inhibitorii de coroziune sunt substanțe chimice care adăugate în mediul agresiv încetinesc procesul de degradare a metalului. Cantitățile de substanță folosite ca inhibitori sunt mult mai mici în raport cu mediul coroziv, de regulă de ordinul unităților de ppm, până la câteva mii de ppm. Natura chimică a inhibitorilor este funcție, în primul rând, de natura materialului metalic, dar și de mediul în care se utilizează, precum și de condițiile de lucru, cum ar fi regimul termic sau hidrodinamic [157].

Eficiența unui inhibitor EI (%) este dată de relația (2.9) [158].

$$EI (\%) = \frac{W_{\text{corr}}^0 - W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0} \cdot 100 \tag{2.9}$$

în care: W_{corr}^0 este viteza de coroziune în absența inhibitorului, W_{corr} - viteza de coroziune în prezența inhibitorului ($\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$).

În relația (2.9), vitezele de coroziune pot fi înlocuite cu curenții de coroziune corespunzători, obținuți direct de pe diagramele Tafel (2.10) [159].

$$EI (\%) = \frac{i_{corr}^o - i_{corr}}{i_{corr}^o} 100 \quad (2.10)$$

în care: i_{corr}^o este curentul de coroziune în absența inhibitorului, i_{corr} – curentul de coroziune în prezența inhibitorului ($A m^{-2}$).

De asemenea, eficiența inhibitoare poate fi calculată pe baza rezistențelor la transfer R_{ct} , disponibile prin spectroscopie de impedanță electrochimică (2.11) [160]:

$$EI (\%) = \frac{R_{ct}^o - R_{ct}}{R_{ct}^o} 100 \quad (2.11)$$

Condițiile generale pe care trebuie să le îndeplinească inhibitorii sunt următoarele:

- stabilitate chimică în mediul agresiv, în condițiile de lucru (temperatură, prezența oxigenului sau a hidrogenului);
- reacție rapidă în mediul agresiv;
- eficiență ridicată la concentrații reduse;
- să nu influențeze procesele tehnologice care se desfășoară în soluțiile în care sunt folosiți;
- să nu influențeze calitatea produselor obținute în mediile de lucru [157].

Există mai multe criterii de clasificare a inhibitorilor, cele mai importante se referă la natura substanțelor folosite sau la reacția electrochimică inhibată. Conform primului criteriu de clasificare, inhibitorii pot fi substanțe anorganice sau organice. Al doilea criteriu de clasificare pare mai riguros, împărțind inhibitorii în trei categorii: inhibitori anodici, inhibitori catodici și inhibitori micști.

Inhibitorii anodici acționează asupra procesului de ionizare a metalului. Pot fi substanțe care formează pe zonele anodice pelicule protectoare sau oxidanți care se reduc cu viteză suficient de mare astfel încât curentul anodic depășește curentul critic la care se instalează starea de pasivitate. Inhibitorii de coroziune catodici acționează asupra procesului de degajare a hidrogenului sau de reducere a altor specii chimice prezente în soluția apoasă, prin formarea pe zonele catodice a unor pelicule insolubile, care împiedică desfășurarea procesului de reducere cuplat cu ionizarea metalului [161].

2.2.1. Inhibitori de coroziune organici

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, As, O) sau legături multiple C-C. În Tabelul 2.1 sunt redată câteva dintre grupele funcționale active în procesul de inhibare a coroziunii metalelor și aliajelor în soluții apoase [162,163].

Inhibitorii organici pot acționa atât asupra zonelor catodice, cât și a celor anodice. Inhibitorii catodici încetinesc reacția de degajare a hidrogenului sau de reducere a oxigenului dizolvat în soluție, deplasând potențialul de coroziune spre valori mai negative, în timp ce inhibitorii anodici reduc viteza reacției de ionizare a metalului, deplasând potențialul de coroziune spre valori mai pozitive, așa cum rezultă din diagramele Tafel (Fig. 2.2a și b). Și în cazul inhibitorilor organici există inhibitori micști, în situația în care adsorbția moleculelor organice se poate face atât pe suprafața zonelor catodice, cât și a celor anodice (Fig. 2.2c) [157].

Tabelul 2. 1. Grupe funcționale active în procesul de inhibare a coroziunii.

Nume	Grupa funcțională		
Legătură dublă	$>C=C<$	Triazol	$-N=N-NH-$
Legătură dublă conjugată	$>C=C-C=C<$	Amine secundare	$>NH$
Legătură triplă	$-C\equiv C-$	Amine terțiare	$>N-$
Hydroxil	$HO-$	Amoniu	R_4N^+
Aldehidă	$-HC=O$	Tiol	$-SH$
Cetonă	$>C=O$	Sulfoxid	$>S=O$
Carboxil	$-COOH$	Sulfură	$-S-$
Amido	$-CONH_2$	Tio	$-C=S$
Amină primară	$-NH_2$	Epoxi	$>C-O-C<$
Imino	$=NH$	Fosfo	$-P-$

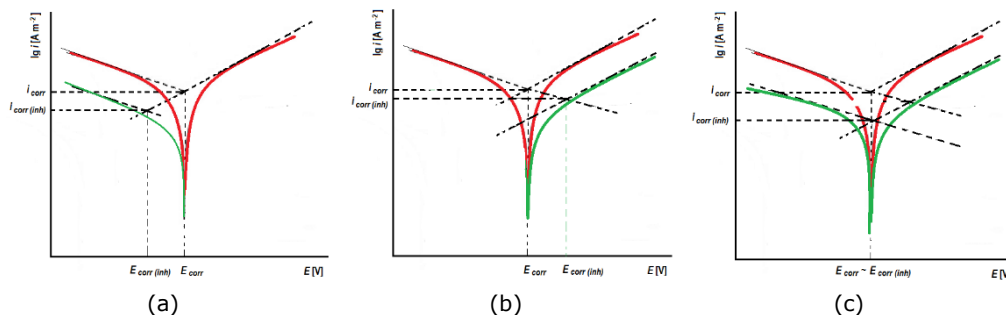


Fig. 2.2. Influența inhibitorilor de coroziune organici asupra potențialului de coroziune: inhibitor catodic(a), inhibitor anodic (b), inhibitor mixt (c).

Mecanismul cel mai simplu propus pentru acțiunea inhibitorilor organici este adsorbția acestora pe suprafața metalului prin intermediul perechilor de electroni neparticipanți ai heteroatomilor din molecula inhibitorului sau a electronilor π ai legăturilor multiple carbon – carbon. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu compușii organici tensio-activi.

O serie de rezultate experimentale au arătat faptul că inhibitorii organici pot acționa și asupra stării de pasivitate a metalului. De exemplu, instalarea stării de pasivitate a fierului este stimulată de prezența unor amide [164]. Efectul este datorat adsorbției moleculelor organice în stratul de oxid, având ca rezultat micșorarea conductivității peliculei protectoare și implicit reducerea vitezei de difuzie a ionilor de metal spre soluția de electrolit.

Cele mai cunoscute clase de compuși organici folosite ca inhibitori sunt cele care conțin în molecula lor structuri de genul celor indicate în Tabelul 2.1. Un loc important este ocupat de compușii organici cu azot: amine primare, secundare, terțiare, diamine și săruri cuaternare de amoniu [157]. Cercetări recente au identificat noi inhibitori organici cu azot, cum sunt 3-metoxipropil-amina pentru protecția oțelului X80 în apă salină [165], N-(5-nitro-2-hidroxibenziliden)piridin-4-amină [166], bromura de 11-metoxi-11-oxo-N,N,N-tripropilundecan-1-aminu și bromura de 11-((2-((2-aminoetil)amino)etil)amino)-11-oxo-N,N,N-tripropilundecan-1-aminu [167], N-oleil-1,3-propandiamina [168] și 3,3'-diaminidipropilamina [169], pentru oțelul carbon în soluții de acid clorhidric. Iminele s-au dovedit, de asemenea, buni inhibitori

de coroziune pentru metale în soluții apoase [170]. Eficiența ridicată a fost înregistrată în special la derivații din clasa bazelor Schiff [171-172], pentru oțel carbon [172-179] și pentru cupru [180].

În ultimii ani, au fost intensificate cercetările asupra combinațiilor heterociclice organice în calitate de inhibitori de coroziune. O prezentare exhaustivă a acestora a fost realizată de M. A. Quraishi și colab. [181] pentru medii acide neutre și bazice, insistându-se asupra inhibitorilor prietenoși cu mediul ambiant. Metodele cuantice de simulare și modelare a efectului inhibitor, utilizând metoda DFT (density-functional theory), au arătat că piridina și derivații ei au un apreciabil efect inhibitor pentru metale în soluții apoase. Acest efect se datorează faptului că molecula de piridină posedă o pereche de electroni neparticipanți la atomul de azot și un dipol moment de 2,2 D, ceea ce permite o acumulare a moleculelor la interfața metal/soluție, realizându-se astfel un strat hidrofob, care împiedică difuzia speciilor chimice implicate în procesul de coroziune [182]. Cei mai relevanți parametri moleculari sunt E_{HOMO} (energia orbitalului molecular ocupat de energie cea mai ridicată), E_{LUMO} (energia orbitalului molecular neocupat de energie cea mai joasă), diferența de energie între cele două niveluri $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, electronegativitatea absolută (χ), duritatea chimică absolută (η), sensibilitatea chimică (σ), nucleofilicitatea (ν), dipol momentul (μ) și fracția de electroni (ΔN) [183-185]. Este important de menționat faptul că efectul donor de electroni al moleculei inhibitoare crește cu creșterea valorii E_{HOMO} și cu micșorarea diferenței ΔE . O valoare mărită a electronegativității și a durității chimice stimulează efectul inhibitor. Pe de altă parte, trebuie ținut cont de faptul că molecula de dipol a inhibitorului se plasează preferențial perpendicular pe liniile echipotențiale de la interfața metal/soluție apoasă [186].

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 triazină sunt înlocuiți cu grupări hidrofobe voluminoase [187]. Eficiență asemănătoare au și derivații chinolinei și chinoxalinei care conțin în molecula lor unul, respectiv doi heteroatomi de azot. Si în acest caz, substituienții voluminoși măresc efectul inhibitor, mai ales dacă aceștia conțin structuri cu electroni π sau perechi de electroni neparticipanți [188,189]. Molecule și mai voluminoase, eficiente, de asemenea, ca inhibitori de coroziune sunt cele ale ftalocianinei și naftalocianinei, precum și ale derivaților lor [190]. Pentru inhibarea coroziunii oțelurilor carbon, cuprului și aluminiului în medii acide, s-au dovedit a fi eficienți derivați ai imidazolilor [191].

Combinațiile 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. Un exemplu în acest sens este 2-hidrazino-6-metil-benzotiazol, un excelent inhibitor pentru coroziunea oțelului carbon în medii acide [192]. Si alți derivați ai benzotiazolului au suscitat interesul cercetătorilor în demersul protecției anticorozive a oțelurilor carbon în soluții agresive. Eficiența ridicată a fost dovedită și în cazul altor doi derivați: 2-(n-hexilamino)-4-(3'-N,N-dimetilamino-propil)amino-6-(benzotiazol-2-il)tio-1,3,5-s-triazina și 2-(n-octilamino)-4-(3-N,N-dimetilaminopropil)amino-6-(benzotiazol-2-il)tio-1,3,5-s-triazina [193]. Efecte similare au fost înregistrate și pentru 2-mercaptobenzotiazol și 2-aminobenzotiazol [194], precum și în cazul 4-metil-3-fenil-2(3H)-tiazoleionă și a iodurii de 4-metil-2-(metiltio)-3-feniltiazol-3-ium [195]. În aceleași circumstanțe, rezultate notabile au fost

raportate pentru trei derivați ai bis-benzotiazolului: 2,6-bis(2-benzotiazolil)piridină (BBTP), bis(2-benzotiazolilmetil)sulfură (BBTMS) și 1,2-bis(benzotiazolil)etenă [196]. D. K. Verma și colab. au testat ca inhibitori de coroziune pentru oțelul carbon și derivați heterococlici cu sulf cu toxicitate mai redusă: N-hidroxibenzotioamidă, 4-bromo-N-hidroxibenzotioamidă și 4-metoxi-N-hidroxibenzotioamidă [197]. Ca inhibitor cu toxicitate redusă a fost testat și S-(benzo[d]tiazol-2-il)(E)-2-(2-aminotiazol-4-il)-2-(metoxiimino)etantioat, care conține în molecula sa 3 atomi de sulf și 2 atomi de oxigen, fiecare având câte două perechi de electroni neparticipanți și 4 atomi de azot cu câte o pereche de electroni neparticipanți [198]. Pentru protecția obiectelor de bronz în soluții acide ($pH = 3$), au fost studiate efectele inhibitoare pentru patru derivați ai tiadiazolului: 2-mercapto-5-amino-1,3,4-tiadiazol; 2-mercapto-5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol; și 2-mercapto-5-fenilamino-1,3,4-tiadiazol, dintre care primii doi compuși s-au dovedit a fi mai eficienți [199]. Rezultate similare au fost obținute și cu alți derivați ai tiadiazolului [200-202].

Cercetările efectuate la sfârșitul secolului trecut au condus la descoperirea unor compuși alifatici cu sulf, având o eficiență inhibitoare remarcabilă. Pentru protecția oțelului carbon, în mediu foarte agresiv ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$), clorhidratul de (2S)-2-amino-4-metilsulfanilbutanoatul de metil s-a dovedit a fi foarte eficace [203]. De asemenea, tot pentru oțelul carbon, în același mediu, rezultate foarte bune au fost obținute și cu 2-mercaptoetanol, acid [(2-ethoxiethyl)tio]acetic, acid 2-(11-hidroxiundecilsulfanil)acetic și acid 11-(carboximetilsulfanil)undecanoic [204].

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. Numeroase studii au abordat folosirea ca inhibitor a acidului glutamic și a derivaților acestuia. Eficiența inhibitoare a acidului glutamic este datorată volumului molecular mare, precum și adsorbției puternice pe suprafața metalului prin intermediul atomilor de oxigen (Fig. 2.3). Acidul glutamic și derivații săi sunt eficienți și în mediul bazic, dar la mărirea pH -ului mediului agresiv, eficiența inhibitoare este îmbunătățită [205].

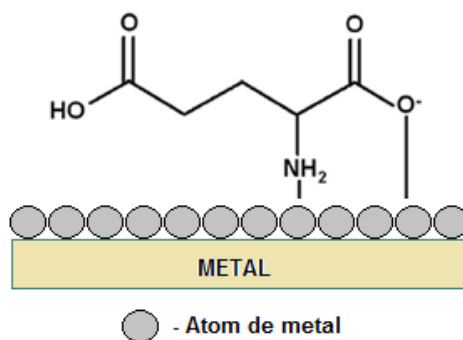


Fig. 2.3. Adsorbția acidului glutamic pe suprafața metalului [205].

D.S. Chauhan și colab. au examinat o serie de aminoacizi ca inhibitori de coroziune, având în vedere disponibilitatea acestora, absența toxicității, biodegradabilitatea și, nu în ultimul rând, prețul scăzut. Rezultatele prezentate se referă la amino-acizi, cum sunt: glicină, alanină, cisteina, histidina, triptofan, serina, acid aspartic, acid glutamic, fenilalanină, valină, leucină, precum și la derivați ai acestora. Eficiențe inhibitoare consistente au fost obținute pentru oțeluri carbon, cupru și

aluminiiu [206]. Studii de dinamică moleculară și chimie cuantică au fost aplicate pentru investigarea proprietăților inhibitoare ale argininei, glutaminei și asparaginei pentru aluminiiu și aliajele de aluminiiu în soluții de clorură de sodiu. Rezultatele au arătat că cu cât energia de adsorbție în valoare absolută este mai mare, cu atât eficiența inhibitoare este mai mare [207]. Factorii care influențează eficiența inhibitoare a amino-acizilor și a derivaților a fost analizată de B. El Ibrahim și colab. și prezentată sugestiv în Fig. 2.4. Autorii s-au referit la inhibarea coroziunii cuprului, fierului și aluminiiului, precum și la aliajele metalelor respective [208].

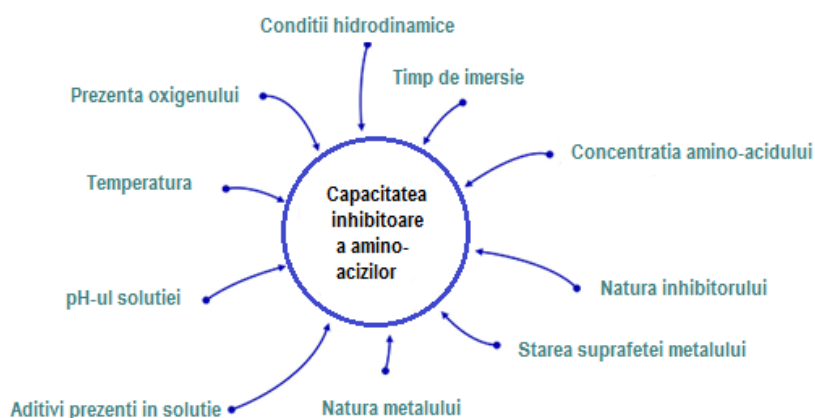


Fig. 2.4. Factorii care influențează eficiența inhibitoare a amino-acizilor și a derivaților [208].

Metoda DFT a fost aplicată și în cazul amino-acizilor (cisteină – CYS, acid glutamic – GLA, glicină – GLY) și a derivatului glutationă (GLT) studiați în calitate de inhibitori pentru protecția cuprului. Calculele de chimie cuantice referitoare la E_{HOMO} , E_{LUMO} și $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ au relevat faptul că eficiența inhibitoare scade în ordinea $\text{GLT} > \text{CYS} > \text{GLA} > \text{GLY}$ [209]. Eficiențe inhibitoare substanțiale au fost obținute utilizând doi derivați de amino-acizi (5-(mercaptometil)-3-fenil-2-tioxoimidazolidin-4-onă și 5-((benziltio)metil)-3-fenil-2-tioxoimidazolidin-4-onă) ca inhibitori pentru protecția oțelului [210]. Un studiu sistematic asupra unui amino-acid (L-histidină) ca inhibitor de coroziune pentru oțel carbon în soluție slab acidă conținând acid acetic – acetat de sodiu a fost finalizat de M. Bobină și colab. Au fost obținute valori apropiate ale eficienței inhibitoare, determinată atât prin metoda gravimetrică, cât și prin metoda pantei Tafel, rezultatele fiind validate prin spectroscopie de impedanță electrochimică [211]. Un număr de șase amino-acizi (acid glutamic, metionină, histidină și arginină [212]; cisteina și fenil alanina [213]) au fost testați, cu rezultate apreciable, pentru protecția bronzului în soluții aerate slab acide ($\text{pH}=5$).

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 [214]. 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-aciziteoflină, cumarină și altele [215]. Cercetările recente asupra compușilor naturali apelează nu numai la determinări gravimetrice și electrochimice, ci și la metode computaționale de modelare și simulare, cum este cazul extractului de *Malva sylvestris*, un bun inhibitor pentru oțelul carbon în medii salin [216]. Pentru același metal, extractele din frunze de *Allamanda cathartica* [217], frunze de *Citrus Aurantium* [218] sau din *Brassica oleracea L* [219] au același efect în mediu acid. Extractul de usturoi (*Allium sativum*) s-a dovedit foarte eficient pentru protecția oțelului inoxidabil SS304 în soluții de acid clorhidric [220], în timp ce extractul din fructe de *Idesia polycarpa* protejează cuprul în soluție de acid sulfuric diluat [221].

Un review consistent asupra utilizării extractelor din plante ca *inhibitori verzi* pentru oțeluri a fost realizat de S. Z. Salleh et al. Autorii analizează efectele anticorozive ale extractelor, prezentând și solvenții cei mai potriviți pentru extracția compușilor utili: acetonă pentru flavonoli și taninuri, cloroformul pentru flavonoide și terpenoide, etanol pentru alcaloizi și polifenoli, eter pentru alcaloizi, cumarine, acizi grași și terpenoide, metanol pentru antocianine, flavone, lactone, polifenoli și terpenoide, apă pentru antocianine, polipeptide, taninuri, terpenoide și amidon [222].

Stadiul actual al cercetării în domeniul *inhibitorilor verzi* pentru oțeluri este analizat în mod pertinent de Hongyu Wei și colab., care au identificat patru tipuri de legături între substratul organic și suprafața fierului: interacțiuni electrostatice între sarcina moleculei de inhibitor și sarcina de semn opus a metalului (adsorbție fizică), interacțiuni între inhibitorii protonați și excesul de sarcini negative al metalului, proces care decurge în special în mediu acid (adsorbție preponderent fizică), interacțiuni de natură chimică între perechile de electroni π sau neparticipanți ale substanței organice și orbitalii d de pe ultimul strat al atomilor de fier (adsorbție chimică) și formarea unor pelicule protectoare de tip chelați (reacție chimică) [223].

Cercetările efectuate în ultimii 20 de ani pentru protecția aluminiului cu inhibitori naturali au fost recenzate de K. Xhanari și colab. Inhibitorii au fost clasificați după tipul de solvent utilizat la extracție, pentru cei mai mulți dintre aceștia solventul a fost apa, evitându-se astfel folosirea unor solvenți toxici, poluatori ai mediului ambiant. Eficiențele inhibitoare au fost determinate prin metoda pierderii de masă și metoda pantei Tafel. De asemenea, eficiența inhibitoare a putut fi determinată și pe baza volumului de hidrogen degajat, având în vedere faptul că, atât în mediu acid, cât și în mediu bazic, ionizarea aluminiului are loc concomitent cu degajarea hidrogenului [224].

2.2.1.1. Inhibitori de coroziune din medicamente

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% [225]. În aceleași soluții, au fost testate cu succes medicamente antihipertensive (enalaprilmaleat, atenolol și etilefrină) [226], iar peliculele de acetat de celuloză dopate cu amoxicilină s-au dovedit, de asemenea, eficiente pentru protecția aluminiului în soluții de clorură de sodiu [227]. T. Arslan și colab. au raportat obținerea unor eficiențe inhibitoare de până la 95 % pentru oțelul carbon în soluții acide, folosind ca inhibitori sulfamidele: sulfaguanidina, sulfametazin,

sulfametaxazol și sulfadiazina [228]. K.S. Sudhish și colab. au reușit să inhibe cu eficacitate ridicată (88,5%) corozia oțelului carbon în soluție de acid clorhidric 1 M, folosind streptomina, un medicament disponibil comercial în stare pură [229]. Cefazolina, ceftazidima și cefatrexilul au demonstrat o bună eficiență inhibitoare pentru oțelul carbon în soluții acide [230-232]. Recent, tot pentru oțel carbon în medii acide, au fost raportate eficiențe inhibitoare de până la 92% în cazul trimethoprimului [233]. Un inhibitor util pentru micșorarea vitezei de corozie a cuprului în soluție de azotat de potasiu este cafeina (eficiență inhibitoare de până la 66%) [234], iar chitosanul este adecvat pentru soluții acide (eficiența inhibitoare de până la 95%) [235]. Așa cum era de așteptat, unele antibiotice reduc viteza de corozie a metalelor produsă în prezența bacteriilor sulfato-reducătoare [236]. Într-un excelent review, G. Gece a identificat 17 clase de medicamente care pot fi utilizate ca inhibitori de corozie pentru diverse metale și aliaje (oțeluri carbon și inoxidabile, Al și aliaje de Al, Cu, Zn, Ti), în diverse medii corozive (soluții de HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaCl) [237]. Cele 17 clase de medicamente se referă la: antibiotice b-lactamice, chinolone, tetraciline, macrolide, lincosamide, sulfonamide, aminoglicozide, medicamente antifungice, antihelmintice, relaxante musculare, medicamente antivirale, analgezice opioide, histamine, medicamente antipsihotice, medicamente antihipertensive, medicamente amebicide. Articolul publicat de G. Gece a avut un mare impact asupra cercetătorilor din domeniul protecției anticorozive, impulsivând studiile asupra medicamentelor ca inhibitori de corozie. Pe de altă parte, au existat și argumente împotriva utilizării unor antibiotice ca inhibitori de corozie, datorită riscului de a ajunge în mediul înconjurător, prin care ar putea accelera inducerea rezistenței la antibiotice a unor microorganisme periculoase [238].

În ultimii ani, cercetările asupra proprietăților inhibitoare ale medicamentelor au înregistrat progrese remarcabile. Au fost identificate o serie de alte medicamente cu eficiență inhibitoare anticorozivă avansată pentru un număr mare de materiale metalice, în diverse soluții agresive. Cele mai relevante rezultate sunt redată în Tabelul 2.2.

Cele mai multe cercetări au avut ca obiect inhibarea coroziei oțelurilor carbon în soluții puternic acide (HCl, H₂SO₄), având în vedere utilizările acestor materiale în medii agresive din toate domeniile industriale [239-255]. Datorită rezistenței deosebite a oțelurilor inoxidabile la corozia în soluții apoase, utilizarea medicamentelor pentru protecția acestor aliaje metalice a fost studiată doar tangențial [256].

Pentru protecția anticorozivă a cuprului în soluții de acid sulfuric au fost testate proprietățile inhibitive ale unei serii largi de medicamente [257-261]. A fost identificat și un medicament care inhibă corozia cuprului în soluții de acid azotic diluat [262]. Rezultate interesante au fost obținute utilizând paracetamol pentru protecția cuprului împotriva coroziei cauzate de ploile acide [263]. Tot pentru protecția împotriva ploilor acide, dar pentru bronz, au fost testate amoxicilina, ciprofloxacina, doxiciclina și streptomina [270].

Tabelul 2.2. Rezultate recente obținute în protecția metalelor cu medicamente ca inhibitori de coroziune.

Metalul protejat	Mediul agresiv	Inhibitor	EI (valoare maximă) (%)	Referințe
Oțel	H ₂ SO ₄ (aq)	Mebendazole	99,53	239
		Uripas	97,85	240
		Clopidogrel	95	241
		Cloxacilin	88,89	242
		Penicilină G	98,4	243
	Ampicilină	97,5		
	Amoxicilină	93,0		
	HCl (aq)	Fluconazole	90,6	244
		Chloramphenicol	85,32	245
		Levofloxacin	93,1	246
		Moxifloxacin	83,5	
		Metolazone	92,8	
		Nifedipine	89,2	247
		Cefalexin	90	
		Ondansetron	90,4	
		Cephapirin	83,0	
		HCl + H ₂ SO ₄ (aq)	Penicillamine	75
	Pioglitazone		79,5	251
	Dexamethasone		83	252
	H ₂ S (g)	Irbesartan	95% în HCl (aq) 84% în H ₂ SO ₄ (aq)	253
Rosuvastatin		92	254	
Oțel inoxidabil 304	NaCl (aq) 3,5%	Penicilina G	93,5	255
		Ibuprofen	90,7	257
Cupru	H ₂ SO ₄ (aq)	Losartan	92,5	258
		Amoxapine	94,0	259
		Loxapine	95,2	
		Clozapine	96,6	
		Perphenazine	94,9	
	HNO ₃ (aq)	Chlorpromazine	97,2	260
		Dioxopromethaxine	96,98	261
		Promethazine	93,43	
	Ploi acide	Ceftriaxone	90,88	262
		Paracetamol	96,3	263
Aluminiu	HCl (aq)	Tramadol	98,04	264
		Vitamina B1	96,23	265
		Antihipertensive	93,77	266
	HNO ₃ (aq)	Cefadroxil	40,7	267
		Dicloxacilin	29,3	
Zinc	HCl (aq)	Clotrimazol	77,97	268
		Telmisartan	77	269

Eficiențe inhibitorie ridicate au fost obținute pentru protecția anticorozivă a aluminiului în soluții de acid clorhidric, utilizând Tramador, Vitamina B1, precum și medicamente antihipertensive [264-266]. De asemenea, rezultate promițătoare au fost înregistrate cu Cefadoxil, în soluție de acid azotic [267]. Clotrimazolul și Telmisartanul și-au dovedit eficacitatea pentru limitarea coroziunii zincului în soluții de acid clorhidric [268,269].

Recent, Chandrabhan Verma și colaboratorii au publicat un review, bazat pe 198 de referințe bibliografice, în care analizează posibilitățile actuale de utilizare a medicamentelor în calitate de inhibitori de coroziune. Autorii au scos în evidență avantajele unei asemenea metode de protecție anticorozivă, dar și o serie de dezavantaje, care împiedică aplicațiile practice la scară largă: costuri ridicate ale substanțelor active, toxicitatea ridicată a unor medicamente care pot ajunge în mediul înconjurător, influențe negative asupra organismelor vii, solubilitate scăzute în anumite medii agresive [271].

3. MEDICAMENTE EXPIRATE CA INHIBITORI ÎN PROCESE ELECTROCHIMICE

Optimizarea proceselor electrochimice are ca scop principal accelerarea reacției de electrod utile, rezultatul fiind diminuarea suprapotențialului de electrod. Un exemplu semnificativ în acest sens este reprezentat de electroliza apei în vederea obținerii hidrogenului. În procesul global micșorarea suprapotențialului de degajare a oxigenului, respectiv a hidrogenului, duce la diminuarea tensiunii de electroliză și implicit la scăderea consumului de energie electrică pentru electroliză [272]. Asemenea situații sunt întâlnite și în alte procese de electroliză, cum este cazul soluției de clorură de sodiu, precum și în procesele care se desfășoară în pilele de combustie [273, 274]. Pe de altă parte, există și procese de electrod în care se urmărește reducerea intensității acestora prin mărirea suprapotențialului. Exemplul cel mai adecvat în acest sens este coroziunea metalelor și aliajelor. În acest caz diminuarea vitezei de coroziune în medii agresive se poate realiza fie prin inhibarea procesului anodic de ionizare a metalului și/sau prin reducerea vitezei procesului catodic de degajare a hidrogenului, respectiv de reducere a oxigenului dizolvat în soluția agresivă. De asemenea, în galvanotehnică, în vederea obținerii unor straturi metalice compacte, aderente și cu aspect

decorativ este necesară inhibarea procesului de depunere catodică a metalelor chiar dacă consumul de energie electrică crește.

În ultimii ani s-au acumulat cantități mari de medicamente expirate sau neutilizate, crescând interesul cercetătorilor pentru studiul proprietăților inhibitoare ale acestora, întrucât eliminarea lor implică în cele mai multe cazuri distrugere prin incinerare, proces care se desfășoară cu eliberarea unor produși poluanți pentru ape, aer și sol [3,5].

Pe de altă parte, studiul medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje a fost 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 [7].

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 [275,276].

Există mai multe review-uri în literatura de specialitate referitoare la utilizarea compușilor activi din medicamente în calitate de inhibitori de coroziune [19, 277].

3.1. Medicamente expirate ca inhibitori de coroziune

Studiul medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune a fost semnalat pentru prima dată de R.S. Abdel Hameed, în 2009, care a folosit Ranitidină expirată ca inhibitor de coroziune pentru aluminiu în soluții de acid clorhidric [278,279].

Studiul medicamentelor expirate a fost orientat în special spre protecția anticorozivă a oțelului carbon în soluții agresive. Paracetamolul și Carbamazepina expirate au fost utilizate ca inhibitori pentru oțelul carbon în soluție de acid sulfuric 0,1 M, precum și în soluție de acid acetic/acetat de sodiu [7]. F.H. Ali și colab. [280] au studiat capacitatea de inhibare a coroziunii oțelului carbon în soluție de acid clorhidric 1 M folosind Citicolina, Carbocisteina și Paracetamol. Declofenul expirat a fost studiat de R.S. Abdel Hameed ca inhibitor de coroziune verde pentru oțel carbon în mediul de acid clorhidric 1 M [281]. În aceeași soluție, N.K. Gupta și colab. au obținut rezultate promițătoare privind inhibarea coroziunii oțelului carbon folosind Atenolol și Nifedipină expirate [282]. Rezultate similare au fost obținute de P. Dohare, folosind Tramadol expirat [283] și A. K. Singh și colab., care au folosit Cefdinir [284]. O eficiență inhibitorie de până la 90 % a fost raportată de R.S. Abdel Hameed pentru ranitidina expirată [285]. Recent, R. A. Anae și colab. au raportat efectul etoricoxibului expirat ca inhibitor a oțelului carbon în soluție H_3PO_4 0,5 M, la temperaturile de 30° și 60°C [286]. De asemenea, în soluție apoasă de HCl, au fost testate medicamentele Citicolină, Carbocisteină și Paracetamol expirate [280], iar în mediu neutru a fost studiat Fluconazolul expirat [287].

Vitezele de coroziune, respectiv eficiențele inhibitorie au fost determinate în special prin metoda gravimetrică, polarizare potențiodinamică și spectroscopie de impedanță electrochimică.

Tabelul 3.1 prezintă eficiența inhibitorie *EI*, obținută de diferiți autori folosind metoda gravimetrică.

Pentru îmbunătățirea activității inhibitorie, P. Singh și colab. au folosit substanță activă Dapsone expirată, care a fost funcționalizată cu benzaldehidă și salicilaldehidă. Compușii rezultați (Baze Schiff) au fost testați ca inhibitori de coroziune pentru oțel carbon în soluție de acid sulfuric 0,5 M, obținându-se eficiență inhibitorie de circa 96 % și 94 %, la o concentrație optimă de 0,219 mM Dapson-benzaldehidă, respectiv Dapson-salicilaldehidă [300]. Tot baze Schiff au fost sintetizate folosind Isoniazid expirat, prin funcționalizare cu patru derivați de 5-indol: 5-bromo-indol-3-carboxim, 5-cloro-indol-3-carboxim, 5-metoxi-indol-3-carboxim și indol-3-carboxim [301].

Pentru oțel carbon în acid clorhidric 0,5 M au fost obținute eficiențe foarte mari folosind etambutol expirat: 99,60% (metoda gravimetrică), 99,35% (metoda polarizării potențiodinamice), 93,72% (spectroscopie de impedanță electrochimică) [302].

P. Singh și colab. au studiat comparativ efectul inhibitor al atorvastatinei în perioadă de valabilitate (FA) și expirate (EA). În ambele cazuri au fost obținute valori similare ale eficienței inhibitorie pentru oțel carbon în 1 M HCl.

Cefpodoxima, Levofloxacină, Ofloxacină și Linezolid expirate au fost testate pentru oțel carbon în 1 M HCl, obținându-se eficiențe inhibitorie de peste 90% la o concentrație de 240 ppm în soluția agresivă [304]. În soluție 5% HCl, a fost raportată o eficiență inhibitorie de 78% pentru oțelul carbon folosind vareniclină expirată [305]. Rezultate similare au fost înregistrate în cazul medicamentelor expirate Ceftin [306] și Amitriptilin [307]. Raghavendra a raportat o eficiență inhibitorie de până la 94% pentru oțelul carbon în 3 M HCl, în prezența a 0,2 mg L⁻¹ de Fluoximesteron expirat [308].

Tabelul 3.1. Eficiența inhibitoare a medicamentelor expirate pentru oțel carbon în 1 M HCl (metoda gravimetrică).

Medicament expirat	Concentrație medicament	IE (%)	Observații	Referințe
Citicolina	0,008 M	28	Timp de testare: 24 h Temperatura ambientala	[280]
	0,012 M	25		
Paracetamol	0,003 M	83	Timp de testare: 24 h Temperatura ambientala	[280]
	0,006 M	77		
	0,009 M	80		
	0,012 M	87		
	0,017 M	88		
Carbocisteină	0,0055 M	54	Timp de testare: 24 h Temperatura ambientala	[280]
	0,016 M	14		
	0,021 M	65		
	0,030 M	75		
Declofen	0,5 %	69	Timp de testare: 168 h $T = 303 \text{ K}$	[281]
	1,0 %	70		
	1,5 %	75		
	2,0 %	80		
	2,5 %	87		
Ranitidină	50 ppm	61	Timp de testare: 168 h $T = 303 \text{ K}$	[285]
	100 ppm	65		
	150 ppm	75		
	250 ppm	81		
	400 ppm	89		
Tramadol	25 mg L ⁻¹	83	Timp de testare: 3 h Temperatura ambientala	[283]
	50 mg L ⁻¹	91		
	75 mg L ⁻¹	94		
	100 mg L ⁻¹	96		
Cefdinir	0,63·10 ⁻⁴ M	75	Timp de testare: 3 h $T = 308 \text{ K}$	[284]
	1,26·10 ⁻⁴ M	82		
	2,52·10 ⁻⁴ M	85		
	3,79·10 ⁻⁴ M	92		
	5,05·10 ⁻⁴ M	95		
	6,32·10 ⁻⁴ M	96		
Gentamicină	0,9%	92	Timp de testare: 6 h $T = 303 \text{ K}$	[289]
Carvedilol	1,6·10 ⁻⁴ M	99	Timp de testare: 30 min $T = 298 \text{ K}$	[290]
Ambroxol	9%	94	Timp de testare: 4 h Temperatura ambientala	[291]
Pantoprazol	300 ppm	93	Timp de testare: 2 h $T = 303 \text{ K}$	[292]
Fenitoină	500 ppm	70	Timp de testare: 72 h $T = 298 \text{ K}$	[293]

Rezultatele obținute prin metoda polarizării potențiodinamice și spectroscopiei de impedanță electrochimică sunt redată în Tabelul 3.2.

52 Medicamente expirate ca inhibitori în procese electrochimice

Tabelul 3.2. Eficiența inhibitoare a medicamentelor expirate pentru oțel carbon (metoda polarizării potențiodinamice și EIS).

Medicament expirat	Concentrație medicament	Mediu coroziv	Tafel IE (%)	EIS IE (%)	Referințe
Atenolol	valoare optimă	1 M HCl	91	93	[282]
Nifedipină	valoare optimă	1 M HCl	93	96	
Carbamazepină	$5 \cdot 10^{-3}$ M	0,1 M H ₂ SO ₄	90	-	[7]
Paracetamol	saturate	0,25 M acid acetic/0,25 M acetat de sodiu	85	-	
Declofen	0,5 %	1 M HCl	64	-	[281]
	1,0 %		68	-	
	1,5 %		74	-	
	2,0 %		78	-	
	2,5 %		88	-	
Ranitidină	50 ppm	1 M HCl	62	60	[285]
	100 ppm		76	75	
	150 ppm		80	81	
	250 ppm		86	88	
	400 ppm		90	92	
Etoricoxib	75 ppm	0,5 M H ₃ PO ₄ 30°C	65	-	[270]
	125 ppm		58	-	
	175 ppm		70	-	
	225 ppm		81	-	
	275 ppm		68	-	
	75 ppm	0,5 M H ₃ PO ₄ 60°C	56	-	
	125 ppm		64	-	
	175 ppm		54	-	
	225 ppm		55	-	
	275 ppm		60	-	
Cefdinir	$0,63 \cdot 10^{-4}$ M	1 M HCl 35°C	75	81	[284]
	$1,26 \cdot 10^{-4}$ M		82	85	
	$2,52 \cdot 10^{-4}$ M		85	87	
	$3,79 \cdot 10^{-4}$ M		92	92	
	$5,05 \cdot 10^{-4}$ M		95	97	
	$6,32 \cdot 10^{-4}$ M		96	97	
Paracetamol	10^{-3} M	0,1 M H ₂ SO ₄	94	96	[296]
	10^{-3} M	1 M HCl	86	85	
Clopidogrel	250 ppm	2 M HCl	93	86	[297]
Podocip	100 mg L ⁻¹	1 M HCl	97,5	98	[298]
Doxelcalciferol	0,4 g L ⁻¹	3 M HCl	87	89	[299]

În general, se acceptă faptul că eficiența inhibitoare a compușilor organici în procesul de coroziune a metalelor este proporțională cu tăria legăturii dintre moleculele organice și atomii de metal. Mărima care caracterizează cel mai fidel tăria interacțiunii metal inhibitor este energia liberă Gibbs de adsorbție ΔG_{ads}^0 [309], care

se calculează funcție de constanta de adsorbție K_{ads} determinată pe baza izotermelor de adsorbție [211,310].

Valorile energiilor Gibbs de adsorbție obținute pentru diferite medicamente expirate sunt date în Tabelul 3.3, în care se specifică și valoare corespunzătoare a eficienței inhibitoare.

Tabelul 3.3. Energia Gibbs de adsorbție și eficiența inhibitoare.

Medicament expirat	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)	Temperatura (K)	IE (%)	Referințe
Ranitidină	37	303 K	90 - 92	[285]
Declofen	41	303 K	88	[281]
Cefdinir	39	308 K	96-98	[284]
Tramadol	37	308 K	96	[283]
Derivați de izoniazidă	35 - 39		91 - 96	[301]
Dapsone modificat	38 - 40		94 - 96	[300]
Etoricoxib	29	308 K	92	[286]
Lorazepam	51	333 K	96	[311]
Amlodipină	20,3	303 K	84	[312]
	18,5	318 K	69	
Acetazolamidă	21	303 K	86 -96	[313]

Energia de activare E_a este o mărime care caracterizează viteza de ionizare anodică a metalului. Prin urmare, energia de activare poate evidenția influența inhibitorilor asupra vitezei de coroziune a metalului. Cu cât energia de activare este mai mare în prezența inhibitorilor, cu atât eficiența inhibitoare este mai mare [314,315]. Energiile de activare pentru ionizarea metalelor în absența și prezența inhibitorului, precum și eficiența inhibitoare sunt date în Tabelul 4.4.

Tabelul 3.4. Energiile de activare pentru ionizarea metalelor în absența E_a și prezența inhibitorului $E_{a(inh)}$ și eficiența inhibitoare corespunzătoare.

Medicament expirat	E_a (kJ mol ⁻¹)	$E_{a(inh)}$ (kJ mol ⁻¹)	ΔE_a (kJ mol ⁻¹)	IE (%)	Referințe
Ranitidină	40	55	15	90 - 92	[285]
Declofen	41	66	25	88	[281]
Derivați de izoniazidă	33	67 - 80	34 - 47	91 - 96	[301]
Cefdinir	42	99	57	96 - 98	[284]
Pantoprazol	26	47	21	93	[292]
Ambroxol	61	41	20	61 - 65	[316]
Clopidogrel	82	94	12	83 - 93	[297]
Etambutol	59	73	14	88 - 86	[317]

Există puține studii legate de utilizarea medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune pentru alte metale decât oțelul carbon. A. El-Aziz, S. Fouda și AM El-

Azaly au studiat Concorul expirat ca un potențial inhibitor de coroziune verde pentru oțelul inoxidabil (AISI 304) în soluție 2 M HCl, obținând eficiențe inhibitoare între 36 și 86% [318].

N. Raghavendra a raportat rezultatele obținute folosind Alprazolam expirat ca inhibitor de coroziune pentru aluminiu în soluție 3 M acid clorhidric, determinând vitezele de coroziune pe baza volumului de hidrogen degajat în timpul experimentului (metoda volumetrică). Valorile eficienței inhibitoare au ajuns până la 98 % în prezența Alprazolamului expirat la o concentrație de $1,2 \text{ g L}^{-1}$ [319].

Rezultatele obținute de M.M Motawea și colab. au arătat că Cidamexul expirat este un bun inhibitor pentru aluminiu în 1 M HCl, eficiența inhibitoare ajungând la 99,6% în prezența a 300 ppm Cidamex [320]. În 1 M H_2SO_4 , cu 400 ppm Betnesol expirat sau Moxifloxacin expirat, eficiențele inhibitoare au atins valori de 94-95%, respectiv 85-86% [321]. Pentru același metal și aceeași soluție, K.R. Jahromi și colab. au raportat că Pantoprazolul expirat este mai puțin eficient decât Pantoprazolul în termen de valabilitate. Pentru o concentrație de 1500 ppm, eficiența inhibitoare obținută prin spectroscopia de impedanță electrochimică a scăzut de la aproximativ 71 la 59%, în timp ce eficiența obținută prin metoda polarizării potențiodinamice a scăzut de la circa 71 la 51% [322]. O eficiență inhibitoare considerabilă a fost obținută utilizând Voltaren expirat, la o concentrație de 125 ppm pentru coroziunea aluminiului în 1 M HCl: 92% (polarizare potențiodinamică) și 90% (metoda gravimetrică) [323].

Pentru protecția anticorozivă a cuprului în 3 M HCl, Narasimha Raghavendra și colab. au utilizat Famotidina expirată ($0,4 \text{ g L}^{-1}$), obținând o eficiență inhibitoare de 86% prin metoda gravimetrică [324], în timp ce cu Naftifină expirată în 5 M HCl, în aceleași condiții de testare, eficiența inhibitoare a ajuns la 69% [325].

3.2. Medicamente expirate în galvanotehnică

Utilizarea medicamentelor expirate ca agenți de nivelare este o alternativă accesibilă și ieftină pentru înlocuirea aditivilor comerciali. Până acum există puține date despre utilizarea lor în galvanotehnică, fiind necesare investigații suplimentare.

Conform datelor din literatura de specialitate, substanțele active ale medicamentelor sunt buni inhibitori ai proceselor de coroziune și depunere a metalelor datorită structurii lor moleculare care conține electroni π și/sau electroni neparticipanți. În ultimul deceniu, începând cu articolele lui R. S Abdel Hameed, studiile asupra proprietăților de inhibiție s-au concentrat pe medicamentele expirate ținând cont de faptul că, în general, medicamentele în perioada de valabilitate sunt scumpe.

Raportul US Food and Drug Administration, care arată că 90% din stocul de medicamente al Armatei SUA și-a menținut caracteristicile mult timp după data expirării, a stimulat cercetările asupra medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune și agenți de nivelare în galvanotehnică [7].

Rezultatele obținute au dovedit că medicamentele expirate reprezintă o alternativă interesantă la substanțele comerciale recomandate utilizate ca inhibitori de coroziune sau nivelanți în tehnologiile actuale. Au fost raportate rezultate promițătoare pentru electrodepunerea cuprului și nichelului în prezenta teză.

4. ECHIPAMENT, MATERIALE ȘI METODE

În cadrul acestui capitol sunt descrise materialele, aparatura și tehnicile experimentale utilizate în scopul realizării studiilor experimentale propuse în această teză și prelucrării rezultatelor obținute.

4.1. Materiale

Funcție de scopul studiilor experimentale și de metodele de analiză, în continuare sunt prezentate compozițiile soluțiilor de testare și electrozii folosiți în determinările practice ale fiecărui proces studiat.

Ansamblul experimental a constat dintr-o celulă de electroliză echipată cu electrod de lucru, contraelectrod și un electrod de referință Ag/AgCl/KCl_(sat).

4.1.1. Electrodepunere

Soluțiile de electrolit au fost preparate din reactivi de înaltă puritate.

Pentru studiul comportării electrochimice a substanțelor active provenite din medicamentele expirate s-au utilizat soluții suport similare cu cele folosite la nivel industrial în galvanotehnică: 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Merck p.a. 95÷97%) pentru electrodepunerea cuprului din băile acide (*pH* = 0 ÷ 1), respectiv 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich p.a. ≥ 99%) + 30 g L⁻¹ H₃BO₃ (Sigma-Aldrich p.a. ≥ 99.5%) (BS) pentru electrodepunerea nichelului din băi de tip Watts (*pH* = 3,5 ÷ 4,5), fără conținut de ioni metalici. Aceste determinări experimentale au fost efectuate pe electrod de platină, a cărei suprafață a fost spălată cu apă distilată și ultrasonată înainte de fiecare studiu experimental.

Pentru studiul influenței adaosului de medicamente ca aditiv în procesele de electrodepunere au fost preparate următoarele soluții:

- 5 g L⁻¹ Cu²⁺ (CuSO₄·5H₂O Merck p.a. ≥98%) + 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Merck p.a. 95÷97%) – pentru electrodepunerea cuprului;
- 5 g L⁻¹ Ni²⁺ (NiSO₄·7H₂O Sigma-Aldrich p.a. ≥99%, NiCl₂·6H₂O Merck p.a. ≥ 97%) – pentru electrodepunerea nichelului.

Straturile de cupru, respectiv nichel au fost depuse galvanic din băi acide având următoarea compoziție:

- 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Merck p.a. 95÷97%) + 250 g L⁻¹ CuSO₄·5H₂O (Merck p.a. ≥98%) – pentru electrodepunerea cuprului;
- 300 g L⁻¹ NiSO₄·7H₂O (Sigma-Aldrich p.a. ≥99%,) + 45 g L⁻¹ NiCl₂·6H₂O (Merck p.a. ≥97%) + 30 g L⁻¹ H₃BO₃ (Sigma-Aldrich p.a. ≥99.5%) – pentru electrodepunerea nichelului.

O compoziție similară pentru băi galvanice a fost folosită de Badarulzaman și colab. [326] și Pasquale și colab. [327] pentru electrodepunerea nichelului și respectiv cuprului. Ambele depuneri au fost efectuate la 25°C din băi galvanice în absența și prezența a 10⁻⁴ mol L⁻¹ adaos organic.

Electrozii de cupru și nichel utilizați au fost sub formă de bară cu suprafața activă de 0,5 cm², care a fost prelucrată prin șlefuire mecanică cu hârtie SiC de diferite

granulații (până la 2400), apoi lustruită cu suspensie de diamant (granulație 6 μm), spălată cu apă distilată, curățată în baia de ultrasonare și apoi uscată înainte de începerea experimentelor.

4.1.2. Coroziune

A fost studiat efectul inhibitor al adaosului organic provenit din medicamente asupra proceselor de coroziune a cuprului în acid azotic, respectiv a oțelului carbon OL52-3k și nichelului în medii corozive acide de acid sulfuric și acid clorhidric.

Atât înaintea măsurărilor gravimetrice, cât și a celor electrochimice, probele de cupru, OL52-3k și nichel, având suprafață cunoscută au fost pregătite prin șlefuire mecanică cu hârtie SiC (granulație de 800 până la 2400), urmată de lustruire cu suspensie de diamant (granulație de 6 și 3 μm) și spălare cu apă distilată, curățare cu ultrasunete în acetonă și uscate în etuvă.

Compoziția elementară a probelor de OL52-3k este prezentată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Compoziția elementară a oțelului OL52-3k.

Element	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
Procente masice	98,58	0,196	0,034	0,896	0,013	0,037	0,023	0,125

Mediul coroziv a fost asigurat prin prepararea soluțiilor suport de testare având următoarea compoziție:

- 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ (AnalytiCals Carlo Erba p.a. 65%) – pentru coroziunea cuprului;
- 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Merck p.a. 95÷97%) și 1 mol L⁻¹ HCl (Merck p.a. 37%) – pentru coroziunea OL52-3k și nichelului.

4.1.3. Inhibitori

În studiile experimentale s-au utilizat următoarele substanțe active, provenite din medicamente neutilizate, ca inhibitori pentru procesele studiate:

- Ceftazidimă (Ceftamil[®], Antibiotice S.A., data expirării: ianuarie 2016);
- Ceftriaxona (Cefort[®], Antibiotice S.A., data expirării: octombrie 2015);
- Midazolam (Midazolam Torrex, Torrex Pharma Chiesi GmbH, data expirării: octombrie 2017);
- Paracetamol (Perfalgan[®], Bristol-Myers Squibb, data expirării: aprilie 2017).

Au fost preparate soluții de electrolit cu conținut cuprins între 10⁻⁶ și 10⁻³ mol L⁻¹ adaos inhibitor și au fost comparate rezultatele obținute în absența și prezența acestora în soluțiile de testare.

Se consideră că substanțele active din medicamente își mențin proprietățile după termenul de expirare conform unui studiu realizat de US Food and Drug Administration [7], care a relevat că aprox. 90% din medicamentele Armatei SUA și-au menținut caracteristicile mult timp după data expirării. Reutilizarea lor în alte procese reprezintă o variantă convenabilă de eliminare a acestora, evitând costurile de incinerare și poluarea rezultată în urma acesteia.

4.2. Echipament experimental

Măsurătorile electrochimice au fost realizate cu potențiostatele/galvanostat: PARSTAT 2273, Autolab PGSTAT 302N și Biologic SP150.

Pentru studiile proceselor de electrodepunere a cuprului și nichelului s-a utilizat o celula de electroliză de sticlă termostată standard de 150 mL echipată cu electrod de lucru (Pt, Cu, Ni, funcție de specificul determinărilor), doi contraelectrozi de grafit și un electrod de referință Ag/AgCl/KCl_(sat). Determinările de coroziune au fost efectuate într-o celulă de coroziune orizontală cu volum de 250 mL, echipată cu electrod de lucru (Cu, OL52-3k, Ni), un contraelectrod de Pt și un electrod de referință Ag/AgCl/KCl_(sat).

Toate potențialele de electrod au fost măsurate față de electrodul de Ag/AgCl ($E_{ref} = +0,197$ V/ESH).

Morfologia suprafeței depunerilor de cupru și nichel obținute prin galvanizare din soluții de electrolit fără și cu adaos de diferite concentrații de aditivi proveniți din medicamente expirate a fost analizată cu un microscop laser optic Olympus, Lext OLS 4000, 3D.

Analiza morfologică a probelor utilizate pentru studiul influenței adaosurilor de medicamente asupra procesului de coroziune, înainte și după ce au fost supuse atacului coroziv pentru un interval dat de timp, a fost efectuată cu un microscop electronic de baleiaj QUANTA FEG 250.

4.3. Metode experimentale

În continuare sunt descrise metodele de lucru și contextul în care au fost utilizate pentru realizarea studiilor experimentale prezentate în capitolele următoare ale acestei teze de doctorat.

4.3.1. Metode voltametrice

Metodele voltametrice constau în înregistrarea grafică a răspunsului curentului sau densității de curent la modificarea valorii potențialului de la interfața electrod/soluție de electrolit. Înregistrare curbelor de dependență curent-potențial, numite voltamograme, se poate face, funcție de viteza de polarizare cu care sunt trasate, în regim staționar, atunci când se urmărește instalarea echilibrului sau a unui cvasi-echilibru la interfață, cu o viteză de polarizare mică, respectiv în regim nestaționar, când se aplică o variație liniară a potențialului într-un interval de timp scurt [328].

În mediu apos, limitele de trasare a voltamogramelor sunt degajarea oxigenului în sens anodic, respectiv formarea hidrogenului în sens catodic [328].

4.3.1.1. Voltametrie ciclică

Informații privind stabilitatea și comportarea electrochimică a medicamentelor expirate introduse în soluțiile de electrolit au fost obținute din curbele de voltametrie ciclică (CV).

CV-urile au fost trasate într-un interval larg de potențial, pe electrod de platină, electrod inactiv din punct de vedere electrochimic, cu diferite viteze de polarizare, între 5 și 500 mV s⁻¹, în soluții de electrolit specifice pentru fiecare proces

studiat, fără și cu adaos de diferite concentrații de substanțe active, între 10^{-6} și 10^{-3} mol L⁻¹, provenite din medicamente expirate, după cum urmează:

- 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, pentru electrodepunerea cuprului;
- 0,5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 30 g L⁻¹ H₃BO₃ (BS), pentru electrodepunerea nichelului;
- 0,1 mol L⁻¹ HNO₃, pentru coroziunea cuprului;
- 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, pentru coroziunea oțelului carbon OL52-3k și a nichelului.

Au fost comparate forma și intensitatea picurilor înregistrate în soluțiile de bază cu cele obținute în prezența diferitelor concentrații de compus organic din medicamentele expirate adăugate, urmărindu-se efectul adaosului acestora asupra proceselor de electrod.

Determinările au fost efectuate la temperatura de 25°C, iar reproductibilitatea a fost verificată prin trasarea succesivă a mai multor cicluri (minim trei) pentru fiecare curbă de polarizare în aceleași condiții de lucru.

4.3.1.2. Voltametrie liniară

Pentru a determina parametrii cinetici caracteristici proceselor de electrodepunere a cuprului, respectiv nichelului, s-au trasat curbe de polarizare liniare (LV) cu o viteză de polarizare scăzută (2 mV s⁻¹) pe electrozi de cupru și nichel, în soluții care conțin 5 g L⁻¹ ioni metalici, în 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ pentru băile de cuprare, respectiv în 30 g L⁻¹ H₃BO₃ pentru băile de nichelare.

S-a urmărit atât influența adaosului de compuși organici ca aditivi în soluțiile de electrolit, cât și influența temperaturii asupra acestor procese. În consecință, s-au trasat comparativ LV-uri fără și cu diferite concentrații de adaos organic, între 10^{-6} și 10^{-3} mol L⁻¹, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C, din 10 în 10°C.

Pe baza LV-urilor obținute au fost reprezentate dreptele Tafel corespondente din care s-au calculat parametrii cinetici caracteristici proceselor de electrodepunere a cuprului și nichelului, coeficientul de transfer de sarcină în sens catodic (1-*a*) și densitatea curentului de schimb *i*₀.

Pentru determinarea parametrilor de coroziune s-au trasat comparativ curbe de polarizare potențiodinamice cu viteza de polarizare mică, de 1 mV s⁻¹, în intervalul de potențial ±250 mV față de valoarea OCP (potențial în circuit deschis), la temperatura 25°C, în soluții de electrolit fără și cu adaos de diferite concentrații de inhibitor (medicament). Pe baza acestora fost urmărit efectul adaosului de medicament asupra parametrilor de coroziune a cuprului în HNO₃, respectiv a oțelului carbon OL52-3k și nichelului în soluții de H₂SO₄ și HCl.

Reproductibilitatea a fost verificată prin trasarea a cel puțin trei curbe de polarizare în aceleași condiții de lucru.

4.3.2. Metoda pantei Tafel

4.3.2.1. Calculul parametrilor cinetici de depunere

Diagramele Tafel au fost obținute folosind dependența $i=f(E)$ a voltamogramelor liniare în domeniul în care transferul de sarcină este procesul limitativ. Conform ecuației Butler – Volmer, aplicată în regiunea suprapotențialelor mari, coeficientul de transfer de sarcină (1-*a*) a fost calculat din panta Tafel *b* (ec. 4.1), iar densitatea curentului de schimb *i*₀ din ordonata la origine *a* (ec. 4.2) [329].

$$b = -\frac{2,303RT}{(1-a)zF} \quad (4.1)$$

$$a = \frac{2,303RT}{(1-a)zF} \lg i_o \quad (4.2)$$

în care R este constanta universală a gazelor ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T – temperatura termodinamică (K); $(1-a)$ – coeficientul de transfer de sarcină în sens catodic; z – numărul de moli de electroni implicați în reacția de electrod; F – numărul lui Faraday (C mol^{-1}); i_o – densitatea curentului de schimb (A m^{-2}).

Mai mult, cunoscând valorile densității curentului de schimb într-un interval dat de temperatură, din diagramele Arrhenius se poate estima energia de activare aparentă.

4.3.2.2. Calculul parametrilor de coroziune

Curbele de polarizare potențiodinamică au fost înregistrate cu o viteză de polarizare de 1 mV s^{-1} în intervalul de potențial $\pm 250 \text{ mV}$ față de OCP, la temperatura 25°C .

S-au trasat comparativ curbe de polarizare potențiodinamică pe electrozii de lucru, în soluții de electrolit fără (martor) și cu adaos de diferite concentrații de inhibitor și au fost comparați parametrii de coroziune obținuți. Reproducibilitatea a fost verificată prin trasarea repetată (de minim trei ori) a curbelor de polarizare liniare în aceleași condiții de testare.

Prin prelucrarea cu soft-ul specific al potențostatului/galvanostat cu care au fost efectuate determinările specifice studiilor de coroziune, au fost determinați următorii parametri de coroziune: potențialul de coroziune E_{corr} , densitatea curentului de coroziune i_{corr} , și viteza de coroziune v_{corr} pentru electrodul de lucru în soluție de electrolit fără și cu adaos de diferite cantități de medicamente expirate.

Parametrii de coroziune (E_{corr} , i_{corr} și v_{corr}) au fost obținuți prin metoda extrapolării pantelor Tafel, iar rezistențele la polarizare (R_p) au fost calculate din ecuația Stern – Geary, conform ecuației (4.3).

$$R_p = \frac{b_a b_c}{i_{\text{corr}} 2,303 (b_a b_c)} \quad (4.3)$$

în care R_p este rezistența de polarizare ($\Omega \text{ cm}^2$); b_a și b_c reprezintă pantele Tafel anodice și catodice; și i_{corr} este densitatea curentului de coroziune (A cm^{-2}).

Eficiența inhibitorilor s-a calculat conform ecuației [159]:

$$EI (\%) = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} 100 \quad (4.4)$$

în care i_{corr} și i_{corr}^0 sunt densitățile de curent caracteristice procesului de coroziune a probelor în prezența, respectiv absența inhibitorului.

4.3.3. Metoda de calcul a energiei de activare din diagramele Arrhenius

Cunoscând valorile densității curentului de schimb într-un interval limitat de temperatură, pe baza dependenței liniare $\lg |i_o| = f(T^{-1})$, se poate calcula energia de activare conform ecuației [330].

$$E_a = -2,303R \left(\frac{\partial i_o}{\partial T^{-1}} \right) \quad (4.5)$$

în care R este constanta universală a gazelor ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); i_o – este densitatea curentului de schimb în sens catodic (A m^{-2}); T – temperatura termodinamică (K).

În determinările experimentale au fost comparate valorile energiei de activare obținute în absența și prezența diferitelor adaosuri de medicamente expirate adăugate în soluțiile de electrolit asupra proceselor de electrodepunere a cuprului și nichelului. Creșterea valorilor aparente ale energiei de activare cu creșterea concentrației aditivilor sugerează un efect inhibitor asupra acestor procese.

4.3.4. Metoda gravimetrică

Metoda gravimetrică constă în cântărirea masei probei înainte și după ce a fost supusă atacului coroziv în soluțiile de electrolit utilizate în studiile experimentale. Viteza de corozie se obține din cantitatea de metal dizolvată în urma coroziei raportată la unitatea de timp și suprafață.

Probele supuse coroziei au fost curățate și cântărite în prealabil. Determinările experimentale au fost efectuate la temperatura de 25°C.

Concret, pentru determinarea parametrilor de corozie a cuprului în HNO₃, în absența și prezența MID, probele de cupru, au fost scufundate timp de 48 h (2 zile) în 150 mL soluții de testare 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ fără și cu adaos de 10⁻⁶ ÷ 10⁻⁴ mol L⁻¹ MID.

Timpul de testare al probelor de nichel a fost de 360 h (15 zile), în 100 mL soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, fără și cu adaos de 10⁻⁶ ÷ 10⁻³ mol L⁻¹ CX.

După trecerea intervalului de timp de testare, probele au fost scoase, curățate în scopul îndepărtării produșilor de corozie și recântărite.

Viteza de corozie, exprimată în g m⁻² h⁻¹, se obține prin împărțirea cantității de metal dizolvat la suprafața totală a probei și timpul de expunere a probelor la atac coroziv [160].

$$W_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{S t} \quad (4.6)$$

în care m_i și m_f reprezintă masele probelor înainte și după ce au fost supuse atacului coroziv, S – suprafața probei, t – timpul de expunere.

Eficiența inhibitorilor EI și gradul de acoperire al suprafeței cu inhibitor θ se calculează folosind ecuațiile [158]:

$$EI (\%) = \frac{W_{\text{corr}}^0 - W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0} 100 \quad (4.7)$$

$$\theta = 1 - \frac{W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0} \quad (4.8)$$

în care W_{corr} și W_{corr}^0 reprezintă viteza de corozie a probelor în prezența, respectiv absența inhibitorului (mg m⁻² h⁻¹).

În final, au fost comparate rezultatele obținute în soluțiile de testare martor cu cele obținute în prezența inhibitorilor organici.

4.3.5. Cronopotentiometrie

Înainte de efectuarea experimentelor, probele au fost stabilizate în soluțiile de testare și au fost înregistrate valorile potențialului în circuit deschis (OCP).

A fost înregistrată evoluția OCP timp de 30 min pe electrod de cupru în soluție 0,1 mol L⁻¹ HNO₃, pentru studiul coroziei cuprului în absența și prezența diferitelor concentrații de MID și 60 min pe electrod de nichel în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, pentru studiul coroziei nichelului fără și cu adaos de diferite concentrații de CX.

Utilizând această metodă caracterizăm potențialul electrodului de lucru față de electrodul de referință utilizat în studiile experimentale, atunci când interfața electrod/soluție de electrolit nu este traversată de un curent electric. Curbele de stabilizare a OCP oferă informații despre valoarea potențialului de echilibru și ne permite o estimare a timpului necesar pentru a atinge o stare cvasistaționară, stare necesară pentru efectuarea metodelor electrochimice prevăzute în protocolul studiilor experimentale propuse. OCP este asociat în mod uzual cu potențialul de coroziune.

4.3.6. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este o metodă de analiză electrochimică netaționară, bazată pe suprapunerea unui semnal alternativ de amplitudine joasă peste potențialul electrodului de lucru și urmărirea răspunsului interfeței la această perturbare.

Reprezentarea grafică a EIS se face de regulă sub formă de diagrame Nyquist și Bode. Diagramele Nyquist se obțin reprezentând partea imaginară a impedanței (Z_{Im}) funcție de partea reală a impedanței (Z_{Re}), iar diagramele Bode reprezentând valoarea absolută a impedanței sub formă logaritmică $\lg|Z|$ și defazajul (unghiul de fază) funcție de frecvența f (Fig. 4.1) [331].

Prin fitarea rezultatelor EIS obținute experimental folosind circuitul electric echivalent (EEC) corespunzător, obținem parametrii care caracterizează evoluția sistemului electrochimic studiat în timp real.

Practic, pentru realizarea rezultatelor experimentale, măsurătorile EIS au fost efectuate în intervalul de frecvență de la 10^{-2} la 10^5 Hz cu amplitudinea semnalului alternativ de 10 mV. O distribuție logaritmică de 10 puncte pe decadă a fost utilizată pentru a colecta 60 de puncte pentru fiecare spectru experimental înregistrat. Folosind software-ul ZView 3.0 (Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC, SUA), datele experimentale au fost modelate cu EEC caracteristic procesului studiat, folosind procedura Levenberg-Marquardt de fitare neliniară complexă prin metoda celor mai mici pătrate.

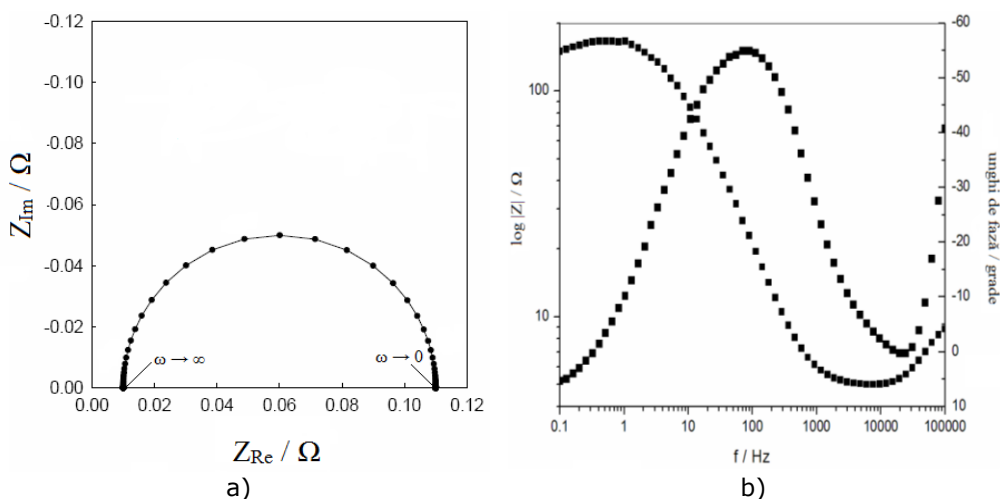


Fig. 4.1. Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) caracteristice unui sistem electrochimic simplu [331].

4.3.6.1. Electrodepunere

Măsurătorile de EIS au fost efectuate la diferite valori ale potențialului, pe electrod de cupru în soluții de electrolit cu conținut $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pentru băile de cuprare, respectiv electrod de Ni în $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) în $30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pentru băile de nichelare.

Pentru o caracterizare mai precisă a proceselor care au loc la interfață, din rezultatele obținute prin EIS, au fost calculate rezistența de transfer de sarcină R_{ct} și capacitatea stratului dublu C_{dl} . De asemenea, gradul de acoperire al suprafeței metalice cu molecule organice θ a fost estimat pe baza valorilor R_{ct} obținute.

Au fost comparate atât rezultatele obținute la același potențial și soluții de electrolit diferite, cât și în aceeași soluție la diferite valori ale potențialului electrodului (sau suprapotențialului).

4.3.6.2. Coroziune

Pentru determinările de coroziune, măsurătorile EIS au fost efectuate la valoarea OCP, după stabilizarea în prealabil a potențialului electrodului de lucru în soluțiile de testare. Au fost comparate valorile rezistenței la transfer de sarcină R_{ct} și ale capacității dublului strat C_{dl} în absența și prezența inhibitorilor organici.

Pe baza valorile rezistenței transfer de sarcină în absența (R_{ct}^0) și prezența inhibitorului (R_{ct}), a fost calculată eficiența inhibitoare a substanțelor active provenite din medicamente expirate [160]:

$$EI(\%) = 1 - \frac{R_{ct}}{R_{ct}^0} 100 \quad (4.9)$$

4.3.7. Calculul gradului de acoperire

Din valorile R_{ct} furnizate din modelarea datele EIS a probelor fără și cu inhibitor, a fost estimat gradul de acoperire a suprafeței θ folosind ecuația (4.10).

$$\theta = \frac{R_{ct}^0 - R_{ct}}{R_{ct}^0} \quad (4.10)$$

în care R_{ct}^0 și R_{ct} sunt rezistențele la transfer de sarcină în soluție de electrolit fără, respectiv cu adaos de medicament expirat.

4.3.8. Calculul energiei libere de adsorbție din izotermele Langmuir

Informații despre modul de acțiune a inhibitorului adăugat în soluțiile de electrolit asupra proceselor de electrodepunere, respectiv de coroziune, au fost obținute pe baza izotermelor de adsorbție trasate folosind fie datele furnizate de EIS, în cazul proceselor de electrodepunere, fie datele obținute din EIS, măsurători gravimetrice sau pante Tafel, în cazul proceselor de coroziune. Având în vedere structurile chimice ale inhibitorilor folosiți, cât și valorile coeficienților de regresie R^2 care sunt foarte apropiate de valoarea 1, izoterma Langmuir (Ecuația 4.11) descrie cel mai bine procesul de adsorbție al moleculelor organice pe suprafețele electrozilor utilizați [332].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (4.11)$$

unde: C_{inh} este concentrația de inhibitor adăugată în soluția de electrolit (mol L^{-1}); θ – gradul de acoperire al electrodului; K_{ads} – constanta de adsorbție.

Reprezentând dependența liniară dintre C_{inh}/θ și C_{inh} , din valorile absciselor, se determină constanta de adsorbție K_{ads} . Mai mult, energia liberă de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^o este calculată folosind ecuația (4.12) [333].

$$\Delta G_{ads}^o = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4.12)$$

Valoarea energiei libere Gibbs oferă informații despre natura interacțiunilor dintre substrat și compusul organic adsorbit. Valorile apropiate de -20 kJ mol^{-1} indică o legătură de natură fizică între substrat și substanța activă din medicamente, în timp ce valorile apropiate de -40 kJ mol^{-1} indică una chimică (chemosorbție) [334].

4.3.9. Analiza morfologică a suprafeței

Pentru studiul morfologiei suprafeței straturilor metalice depuse galvanic a fost utilizat un microscop de măsurare laser 3D OLYMPUS OLS4000. Au fost înregistrate imagini la magnificații cuprinse între 216x și 1080x (lentile 10x și 50x). Au fost comparate imaginile obținute pentru straturile de cupru și nichel obținute galvanic din băi acide simple și cu adaosuri de medicamente expirate.

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) oferă informații în studiul morfologiei, furnizând imagini prin scanarea suprafeței cu un fascicul de electroni focalizați. În studiile experimentale, au fost analizate probele metalice înainte și după ce au fost supuse atacului coroziv și au fost comparate rezultatele SEM obținute cu un microscop QUANTA FEG 250 (FEI, Hillsboro, OR, SUA). Imaginile FE-SEM au fost realizate cu ajutorul detectorului de electroni secundari, la o tensiune de accelerație de 30 kV și cu o distanță de lucru de 10 mm.

4.3.10. Modelare moleculară

Pentru a oferi o înțelegere mai completă și complexă a comportamentului compușilor organici din medicamentele utilizate, observat experimental la interfața electrod/soluție de electrolit, s-au efectuat studii de modelarea moleculară.

Calculul chimice cuantice au fost efectuate folosind software-ul GAUSSIAN 09 (GAUS-SIAN 09, Revizia B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, SUA, 2010) [335].

Geometria moleculelor organice utilizate ca inhibitori în procesele electrochimice studiate au fost complet optimizate într-un mediu de vid și apă, aplicând metoda teoriei funcționale a densității cu funcție hibridă B3LYP restricționată, cu setul de bază 6-31G(d). Unii descriptori moleculari, cum ar fi energiile orbitalului molecular ocupat de energie cea mai ridicată (HOMO), orbitalul molecular neocupat de energie cea mai joasă (LUMO), diferența HOMO-LUMO, momentul de dipolul, duritatea chimică absolută și sensibilitatea chimică, au fost calculați pentru a descrie interacțiunea dintre inhibitorii folosiți și suprafața metalică a electrozilor de lucru.

Parametrii chimici cuantici utilizați pentru a explica capacitatea inhibitoare, sunt energiile E_{HOMO} și E_{LUMO} , diferența de energie HOMO-LUMO (ΔE) și momentul dipol (μ). În plus, potențialul de ionizare ($I = -E_{HOMO}$), afinitatea electronică ($A = -E_{LUMO}$), electronegativitate absolută (χ) duritatea chimică absolută (η), și sensibilitatea chimică (σ) definită conform lui Pearson [336], precum și fracția de electroni transferați (ΔN) au fost calculate folosind ecuațiile (4.13)–(4.16)

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (4.13)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (4.14)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (4.15)$$

$$\Delta N = \frac{X_M - X_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \quad (4.16)$$

Având în vedere teoria moleculară a orbitalilor de frontieră, reactivitatea este o consecință directă a interacțiunilor HOMO-LUMO. Energia E_{HOMO} se referă la potențialul de ionizare și descrie proprietățile donorului de electroni ale unei molecule, în timp ce energia E_{LUMO} se referă la afinitatea electronilor și caracterizează capacitatea de acceptare a electronilor a unei molecule.

Diferența dintre energiile HOMO-LUMO este privită ca un descriptor al stabilității chimice a unei molecule, astfel valori ridicate ale ΔE indicând o stabilitate chimică mare și deci o reactivitate scăzută, în timp valori scăzute ale ΔE , indică o stabilitate chimică mai mică, deci o reactivitate ridicată. În consecință, valori ridicate ale E_{HOMO} , respectiv scăzute ale E_{LUMO} indică, prin urmare, valori scăzute ale ΔE , frecvent corelate cu o eficiență inhibitoare ridicată [337].

Electronegativitatea absolută χ este de asemenea utilă în prezicerea reactivității chimice. Când două molecule reacționează, electronii vor fi transferați parțial de la molecula cu cel mai mare potențial chimic (χ mică) la cel cu potențial chimic mai scăzut (χ mare), până când potențialele chimice devin egale [336].

Pe lângă interacțiunile chimice, interacțiunile electrostatice sunt, de asemenea, posibile între moleculele de inhibitor și suprafața electrodului de metalic. Acest lucru poate fi cuantificat prin valorile momentului dipol, care este un indicator al separării sarcinilor sau al distribuției electronice într-o moleculă.

5. UTILIZAREA CEFALOSPORINELOR CA ADITIVI ÎN ELECTRODEPUNEREA CUPRULUI ȘI NICHELULUI DIN BĂI ACIDE

În acest capitol este studiată posibilitatea de a utiliza cefalosporine precum ceftazidima (CZ), substanța activă din medicamentul expirat Ceftamil[®], respectiv ceftriaxona (CX), substanța activă din Cefort[®], ca aditiv în electrodepunerea cuprului și nichelului din băi acide.

5.1. Ceftamil[®] expirat ca agent de nivelare în electrodepunerea cuprului și nichelului din băi acide

CZ este un antibiotic din generația a treia din grupul cefalosporinelor cu un spectru larg de activitate, dar activitate sporită împotriva *Pseudomonas spp.* Numele IUPAC al CZ (C₂₂H₂₂N₆O₇S₂) este: (Z)-(7R)-7-[2-(2-Aminotiazol-4-il)-2-(L-carboxi-L-metiletoxiimino)acetamido]-3-(L-piridinometil)-3-cefem-4-carboxilat pentahidrat.

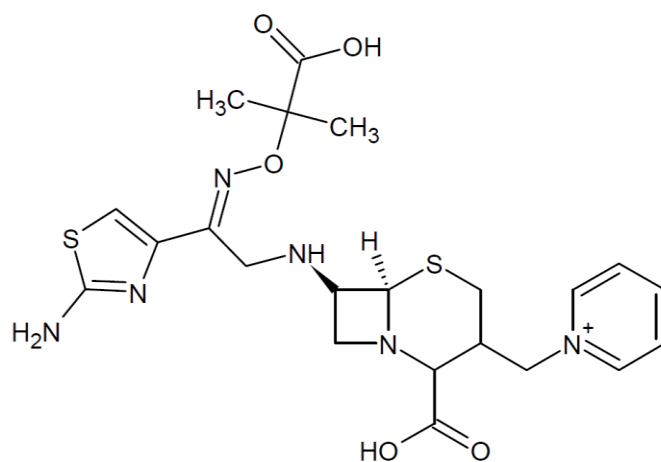


Fig. 5.1. Structura chimică a CZ.

Un flacon de Ceftamil[®] sub formă de pulbere pentru soluție injectabilă/perfuzabilă conține 1g CZ pentahidrat și excipient carbonat de sodiu.

Compoziția moleculară a CZ conține în compoziția sa elemente de structură, cum ar fi legături duble, inele aromatice și heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanți care îi conferă proprietățile inhibitoare în procesele de depunere galvanică studiate [149].

5.1.1. Comportarea electrochimică a CZ

Studiile privind posibilitatea utilizării CZ ca aditiv (agent de nivelare) în electrodepunerea cuprului și nichelului au avut ca punct de pornire comportarea electrochimică a acestui compus organic, caracterizată prin voltametrie ciclică (CV) înregistrată pe electrod de platină în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (BS), într-un interval larg de potențial. În ceea ce privește natura acizilor și concentrațiile acestora, precum și *pH*-ul, ambele soluții de electrolit utilizate sunt similare cu cele folosite la nivel industrial în galvanotehnică: $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pentru electrodepunerea cuprului din băile acide ($pH = 0 \div 1$), respectiv $30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pentru electrodepunerea nichelului din băi de tip Watts ($pH = 3,5 \div 4,5$).

Figura 5.2 ilustrează curbele de voltametrie ciclică înregistrate pe electrod de platină la o viteză de polarizare de 500 mV s^{-1} în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 5.2a) și BS (Fig. 5.2b).

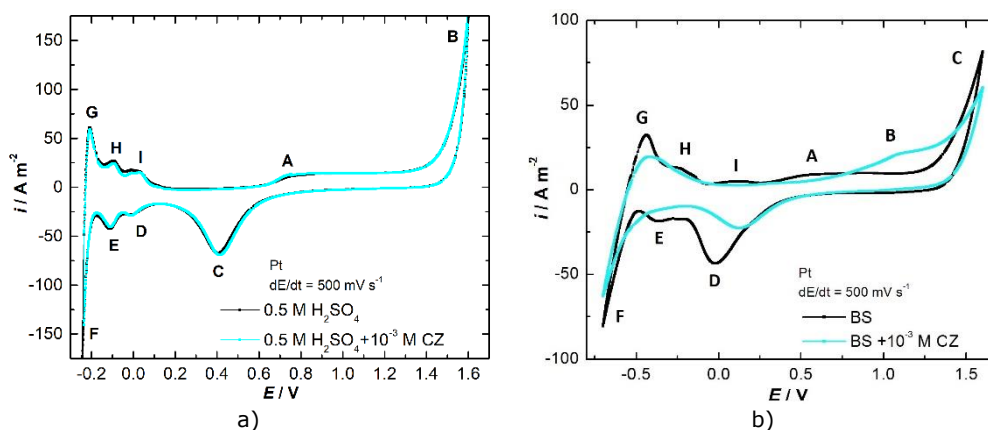


Fig. 5.2. CV-uri pe electrod de Pt în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) și BS (b) fără și cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CZ}$; $dE/dt = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Analizând curbele din Fig. 5.2a, se observă că în mediu puternic acid (H_2SO_4), CZ nu suferă transformări de natură electrochimică pe întregul interval de potențial în care s-au efectuat studiile. La viteză mare de polarizare se pot distinge picurile atribuite oxidării superficiale a substratului de platină (A) (aprox. $+0,75 \text{ V}$) și degajării oxigenului (B) (aprox. $+1,50 \text{ V}$) la polarizare anodică, precum și picurile de reducere ale acestora (C) (aprox. $+0,4 \text{ V}$), urmate de obținerea hidrogenului atomic $\text{H}_{(\text{ads})}$ (aprox. $0,0 \text{ V}$), a $\text{H}_{2(\text{ads})}$ (aprox. $-0,15 \text{ V}$) și degajarea H_2 (aprox. $-0,25 \text{ V}$) la polarizarea catodică și corespondenții lor de oxidare (G), (H), (I), atunci când potențialul este baleiat înapoi în sens anodic.

În mediu slab acid (H_3BO_3), comportarea electrochimică a CZ este diferită de cea observată în mediul puternic acid, cel mai probabil din cauza modificării gradului de protonare a substanței active. Pe curba de polarizare, trasată în SB (Fig. 5.2b), se observă un palier de oxidare (B) în intervalul $+0,75 \div +1,25 \text{ V}$, asociat cu oxidarea CZ la diferiți produși de oxidare.

La viteză de polarizare mică (5 mV s^{-1}), în soluție de H_2SO_4 , pe curbele de CV (Fig. 5.3) pot fi observate doar degajarea O_2 , reducerea $\text{O}_{2(\text{ads})}$, degajarea H_2 și picurile de oxidare $\text{H}_{2(\text{ads})}$. În BS, pe lângă acestea, se poate observa palierul de oxidare al CZ. În prezența CZ, datorită efectului inhibitor al acestuia, precum și a

produșilor săi de oxidare, se mărește suprapotențialul de degajare a oxigenului și a hidrogenului.

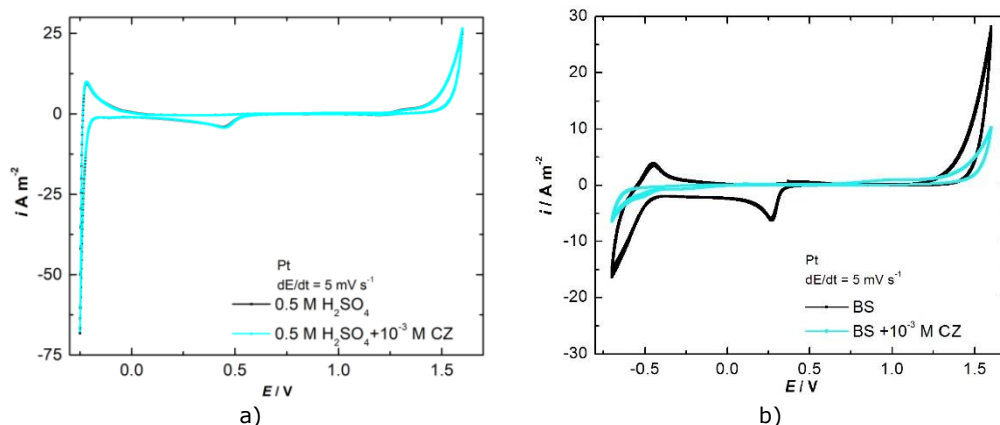


Fig. 5.3. CV-uri (ciclul 3) pe electrod de Pt în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) și BS (b) fără și cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CZ}$; $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Pe baza voltamogramelor prezentate mai sus, se poate afirma că în băile acide de cuprare, CZ nu va suferi nicio transformare la electrozi; în consecință, concentrația medicamentului va rămâne aproape constantă în timpul procesului de depunere a cuprului pentru o lungă perioadă de timp. În plus, CZ nu se va degrada nici chiar în BS deoarece în timpul ionizării anodice a nichelului polarizarea electrodului nu este suficient de pronunțată pentru a oxida compusul organic.

5.1.2. CZ ca aditiv în electrodepunerea cuprului și nichelului

5.1.2.1. Voltametrie liniară

Pentru a determina parametrii cinetici ai proceselor de electrodepunere a cuprului și nichelului, au fost înregistrate curbe de voltametrie liniară (LV) la o viteză de polarizare mică (2 mV s^{-1}) pe electrozi de cupru și nichel, în soluții care conțin 5 g L^{-1} ioni metalici, în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pentru băile de cuprare, respectiv în $30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ pentru băile de nichelare. Au fost studiate atât influența adaosului de CZ ca aditiv în soluția de electrolit, cât și efectul temperaturii asupra acestor procese.

LV-urile și diagramele Tafel corespondente acestora au fost trasate pe electrod de Cu și Ni în soluții de electroliti fără și cu adaos a diferite concentrații de CZ (între 10^{-6} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Figurile 5.4 și 5.5.

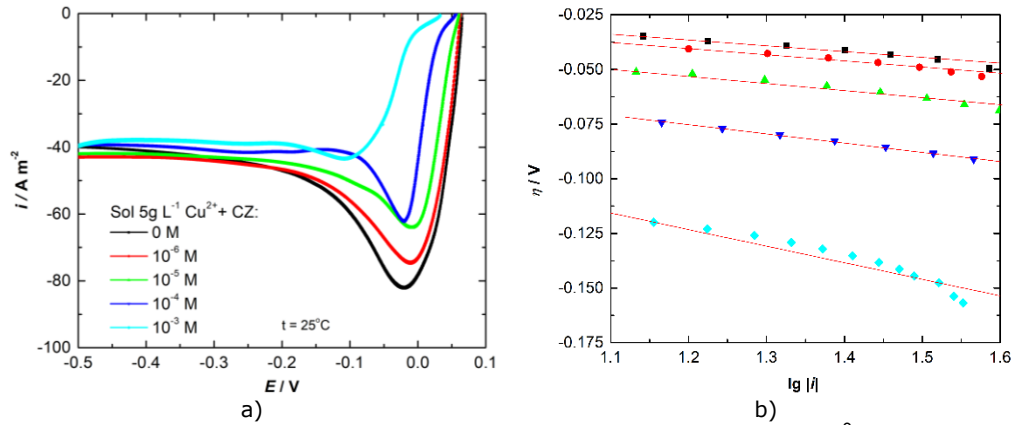


Fig. 5.4. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespundente (b) înregistrate la 25°C, pentru electrodepunerea cuprului fără și cu adaos de diferite concentrații CZ; $dE/dt = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

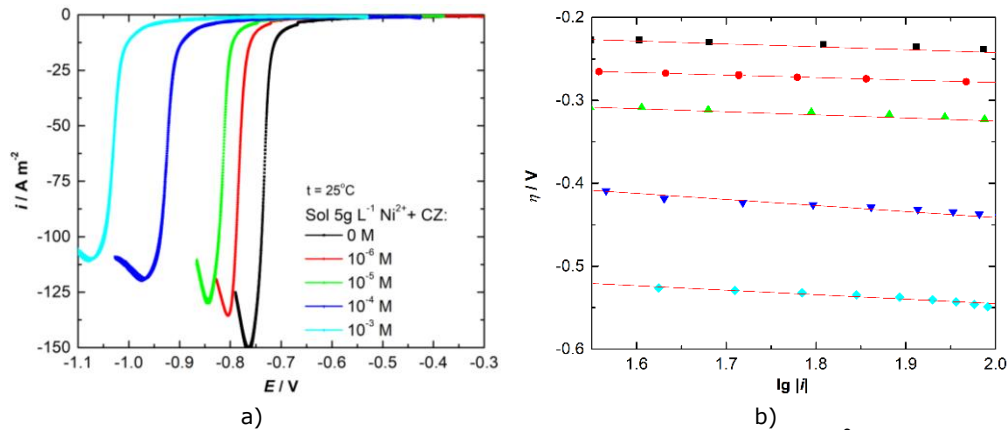


Fig. 5.5. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespundente (b) înregistrate la 25°C, pentru electrodepunerea nichelului fără și cu adaos de diferite concentrații CZ; $dE/dt = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

LV-urile arată că nu există picuri suplimentare în prezența CZ, indicând că adaosul organic din soluția de electrolit nu este implicat în niciun proces de reducere; este stabil și singurul fenomen care se produce la interfață este adsorbția pe suprafața electrodului metalic, inhibând astfel depunerea metalului. Acest lucru este susținut și de deplasarea spre valori mai negative a potențialelor de depunere, de aproximativ 100 mV pentru cupru, respectiv 300 mV pentru nichel.

Cunoscând influența temperaturii asupra proceselor de electrodepunere pentru ambele metale, precum și asupra calității depunerilor metalice obținute, LV-urile au fost înregistrate în intervalul de temperatură $25 \div 55^\circ\text{C}$ pentru cupru și $25 \div 65^\circ\text{C}$ pentru electrodepunerea nichelului. Figura 5.6 prezintă LV-urile și dreptele Tafel trasate în soluție cu $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ și Figura 5.7 pe cele în soluție cu $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$, ambele fără și cu adaos de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CZ}$ ca aditiv.

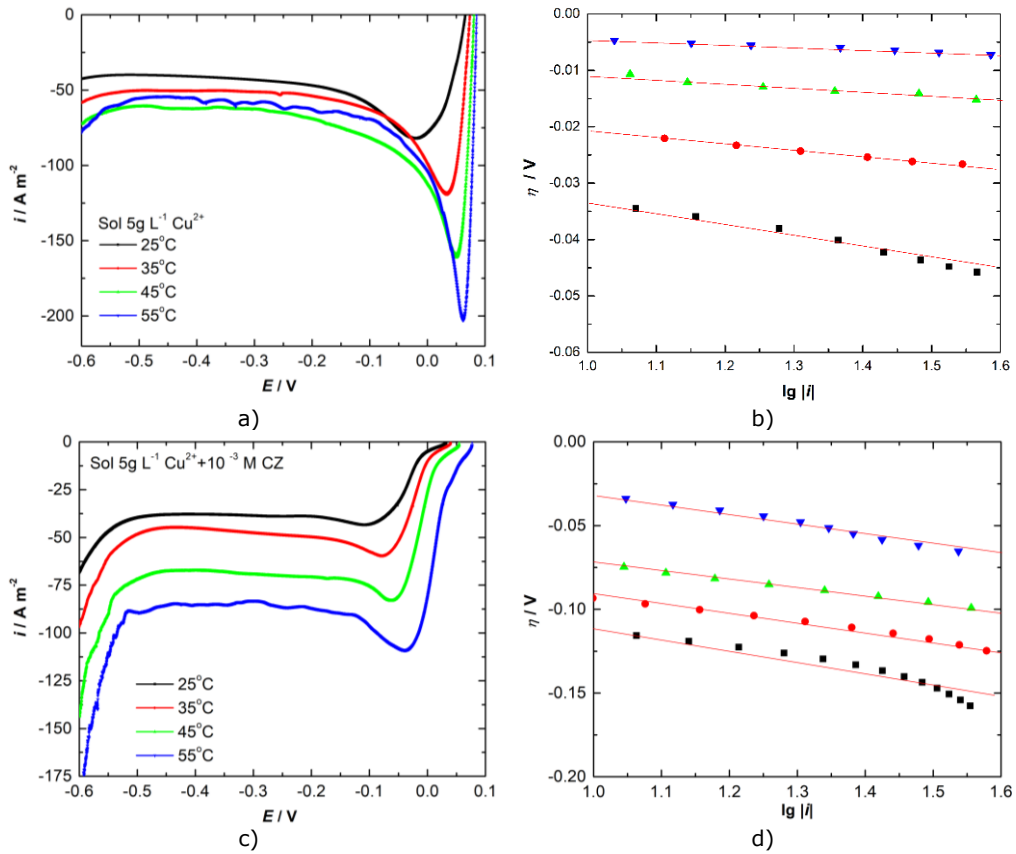
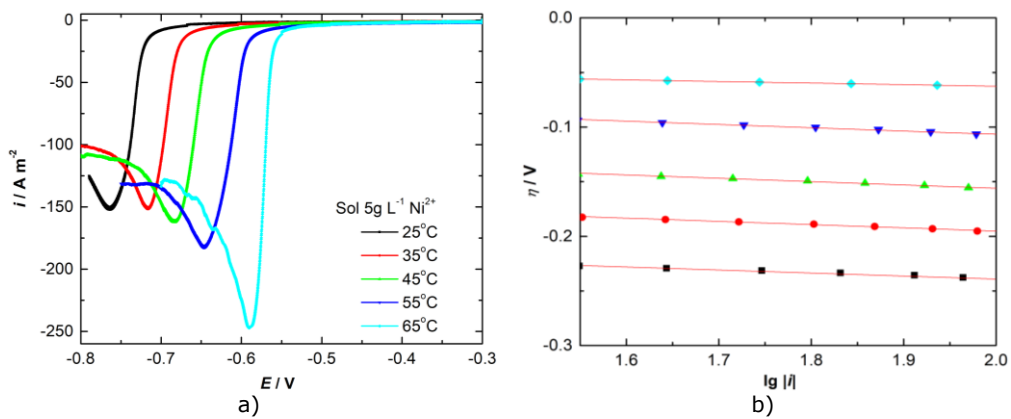


Fig. 5.6. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespunzătoare (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea cuprului din soluție $5 g L^{-1} Cu^{2+}$ fără și cu adaos de $10^{-3} mol L^{-1} CZ$; $dE/dt = 2 mV s^{-1}$.



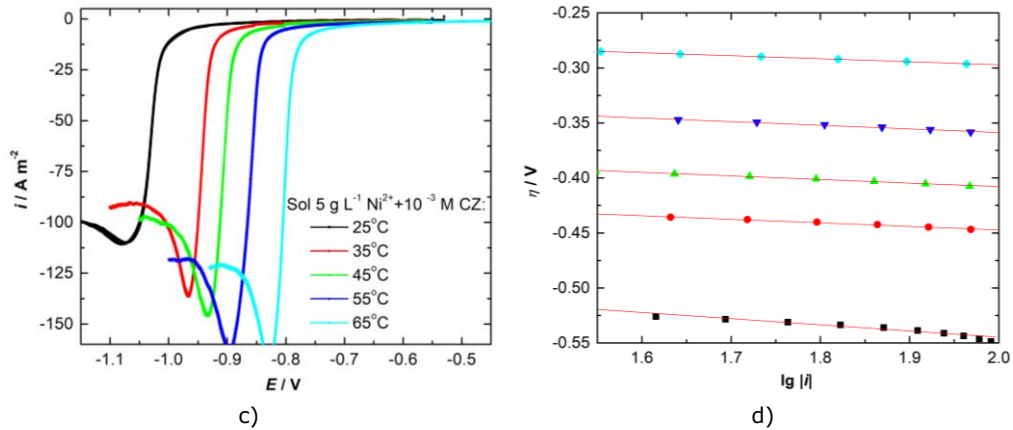


Fig. 5.7. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespunzătoare (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea nichelului din soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ fără și cu adaos de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CZ}$; $dE/dt = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Parametrii cinetici pentru electrodepunerea cuprului și nichelului sunt prezentați în Tabelele 5.1 și 5.2.

Tablul 5.1. Parametrii cinetici pentru depunerea cuprului din soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ fără și cu adaos de diferite concentrații de CZ, în intervalul de temperatură $25 \div 55^\circ\text{C}$.

Conc. CZ (mol L^{-1})	t ($^\circ\text{C}$)	$1-a$	i_0 (A m^{-2})
0	25	0,75	0,32
	35	0,82	0,34
	45	0,88	0,36
	55	0,91	0,40
10^{-6}	25	0,73	0,29
	35	0,78	0,30
	45	0,86	0,34
	55	0,89	0,38
10^{-5}	25	0,67	0,24
	35	0,74	0,27
	45	0,82	0,31
	55	0,87	0,34
10^{-4}	25	0,64	0,17
	35	0,75	0,22
	45	0,78	0,27
	55	0,83	0,29
10^{-3}	25	0,39	0,08
	35	0,47	0,11
	45	0,53	0,16
	55	0,55	0,19

Tabelul 5.2. Parametrii cinetici pentru depunerea nichelului din soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CZ, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C.

Conc. CZ (mol L ⁻¹)	t (°C)	(1-a)	i _o (A m ⁻²)
0	25	0,53	7,14·10 ⁻⁴
	35	0,57	2,72·10 ⁻³
	45	0,61	1,37·10 ⁻²
	55	0,67	1,11·10 ⁻¹
	65	0,74	4,60·10 ⁻¹
10 ⁻⁶	25	0,52	1,04·10 ⁻⁴
	35	0,56	7,42·10 ⁻⁴
	45	0,60	5,87·10 ⁻³
	55	0,65	5,49·10 ⁻²
	65	0,69	2,15·10 ⁻¹
10 ⁻⁵	25	0,50	1,93·10 ⁻⁵
	35	0,54	6,90·10 ⁻⁴
	45	0,58	5,44·10 ⁻³
	55	0,63	2,67·10 ⁻²
	65	0,67	1,92·10 ⁻¹
10 ⁻⁴	25	0,46	2,08·10 ⁻⁶
	35	0,51	5,52·10 ⁻⁵
	45	0,57	1,01·10 ⁻³
	55	0,62	9,91·10 ⁻³
	65	0,65	1,10·10 ⁻¹
10 ⁻³	25	0,44	1,07·10 ⁻⁸
	35	0,49	1,84·10 ⁻⁷
	45	0,54	5,27·10 ⁻⁶
	55	0,60	4,98·10 ⁻⁵
	65	0,63	9,20·10 ⁻⁴

Coeficientul de transfer de sarcină în sens catodic (1-a) este puternic influențat de concentrația de CZ adăugată în soluția de electrolit. Se poate observa că creșterea concentrației de CZ în soluția de electrolit conduce la o scădere a (1-a) deoarece, conform considerațiilor lui Bockris, moleculele organice sunt adsorbite la interfața metal/ soluție de electrolit, fapt ce determină deplasarea planului de reacție înspre masa soluției de electrolit [338]. Deplasarea planului de reacție spre soluția de electrolit micșorează contribuția căderii de potențial la interfața ($\Delta\phi$) la accelerarea procesului catodic, ceea ce este echivalent cu reducerea vitezei de reacție, respectiv a curentului net care traversează electrodul, așa cum de altfel se poate observa din curbele de polarizare. La creșterea temperaturii, se observă fenomenul invers, 1-a crește întrucât agitația termică se intensifică și ionii Cu²⁺ se pot apropia mai mult de suprafața metalului, ceea ce conduce la intensificarea procesului.

Pentru densitatea curentului de schimb i_o se obțin valori apreciabile în conformitate cu datele din literatură [339,340]. Adaosul de CZ în soluția de electrolit conduce la o micșorare sensibilă a densității curentului de schimb, ceea ce demonstrează efectul inhibitor al compusului organic asupra electrodepunerii cuprului. Este de remarcat faptul că, conform relației Butler – Volmer, adăugarea CZ produce un fenomen de inhibare, modificând parametrii cinetici ai acestui proces în sensul în care densitatea curentului net care traversează interfața este diminuată, adică procesul este inhibat. După cum era de așteptat, creșterea temperaturii implică

creșterea densității curentului de schimb, deoarece energia de activare a procesului catodic scade.

Adăugarea CZ în soluția de electrolit are un efect similar în electrodepunerea nichelului, dar este mult mai pronunțat. Astfel, la 25°C, densitatea curentului de schimb scade de peste 10⁴ ori, când în soluția de electrolit se adaugă 10⁻³ mol L⁻¹ CZ. Pe de altă parte, pentru curentul de schimb se obțin valori mult mai mici, întrucât valorile suprapotențialului pentru depunerea nichelului sunt mult mai mari decât în cazul cuprului. De altfel, așa cum se poate vedea mai departe, energia de activare pentru depunerea nichelului este de asemenea mult mai mare decât pentru depunerea cuprului.

În cazul electrodepunerii cuprului, se obțin valori neobișnuit de mari pentru (1 - *a*) deoarece procesul de reducere a ionilor Cu²⁺ este rapid și nu este controlat doar de procesul de transfer de sarcină. Pe de altă parte, deoarece este un proces rapid, starea staționară nu este atinsă nici măcar la viteze de polarizare foarte mici.

În cazul ideal, când transferul de electroni este procesul limitativ, rezistența la transferul de sarcină este exprimată prin ecuația (5.1) [328]:

$$R_{ct} = \frac{RT}{(1-a)Fi_0} e^{\frac{(1-a)F}{RT}\eta} \quad (5.1)$$

în care *R* este constanta universală a gazelor (J mol⁻¹ K⁻¹); *T* – temperatura termodinamică (K); (1 - *a*) – coeficientul de transfer în sens catodic; *F* – numărul lui Faraday (C mol⁻¹), *η* – suprapotențial (V).

O valoare experimentală *R*_{ct} mai mică decât cea ideală, ca în acest caz, presupune un coeficientului de transfer mai mare. După cum va fi demonstrat de studiile de spectroscopie de impedanță electrochimică, depunerea cuprului decurge cu suprapotențial mixt de activare și concentrație.

5.1.2.2. Diagrame Arrhenius

Cunoscând valorile densității curentului de schimb într-un interval limitat de temperatură, pe baza dependenței $\lg |i_0| = f(T^{-1})$, a fost calculată energia de activare aparentă.

Figura 5.8 prezintă diagramele Arrhenius obținute atât pentru procesul de electrodepunere a cuprului, cât și a nichelului.

Analizând Figura 5.8, se poate observa că cele două procese electrochimice sunt mai sensibile la adăugarea CZ la temperaturi scăzute (25, 35°C). La temperaturi mai ridicate, agitația termică crește, diminuând efectul inhibitor al compusului organic.

Valorile calculate ale energiei de activare pentru ambele procese sunt prezentate în Tabelul 5.3.

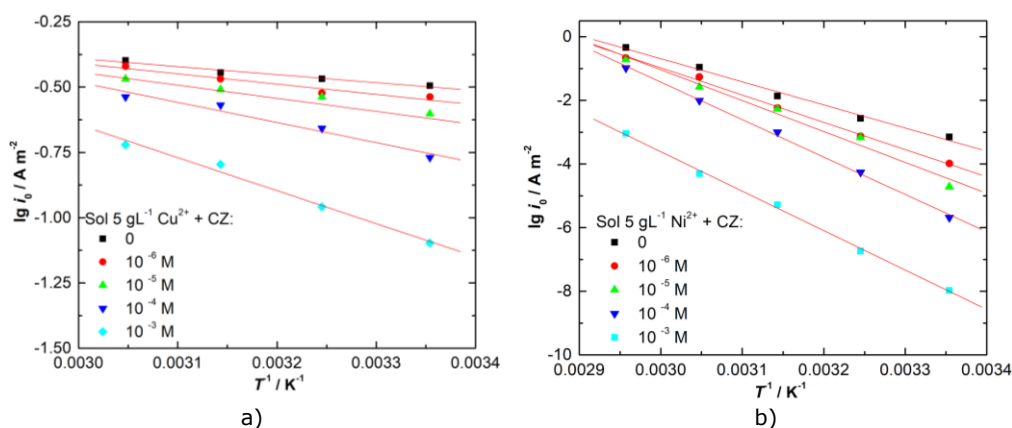


Fig. 5.8. Diagrame Arrhenius pentru electrodepunerea cuprului (a) și nichelului (b) fără și cu adaos de diferite concentrații de CZ.

Tabelul 5.3. Valorile energiei de activare pentru electrodepunerea cuprului și nichelului fără și cu concentrații diferite de CZ.

Conc. CZ. (mol L ⁻¹)	Cu/Cu ²⁺	Ni/Ni ²⁺
	E_a (kJ mol ⁻¹)	
0	5,87	139,23
10 ⁻⁶	7,59	164,20
10 ⁻⁵	9,64	185,82
10 ⁻⁴	14,80	225,40
10 ⁻³	24,21	237,52

Concluziile obținute din datele de LV sunt confirmate de valorile obținute ale energiei de activare. La adaosul de CZ în băia de cuprare, respectiv nichelare, energia de activare crește proporțional cu concentrația adăugată, prin urmare CZ prezintă un efect inhibitor pentru ambele procese electrochimice. În general, se poate afirma că electrodepunerea cuprului are loc la un suprapotențial mai mic decât electrodepunerea nichelului, indiferent de concentrația de inhibitorului în soluțiile de electrolit.

5.1.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru o caracterizare mai precisă a proceselor care au loc la interfață, din măsurătorile obținute din spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) au fost calculate rezistența de transfer de sarcină R_{ct} și capacitatea stratului dublu C_{dl} . În plus, din valorile R_{ct} obținute fără și cu inhibitor, a fost estimat gradul de acoperire a suprafeței θ .

Pe baza LV-urile prezentate anterior, a fost selectat un interval de potențial optim în care depunerea nichelului este singurul proces care are loc la interfață (-0,6 ÷ -1,1 V).

În Figura 5.9, sunt prezentate rezultatele EIS exprimate ca diagrame Nyquist și Bode pentru electrodepunerea nichelului din soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ în absența și prezența a diferitelor concentrații de CZ (10⁻⁶ ÷ 10⁻³ mol L⁻¹), la -0.8 V. Figura 5.10 prezintă aceleași diagrame pentru depunerea electrochimică a cuprului din soluție de electrolit cu conținut 5 g L⁻¹ Cu²⁺ și adaos a 10⁻⁴ mol L⁻¹ CZ, la diferite potențiale.

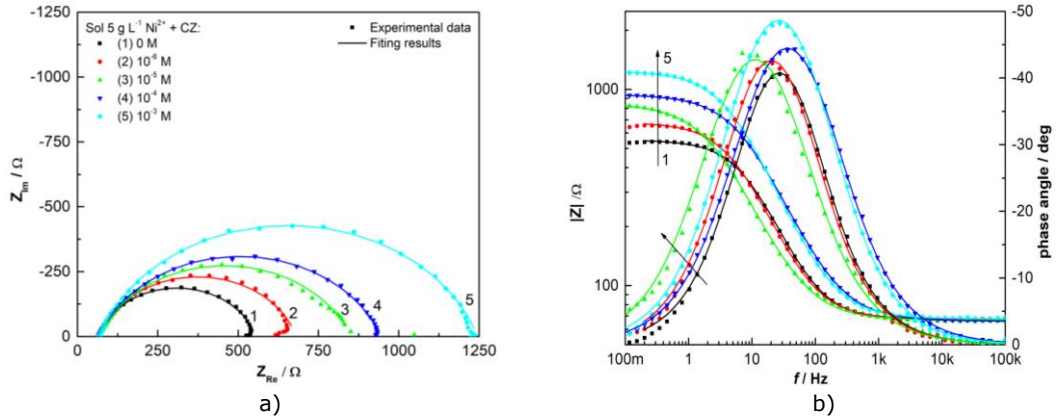


Fig. 5.9. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de nichel în soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ cu adaos de diferite concentrații de CZ la $E = -0.80 \text{ V}$.

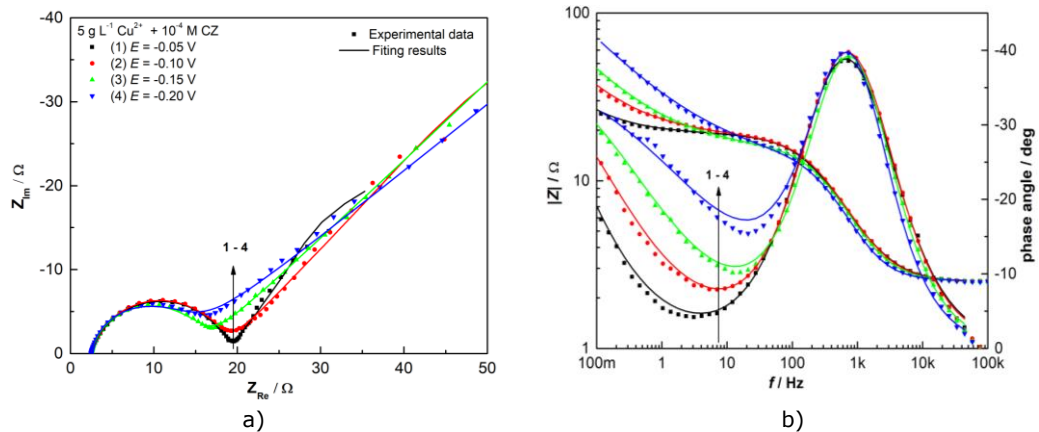


Fig. 5.10. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de cupru în soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ cu adaos de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ CZ la diferite valori ale potențialului.

În cazul depunerii electrochimice a nichelului, spectrele Nyquist (Fig. 5.9a) se prezintă sub forma unui semicerc ușor deformat (aplatizat), indicând un proces de transfer de sarcină, caracterizat cu ajutorul rezistenței la transfer de sarcină (R_{ct}). S-a observat o dependență evidentă între diametrele semicercurilor și concentrația de CZ adăugată în soluția de electrolit. Mărima diametrelor semicercurilor crește odată cu creșterea concentrației de aditiv adăugat în soluția de electrolit, dovedind efectul inhibitor al CZ asupra procesului de depunere a nichelului. Spectrele Nyquist pentru electrodepunerea cuprului sunt alcătuite dintr-un semicerc caracteristic reducerii Cu^{2+} la interfață, urmat de componenta datorată difuziei ionilor Cu^{2+} din masa soluției la electrod.

Datele experimentale au fost modelate cu circuitele electrice echivalente (EEC) prezentate în Figura 5.11, utilizând o procedură complexă neliniară.

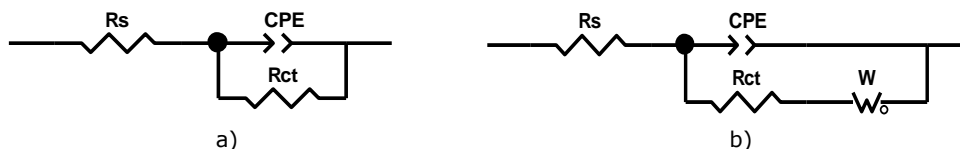


Fig. 5.11. EEC pentru modelarea procesului de electrodepunere a nichelului (a) și a cuprului (b).

Primul EEC, folosit pentru a analiza datele de impedanță corespunzătoare procesului de electrodepunere a nichelului, a constat dintr-o rezistență ohmică (R_s) conectată în serie cu o conexiune paralelă între rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}) și capacitatea dublu strat (CPE). Al doilea EEC, utilizat pentru depunerea cuprului, este circuitul Randles pentru difuzie liniară semi-infinită R_s (CPE ($R_{ct}W_s$)). Acesta constă dintr-o rezistență caracteristică soluției de electrolit R_s care reprezintă rezistența necompensată a soluției, în serie cu o conexiune paralelă între un element de fază constantă (CPE) și o rezistență de transfer de sarcină R_{ct} în serie cu un element Warburg (W_s) caracteristic difuziei [341]. În sistemele electrochimice reale, elementul CPE caracterizează mai precis capacitatea stratului dublu (C_{dl}), înlocuind astfel condensatorul ideal (C). Impedanța CPE poate fi descrisă prin ecuația 5.2 [342].

$$CPE = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (5.2)$$

în care T este elementul de capacitate al CPE , ω – frecvența unghiulară, j – unitate vectorială imaginară și n – exponent al CPE .

Dacă $n = 1$, atunci elementul CPE acționează ca un condensator pur (C_{dl}) și când $n = 0.5$ înseamnă o difuzie pură. Elementul Warburg, tipic pentru a descrie procesul de difuzie în masă, are o expresie similară pentru impedanță ca CPE , dar cu trei componente W_R - partea rezistivă, W_T - partea inductivă și W_P - exponent [343].

Datele calculate ale elementelor circuitului pentru Ni în soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ fără și cu diferite concentrații de CZ, respectiv valorile gradului de acoperire ale suprafeței cu compus organic sunt prezentate în Tabelul 5.4.

Analizând datele din Tabelul 5.4, se poate observa că rezistența la transfer de sarcină R_{ct} este puternic influențată de prezența CZ în soluția de electrolit. R_{ct} crește proporțional cu concentrația de compus organic, ceea ce confirmă efectul inhibitor al CZ asupra procesului electrodepunerii nichelului. De asemenea, R_{ct} scade conform ecuației Butler – Volmer, atunci când polarizarea catodică este crescută (Kellenberger și Vaszilcsin, 2013) [341].

Deoarece cantitatea de CZ adăugată este scăzută, așa cum era de așteptat, rezistența soluției R_s nu suferă modificări semnificative. Cu toate acestea, adăugarea de compus organic influențează puternic capacitatea stratului dublu C_{dl} datorită adsorbției sale pe catod care are ca rezultat creșterea cantității de CZ aflată în vecinătatea electrodului, blocând-o parțial. În consecință, planurile Helmholtz interior și exterior sunt deplasate înspre volumul soluției, echivalent cu creșterea distanței dintre plăcile unui condensator [338].

Pe nichel, procesul de electrod este controlat de etapa de transfer de sarcină, deci se poate considera că C_{dl} nu este sensibil la modificarea potențialului electrodului. Cu alte cuvinte, particulele de Ni²⁺ difuzează sau migrează mai repede decât sunt reduse la interfață, acest proces din urmă fiind determinant de viteză de reacție. Deoarece capacitatea unui condensator este invers proporțională cu tensiunea dintre plăcile sale, mărirea polarizării catodice va duce la scăderea C_{dl} .

Gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu molecule organice indică și faptul că CZ este un inhibitor de adsorbție, valori mai mari obținându-se odată cu creșterea concentrației CZ în soluția de electrolit.

Tabelul 5.4. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent, erorile experimentale (între paranteze, %) și gradul de acoperire a suprafeței pentru electrodepunerea nichelului.

E (V)	Conc. CZ (mol L ⁻¹)	R_s (Ω cm ²)	$T \cdot 10^5$ (F cm ⁻² s ⁻¹)	n	R_{ct} (Ω cm ²)	$C_{dl} \cdot 10^5$ (F cm ⁻²)	$Chi^2 \cdot 10^3$	θ
-0,6	0	66,6 (0,40)	16,7 (0,80)	0,79 (0,29)	4937 (0,78)	15,9	2,8	-
	10 ⁻⁶	66,9 (0,47)	12,1 (0,98)	0,77 (0,31)	5485 (0,75)	10,8	2,5	0,10
	10 ⁻⁵	66,1 (0,54)	8,35 (1,16)	0,76 (0,34)	6100 (0,78)	7,75	3,6	0,19
	10 ⁻⁴	66,2 (0,38)	7,78 (0,78)	0,76 (0,26)	7039 (0,55)	6,44	1,7	0,30
	10 ⁻³	66,3 (0,31)	7,11 (0,61)	0,75 (0,19)	8325 (0,50)	5,89	1,3	0,41
-0,7	0	65,9 (0,24)	10,8 (0,91)	0,80 (0,20)	1789 (0,29)	7,16	1,1	-
	10 ⁻⁶	67,1 (0,50)	9,87 (1,50)	0,78 (0,40)	2043 (0,63)	6,31	3,4	0,12
	10 ⁻⁵	66,4 (0,36)	8,85 (0,96)	0,77 (0,31)	2253 (0,56)	5,54	2,5	0,21
	10 ⁻⁴	65,9 (0,23)	7,35 (0,69)	0,75 (0,18)	2632 (0,28)	4,29	0,7	0,32
	10 ⁻³	67,3 (0,37)	6,78 (0,97)	0,75 (0,27)	3107 (0,49)	4,01	1,7	0,42
-0,8	0	66,7 (0,16)	9,17 (1,00)	0,83 (0,22)	487 (0,28)	4,94	0,6	-
	10 ⁻⁶	67,2 (0,23)	8,87 (1,26)	0,82 (0,30)	634 (0,43)	4,69	1,1	0,23
	10 ⁻⁵	66,3 (0,31)	7,85 (1,34)	0,79 (0,37)	785 (0,53)	3,80	1,9	0,37
	10 ⁻⁴	65,8 (0,15)	6,65 (0,69)	0,78 (0,16)	879 (0,19)	2,84	0,3	0,45
	10 ⁻³	67,6 (0,19)	6,12 (0,81)	0,76 (0,19)	1178 (0,26)	2,67	0,6	0,59
-0,9	0	65,9 (0,12)	8,05 (1,27)	0,90 (0,61)	43,8 (0,38)	4,31	1,7	-
	10 ⁻⁶	68,1 (0,12)	6,89 (1,08)	0,88 (0,52)	58,5 (0,42)	3,22	0,8	0,25
	10 ⁻⁵	67,8 (0,13)	6,45 (1,41)	0,87 (0,44)	76,6 (0,40)	2,80	0,7	0,43
	10 ⁻⁴	69,3 (0,21)	5,79 (1,16)	0,86 (0,44)	175 (0,48)	2,69	1,0	0,75
	10 ⁻³	66,5 (0,27)	5,03 (1,16)	0,83 (0,39)	395 (0,39)	2,20	0,9	0,89
-1,0	0	66,4 (0,10)	6,04 (2,8)	0,95 (0,73)	21,1 (0,50)	4,41	1,6	-
	10 ⁻⁶	68,5 (0,10)	5,81 (2,9)	0,94 (0,75)	29,3 (0,60)	3,89	0,8	0,28
	10 ⁻⁵	68,9 (0,13)	5,54 (2,3)	0,93 (0,82)	49,1 (0,68)	3,46	1,2	0,57
	10 ⁻⁴	70,1 (0,15)	5,19 (1,6)	0,89 (0,54)	91,6 (0,50)	2,77	0,8	0,77
	10 ⁻³	68,1 (0,34)	5,07 (2,4)	0,84 (0,79)	194 (0,68)	2,12	1,9	0,89
-1.1	0	67,1 (0,08)	5,71 (2,05)	0,97 (0,86)	10,2 (0,61)	4,76	1,3	-
	10 ⁻⁶	69,0 (0,14)	5,54 (2,61)	0,94 (1,35)	14,9 (0,98)	3,67	1,5	0,32
	10 ⁻⁵	68,2 (0,09)	5,37 (1,62)	0,92 (0,82)	17,6 (0,74)	2,88	0,5	0,62
	10 ⁻⁴	67,5 (0,16)	5,14 (1,89)	0,90 (0,93)	51,2 (0,90)	2,67	0,9	0,80
	10 ⁻³	70,0 (0,11)	4,90 (2,36)	0,85 (1,02)	97,1 (1,45)	1,95	1,4	0,90

Tabelul 5.5. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent, erorile experimentale (între paranteze, %) și gradul de acoperire a suprafeței pentru electrodepunerea cuprului.

E (V)	Conc. CZ (mol L ⁻¹)	R_s (Ω cm ²)	$T \cdot 10^5$ (F cm ⁻² sn ⁻¹)	n	R_{ct} (Ω cm ²)	W_R (Ω cm ²)	W_T (Ω cm ²)	W_p	$C_{dl} \cdot 10^5$ (F cm ⁻²)	$\chi^2 \cdot 10^3$	θ
-0,05	0	2,92 (0,20)	4,58 (2,50)	0,92 (0,28)	9,13 (0,68)	16,8 (5,81)	13,7 (1,60)	0,35 (3,12)	2,25	0,10	-
	10 ⁻⁶	2,78 (0,20)	4,99 (2,23)	0,90 (0,26)	10,2 (0,86)	23,6 (3,98)	26,6 (1,18)	0,37 (1,76)	3,98	0,11	0,11
	10 ⁻⁵	2,64 (0,25)	9,73 (2,48)	0,90 (0,42)	12,2 (1,28)	40,9 (1,94)	31,2 (5,83)	0,37 (1,01)	4,81	0,19	0,25
	10 ⁻⁴	2,46 (0,59)	10,2 (3,80)	0,87 (0,60)	16,6 (0,79)	69,7 (5,68)	38,2 (1,23)	0,38 (1,82)	4,69	1,80	0,45
	10 ⁻³	2,74 (1,09)	11,7 (4,14)	0,78 (0,93)	18,4 (1,59)	95,4 (7,10)	40,7 (1,27)	0,39 (1,53)	4,19	3,49	0,51
-0,10	0	2,92 (0,33)	4,66 (3,80)	0,93 (0,45)	8,43 (0,88)	81,1 (5,20)	10,6 (3,33)	0,36 (1,10)	2,50	0,28	-
	10 ⁻⁶	2,79 (0,31)	4,42 (3,54)	0,91 (0,41)	9,32 (0,71)	86,3 (2,62)	22,7 (0,61)	0,37 (0,79)	2,13	0,24	0,09
	10 ⁻⁵	2,65 (0,57)	8,99 (3,83)	0,91 (0,63)	10,4 (2,76)	105 (3,78)	26,0 (5,03)	0,38 (2,23)	4,48	0,94	0,19
	10 ⁻⁴	2,47 (0,80)	11,5 (4,13)	0,87 (0,86)	14,3 (1,21)	156 (1,21)	32,3 (2,69)	0,41 (1,57)	4,56	2,03	0,41
	10 ⁻³	2,65 (1,02)	13,1 (5,75)	0,81 (0,94)	16,1 (2,52)	197 (6,11)	38,8 (2,85)	0,43 (3,09)	5,19	3,12	0,47
-0,15	0	2,92 (0,58)	5,56 (1,91)	0,94 (0,22)	7,66 (0,88)	94,5 (1,13)	13,0 (2,62)	0,46 (1,13)	3,27	0,80	-
	10 ⁻⁶	2,77 (0,18)	5,96 (2,35)	0,93 (0,27)	8,22 (0,50)	104 (5,30)	29,8 (2,00)	0,47 (0,50)	3,33	0,07	0,07
	10 ⁻⁵	2,66 (0,66)	11,3 (2,99)	0,91 (0,33)	9,32 (2,25)	139 (1,62)	22,7 (4,15)	0,47 (1,45)	5,88	1,13	0,18
	10 ⁻⁴	2,51 (0,73)	12,9 (3,48)	0,88 (0,66)	11,4 (1,61)	203 (1,91)	27,6 (4,32)	0,48 (1,34)	5,43	2,03	0,33
	10 ⁻³	2,72 (0,82)	15,5 (4,95)	0,83 (0,89)	12,9 (2,44)	235 (1,18)	32,4 (2,67)	0,49 (1,63)	4,37	1,45	0,41
-0,20	0	2,93 (0,65)	5,32 (2,61)	0,96 (0,51)	7,23 (2,62)	134 (1,78)	6,45 (3,52)	0,47 (1,35)	3,72	0,99	-
	10 ⁻⁶	2,80 (0,73)	5,22 (3,34)	0,93 (0,68)	7,52 (3,42)	168 (1,71)	18,0 (4,02)	0,48 (1,31)	2,92	2,17	0,04
	10 ⁻⁵	2,63 (0,46)	12,0 (3,64)	0,92 (0,78)	8,58 (3,16)	197 (2,27)	20,5 (1,27)	0,48 (0,84)	6,77	0,55	0,16
	10 ⁻⁴	2,53 (0,93)	13,4 (4,61)	0,90 (0,89)	9,59 (3,17)	275 (3,13)	24,2 (5,33)	0,49 (1,43)	6,61	2,43	0,25
	10 ⁻³	2,73 (1,13)	17,5 (5,13)	0,86 (0,96)	10,8 (3,13)	329 (5,99)	28,3 (1,29)	0,50 (1,44)	6,28	1,46	0,33

Datele privind depunerea catodică de cupru (Tabelul 5.5) arată că, la fel ca în cazul depunerii nichelului, R_{ct} este sensibilă la prezența CZ în soluția de electrolit. Adsorbția CZ pe suprafața electrodului duce la blocarea parțială a suprafeței electrodului și deci la creșterea rezistenței la polarizare R_{ct} . Și în acest caz, valorile R_s sunt puțin influențate de adăugarea CZ în soluție.

Spre deosebire de procesul de electrodepunere a nichelului, electrodepunerea cuprului este controlată atât de etapa de transfer de sarcină, cât și de etapa de transport de masă a particulelor electroactive Cu^{2+} din masa soluției către interfața metal/soluție de electrolit, așa cum s-a văzut din diagramele Nyquist (Fig. 5.10). Creșterea polarizării catodice conduce la mărirea intensității câmpului electric în vecinătatea suprafeței metalului, ceea ce înseamnă că numărul de ioni de Cu^{2+} din dublul strat electrochimic devine mai mare deoarece procesul de migrare este intensificat. Prin urmare, C_{dl} crește. Acest comportament compensează și întrece scăderea C_{dl} datorată creșterii suprapotențialului în valoare absolută a electrodului, în special la polarizare scăzută. De fapt, gradul de acoperire a catodului de cupru cu compusul CZ scade atunci când polarizarea este crescută, unele dintre moleculele organice fiind înlocuite cu ioni de Cu^{2+} .

Rezistența Warburg W_R oferă informații asupra modului în care prezența compusului organic influențează transportul ionilor Cu^{2+} din masa soluției spre electrod. Un grad ridicat de acoperire a catodului cu CZ implică un W_R ridicat. După cum era de așteptat, creșterea polarizării determină scăderea W_R , deoarece câmpul electric din soluția adiacentă suprafeței electrodului este intensificat.

5.1.2.4. Izoterme Langmuir

Informații despre modul de acțiune a inhibitorului adăugat în soluțiile de electrolit asupra proceselor de electrodepunere au fost obținute pe baza izotermelor de adsorbție trasate folosind datele furnizate de EIS. Având în vedere structura chimică a CZ, izoterma Langmuir este cea mai bună abordare.

Reprezentând dependența liniară dintre C_{inh}/θ și C_{inh} (Fig. 5.12), din valorile absciselor, se determină constanta de adsorbție K_{ads} , din care se poate calcula energia standard de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^0 .

Figura 5.12 prezintă izotermele Langmuir pentru procesele de electrodepunere a cuprului și nichelului la diferite valori ale potențialului.

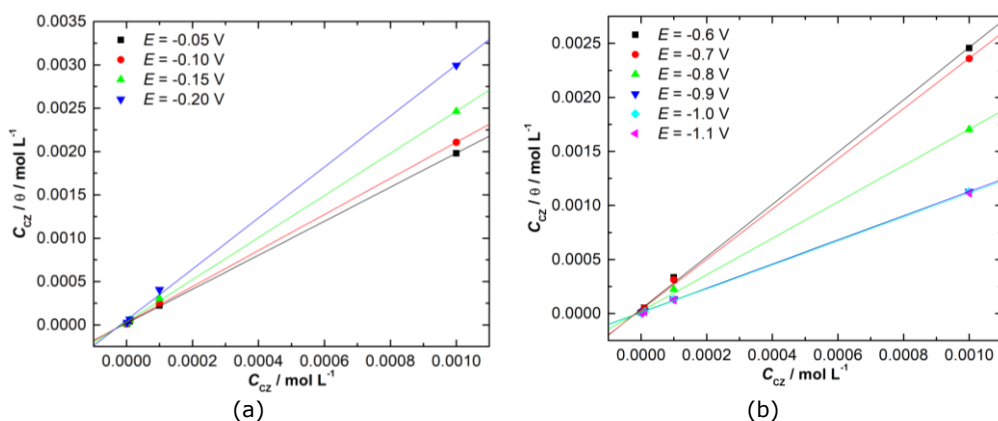


Fig. 5.12. Izotermele Langmuir pentru electrodepunerea cuprului (a) și nichelului (b) la diferite valori ale potențialului.

Este bine cunoscut faptul că valoarea energiei libere Gibbs oferă informații despre natura interacțiunilor dintre substrat și compusul adsorbit. Valorile obținute pentru electrodepunerea cuprului și nichelului sunt prezentate în Tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. Energia liberă Gibbs de adsorbție pentru electrodepunerea nichelului și cuprului la diferite valori ale potențialului.

Proces	E (V)	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)
Electrodepunere nichel	-0,6	- 35,0
	- 0,7	- 35,3
	- 0,8	- 36,6
	- 0,9	- 38,0
	- 1,0	- 38,9
	- 1,1	- 39,7
Electrodepunere cupru	-0,05	-37,1
	-0,10	-36,2
	-0,15	-35,4
	-0,20	-34,2

Atât în cazul depunerilor de nichel, cât și de cupru, valorile ΔG_{ads}^0 sunt apropiate de -40 kJ mol⁻¹ ceea ce indică faptul că în timpul electrodepunerii, CZ este adsorbit chimic pe suprafața metalică a electrodului.

5.1.3. Analiza morfologică a suprafeței

Pentru a evidenția influența CZ asupra morfologiei straturilor metalice obținute prin electrodepunere, s-au folosit băi cu compoziție similară celor utilizate la nivel industrial. În acele băi s-a adăugat CZ și s-au comparat morfologiile straturilor depuse fără și cu adaos de CZ. Parametrii de electrodepunere pentru procesele de cuprare și nichelare sunt prezentate în Tabelul 5.7. Figura 5.13 ilustrează imaginile obținute prin microscopie optică pentru straturile obținute. Pentru ambele metale sunt prezentate comparativ depunerile obținute fără și cu adaos de CZ.

Tabelul 5.7. Parametrii de electrodepunere.

Depunere de cupru	Substrat	Cu
	Baie de electrodepunere	250 g L ⁻¹ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ fără/cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CZ
	Densitate de curent	100 A m ⁻²
	Timp	15 minute
	Temperatură	25°C
	Depunerea de nichel	Substrat
Baie de electrodepunere		300 g L ⁻¹ NiSO ₄ ·7H ₂ O 45 g L ⁻¹ NiCl ₂ ·6H ₂ O 30 g L ⁻¹ H ₃ BO ₃ fără/cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ CZ
Densitate de curent		200 A m ⁻²
Timp		10 minute
Temperatură		25°C

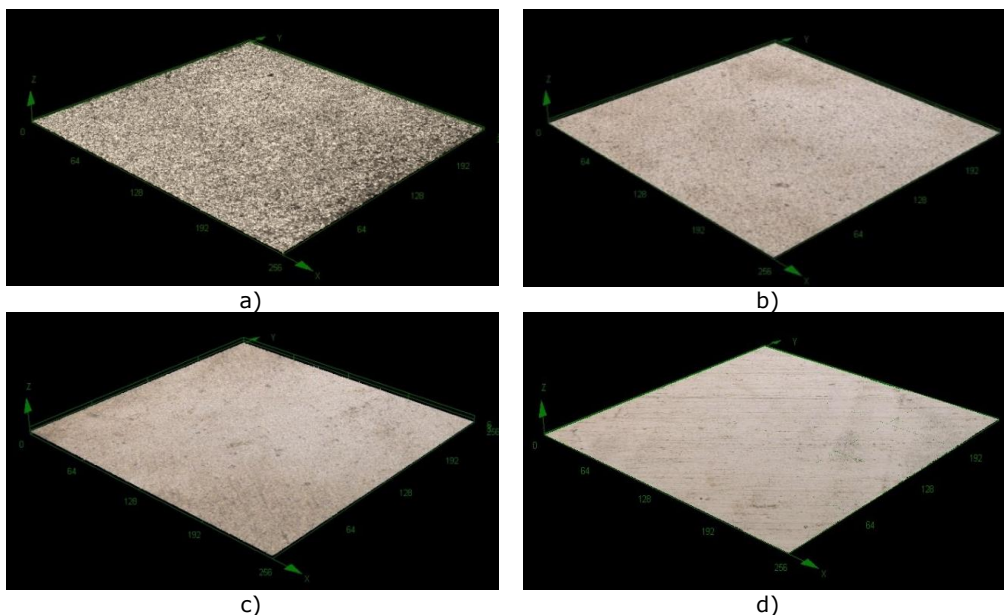


Fig. 5.13. Imagini pentru electrodepunerea cuprului (a), (b) și nichelului (c), (d) fără/cu 10^{-4} mol L^{-1} CZ; magnificație: 1080x.

Se poate observa că în absența CZ se obține o structură grosieră, în timp ce la adăugarea unei mici cantități de CZ (10^{-4} mol L^{-1}) în baia de electrodepunere, straturile au un aspect lucios atât în cazul cuprului, cât și al nichelului. Dacă se adaugă o concentrație mai mare de CZ, straturile sunt inadecvate calitativ, având un aspect mat.

5.1.4. Modelare moleculară

Pentru a oferi o înțelegere mai complexă a comportamentului observat experimental al CZ la interfața electrod/soluție de electrolit, s-au efectuat studii de modelare moleculară.

În Figura 5.14 prezintă modelarea moleculară bazată pe optimizarea geometriei moleculei de CZ.

Săgeata arată orientarea momentului dipol. Atomii sunt reprezentați în: albastru - azot, galben - sulf, roșu - oxigen, gri închis - carbon, gri deschis - hidrogen.

Datele primare obținute prin programul de modelare Gaussian pentru molecula de CZ, precum nivelurile de energie HOMO și LUMO, diferența de energie HOMO-LUMO (ΔE) și momentul dipol (μ), dar și valorile calculate pentru electronegativitate absolută (χ) duritatea chimică absolută (η), și sensibilitatea chimică (σ) sunt trecute în Tabelul 5.8.

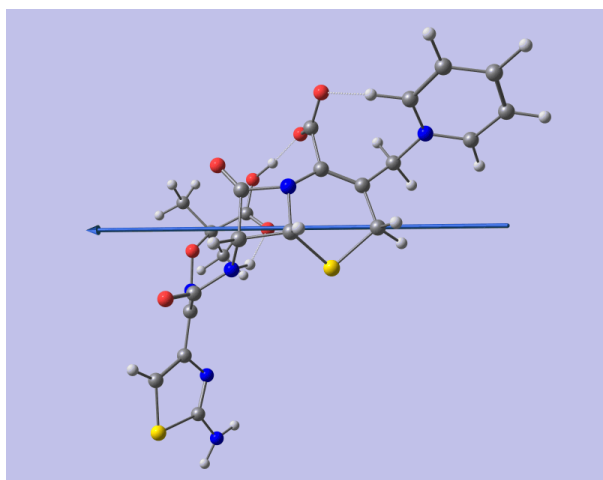


Fig. 5.14. Modelare moleculară a structurii de CZ în mediu apos.

Tabelul 5.8. Parametrii cuantici calculați ai CZ în mediu apos.

HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)
-5,218	-3,111	2,107	16,162	4,164	1,053	0,475

Pentru molecula CZ s-a obținut o valoare apreciabilă a momentului dipol, 16,2 D, care însă nu poate influența conformația moleculei de CZ pe suprafața metalului, întrucât, așa cum am arătat mai sus, între metal și CZ se realizează interacțiuni de natură chimică care sunt mult mai puternice decât interacțiunile fizice între dipolul moleculei de inhibitor și excesul de sarcini electrice ale metalului.

Mult mai importante pentru proprietățile de inhibitor ale compușilor organici sunt energiile E_{HOMO} și E_{LUMO} , reactivitatea fiind o consecință directă a interacțiunilor HOMO-LUMO. Energia HOMO se referă la potențialul de ionizare și descrie proprietățile donorului de electroni ale unei molecule, în timp ce energia LUMO se referă la afinitatea electronilor și caracterizează capacitatea de acceptare a electronilor a unei molecule. Pentru E_{HOMO} s-a obținut o valoare apropiată de -5,2 eV, valoare ce poate fi considerată medie. Pentru E_{LUMO} se obține însă o valoare relativ scăzută, aprox. -3,1 eV, care favorizează realizarea unor interacțiuni de natură chimică prin acceptare de electroni. Diferența de energie ΔE descrie stabilitatea unei molecule, astfel valorile ridicate ale ΔE indicând o duritate chimică mare, prin urmare reactivitate scăzută, în timp ce valorile mici ale ΔE , o reactivitate mare. Prin urmare, valori ridicate ale E_{HOMO} , respectiv scăzute ale E_{LUMO} , indică valori scăzute ale ΔE , corelate cu o eficiență inhibitoare mare [337].

Valoarea electronegativității absolute χ ne oferă, de asemenea, informații asupra reactivității chimice. Atunci când două molecule reacționează, electronii vor fi transferați parțial de la molecula cu potențial chimic mai mare (χ scăzut) la cea cu potențial chimic cel mai scăzut (χ mare), până când potențialele chimice devin egale [336]. Electronegativitatea absolută a CZ a fost calculată la 4,164 eV. Între molecula CZ și suprafața electrozilor metalici se formează o legătură de tip chimic, în conformitate cu valorile calculate ale energiei libere de adsorbție ΔG_{ads}^0 , care indică, de asemenea, prin valori apropiate de -40 kJ mol⁻¹, formarea de legături chimice între inhibitor și metal.

În ceea ce privește duritatea absolută η și sensibilitatea unei molecule σ , cu cât η este mai mic și σ mai mare, cu atât capacitatea de inhibare este mai accentuată. Pentru CZ s-au obținut valorile $\eta=1,053$ eV și $\sigma=0,475$ eV⁻¹.

Parametrii chimici cuantici evaluați indică capacitatea CZ de a se adsorbi pe suprafața electrozilor de cupru și nichel, prin înlocuirea moleculelor de apă adsorbite anterior.

5.1.5. Concluzii

În acest subcapitol a fost studiată posibilitatea utilizării CZ, substanța activă din medicamentul farmaceutic Ceftamil®, ca aditiv în băile de cuprare și nichelare acide.

Din datele de voltametrie ciclică s-au obținut informații despre comportarea electrochimică și stabilitatea CZ în medii acide, similare băilor galvanice utilizate la nivel comercial. S-a constatat că în mediu puternic acid (H₂SO₄), CZ nu suferă transformări electrochimice, în timp ce în mediu slab acid (H₃BO₃), la polarizare anodică avansată, se oxidează la diferiți compuși. Cu toate acestea, CZ poate fi utilizată în ambele băi, deoarece polarizarea anodică nu este suficient de avansată pentru a oxida compusul organic.

Studiile LV au demonstrat că CZ acționează ca un inhibitor asupra proceselor studiate, suprapotențialele caracteristice electrodepunerii cuprului și nichelului fiind deplasate către valori mai negative, proporțional cu cantitatea de CZ adăugată în soluția de electrolit. Pe baza LV-urilor, din diagramele Tafel, s-au calculat parametrii cinetici (coeficientul de transfer de sarcină în sens catodic $(1-\alpha)$ și densitatea curentului de schimb i_o) pentru depunerea cuprului și nichelului. În cazul nichelului, creșterea lui $(1-\alpha)$ și scăderea avansată a i_o (de 10⁴ ori) se observă odată cu creșterea concentrației CZ în soluția de electrolit, ceea ce înseamnă că planul de reacție este deplasat către masa soluției datorită blocării parțiale a suprafeței electrodului cu molecule mari CZ, inhibând astfel procesul de depunere. În cazul cuprului, se observă un efect similar, dar nu la fel de pronunțat.

De asemenea, valorile energiei de activare, obținute din diagramele Arrhenius, confirmă efectul inhibitor al CZ, E_a crescând odată cu creșterea cantității de CZ 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, ceea ce justifică valorile neobișnuit de mari ale $(1-\alpha)$. Datele calculate ale EEC au relevat influența puternică a CZ asupra rezistenței de transfer de sarcină R_{ct} și capacității stratului dublu strat C_{dl} asupra ambelor procese. Indiferent de procesul pe care îl discutăm, valorile R_{ct} cresc atunci când se adaugă CZ în soluția de electrolit și scad odată cu creșterea polarizării. În ceea ce privește variația C_{dl} , în cazul nichelului, procesul fiind controlat doar de etapa de transfer de sarcină, C_{dl} nu este sensibil la modificarea potențialului electrodului. Pe de altă parte, depunerea cuprului este controlată prin transfer de sarcină și transport de masă, astfel încât numărul de ioni de Cu²⁺ din dublu strat electrochimic devine mai mare, rezultând creșterea C_{dl} .

Din valorile R_{ct} s-a calculat gradul de acoperire a electrodului θ cu molecule organice adsorbite. S-a observat că valorile θ cresc odată cu adăugarea CZ în soluția de electrolit.

Pornind de la izotermele Langmuir, a fost aproximată energia liberă Gibbs. Valorile apropiate de -40 kJ mol^{-1} sugerează o adsorbție chimică a CZ pe suprafața electrodului metalic.

Morfologia straturilor depuse de cupru și nichel a arătat că CZ are un efect de nivelare atunci când este utilizat ca aditiv în concentrație mică; cantitatea adecvată este de aproximativ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, la concentrații mai mari straturile fiind necorespunzătoare calitativ.

Modelarea moleculară a CZ a confirmat faptul că interacțiunile CZ/metal (Cu sau Ni) sunt de natură chimică.

5.2. Cefort® expirat ca agent de nivelare în electrodepunerea cuprului și nichelului din băi acide

CX este un antibiotic din generația a treia din grupul cefalosporinelor. Numele IUPAC al CX ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_7\text{S}_3$) este (Z)-7-[2-(2-aminotiazol-4-il)-2-metoxiiminoacetamido]-3-[(2,5-dihidro-6-hidroxi-2-metil-5-oxo-1, Acid 2,4-triazin-3-il)tiometil]-3-cefem-4-carboxilic [16], prezent ca sare disodică sesquaterhidrat în medicamentul comercial Cefort®. Structura sa chimică este reprezentată în Figura 5.15 [15].

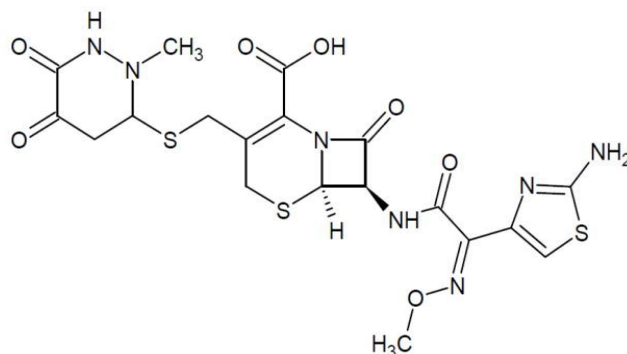


Fig. 5.15. Structura chimică a CX.

Un flacon de Cefort® conține 1 g CX sub formă de pulbere pentru soluție injectabilă/perfuzabilă.

În acest subcapitol se prezintă studiul efectului CX asupra electrodepunerii cuprului și nichelului din băi de tip acid datorită prezenței heterociclicurilor de azot și sulf, precum și a legăturilor duble $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ în structura sa. De asemenea, heteroatomii cu perechi de electroni neparticipanți sunt prezenți în molecula sa, ceea ce o face capabilă să fie adsorbită pe suprafața metalului. Scopul acestor studii implică, de asemenea, comportarea electrochimică a CX, datorită interacțiunii sale cu electrozii celulei electrochimice.

5.2.1. Comportarea electrochimică a CX

Comportarea electrochimică a CX a fost studiată prin curbe de voltametrie ciclică (CV), trasate pe electrod de platină, la temperatura de 25°C , în soluții $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (BS), fără și cu adaos de CX.

CV-urile au fost înregistrate pornind de la potențialul în circuit deschis (OCP) spre ramura anodică, până la valoarea la care s-a observat degajarea abundentă a oxigenului, schimbând apoi sensul de baleiere în sens catodic, până la potențialul de degajare a hidrogenului și reîntoarcerea la valoare inițială a potențialului.

CV-urile trasate la viteza de polarizare de 500 mV s^{-1} , în absența și prezența CX sunt prezentate în Figura 5.16.

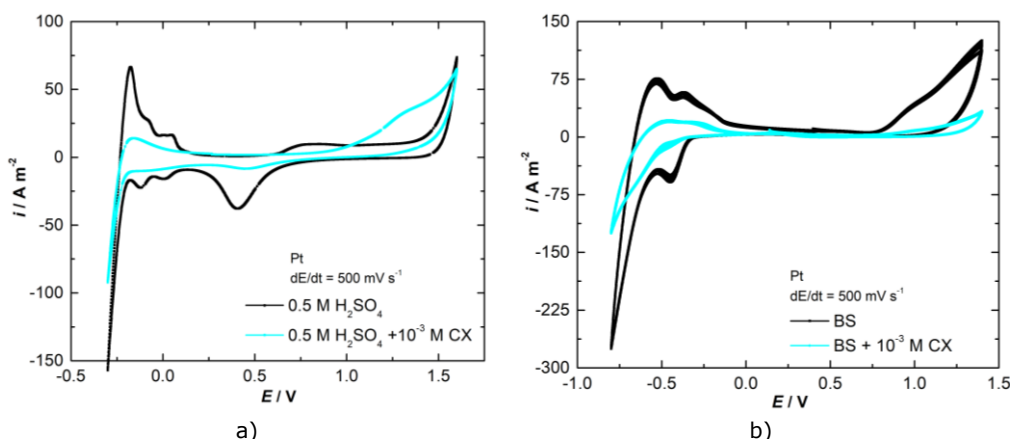


Fig. 5.16. CV-uri pe electrod de Pt în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) și BS (b) fără și cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$; $dE/dt = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Din analiza CV-urilor se observă că în mediu puternic acid (H_2SO_4), pe lângă picurile caracteristice curbei trasate pe electrodul Pt/ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, în intervalul de potențial $+1,00 \div +1,50 \text{ V}$, apare un palier de oxidare asociat oxidării CX la diferiți produși de reacție. Absența unui pic corespunzător de reducere a produșilor formați indică un proces ireversibil.

În mediu slab acid (H_3BO_3), deoarece nu se pot distinge picuri suplimentare față de cele caracteristice curbei de bază, se poate afirma că medicamentul CX nu suferă transformări electrochimice în intervalul de potențial studiat.

Întrucât este urmărită influența adaosului de CX asupra proceselor catodice de electrodepunere a cuprului și nichelului, pentru o perspectivă mai detaliată a comportării electrochimice a CX în aceste procese, au fost înregistrate separat CV-uri pe domeniul catodic. Figurile 5.17 și 5.18 ilustrează comparativ CV-urile trasate la viteză de polarizare mică (5 mV s^{-1}) în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 5.17) și BS (Fig. 5.18) pe întreg domeniul de potențial și în domeniul catodic, fără și cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$, concentrație maximă utilizată în studiile experimentale.

În prezența unei concentrații de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ în soluțiile de electrolit se observă o scădere considerabilă a densității de curent caracteristică proceselor de degajare a oxigenului, respectiv hidrogenului, ambele procese fiind puternic inhibitate de adaosul de compus organic.

În domeniul catodic, în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, este înregistrată o scădere a densității de curent caracteristică procesului de degajare a hidrogenului de la aprox. 90 la $1,2 \text{ A m}^{-2}$, în timp ce în BS, de la 140 la 40 A m^{-2} . Aceste efecte pot fi atribuite adsorbției CX pe suprafața platinei.

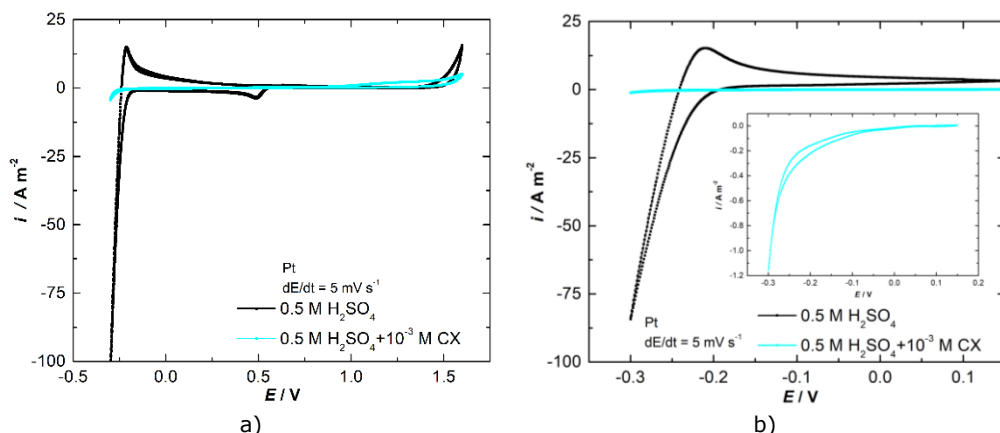


Fig. 5.17. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ pe întreg domeniul de potențial (a) și în domeniul catodic (b) fără și cu 10⁻³ mol L⁻¹ CX; dE/dt = 5 mV s⁻¹.

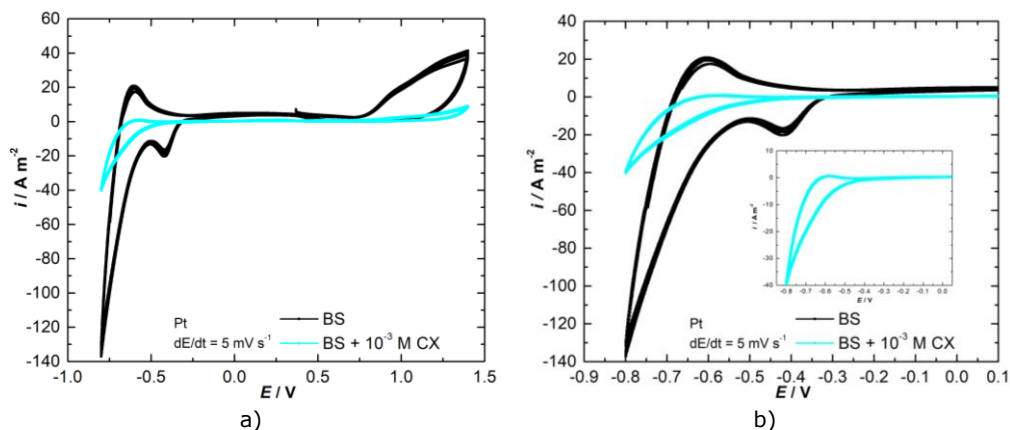


Fig. 5.18. CV-uri pe electrod de Pt în soluție BS pe întreg domeniul de potențial (a) și în domeniul catodic (b) fără și cu 10⁻³ mol L⁻¹ CX; dE/dt = 5 mV s⁻¹.

Pe baza celor discutate, este de așteptat ca CX să acționeze ca inhibitor în procesele de galvanizare a cuprului și nichelului din băi acide.

5.2.2. CX ca aditiv în electrodepunerea cuprului și nichelului

5.2.2.1. Voltametrie liniară

Curbele de voltametrie liniară (LV), respectiv diagramele Tafel corespondente, trasate la temperaturi cuprinse între 25 și 65 °C, cu o viteză de polarizare mică (2 mV s⁻¹) pe electrozi de cupru și nichel, în soluții care conțin 5 g L⁻¹ ioni metalici, Cu²⁺ în 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ pentru băile de cuprare, respectiv Ni²⁺ în 30 g L⁻¹ H₃BO₃ pentru băile de nichelare, cu diferite concentrații de CX (10⁻³ ÷ 10⁻⁶ mol L⁻¹) furnizează informații referitoare la influența temperaturii și a adaosului de CX în soluția de electrolit asupra cineticii proceselor de electrodepunere a cuprului și nichelului.

Figurile 5.19 și 5.20 prezintă LV-urile și diagramele Tafel corespunzătoare înregistrate pe electrod de Cu (Fig. 5.19) și Ni (Fig. 5.20) fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, la temperatura de 25°C.

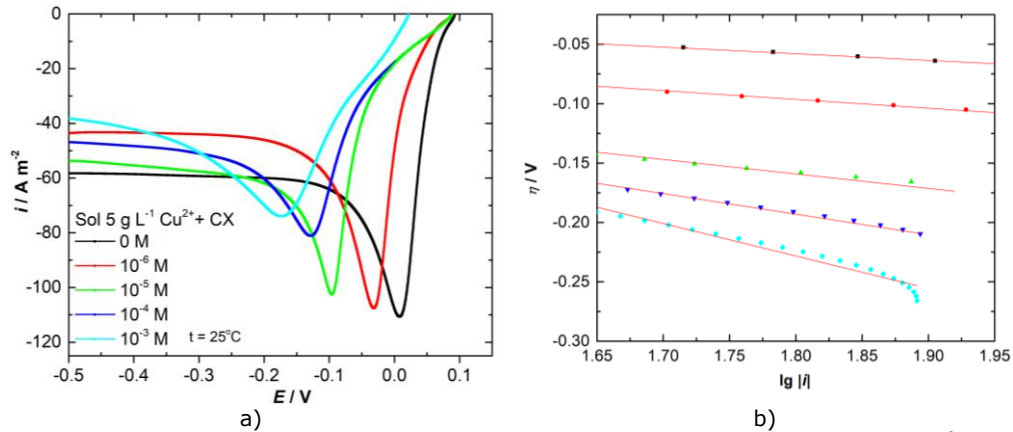


Fig. 5.19. Fig. 5. 19. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespunzătoare (b) înregistrate la 25°C, pentru electrodepunerea cuprului fără și cu adaos de diferite concentrații CX; $dE/dt = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

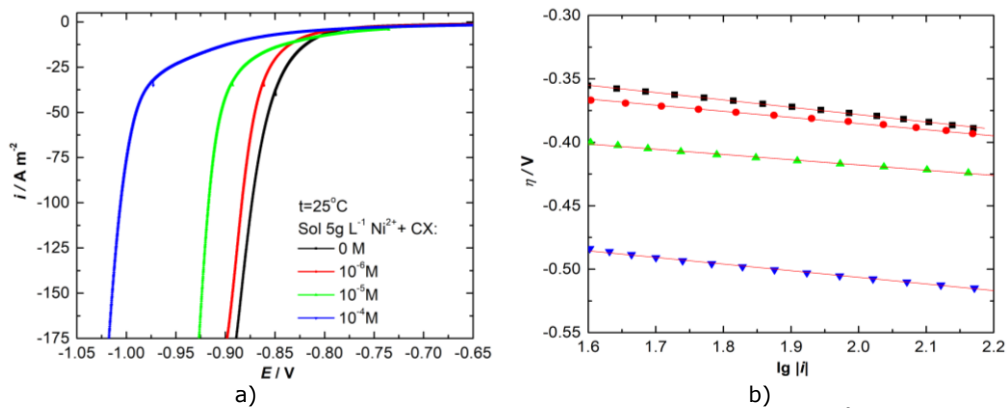
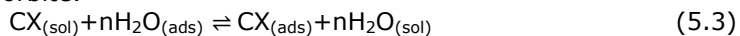


Fig. 5.20. LV-uri (a) și dreptele Tafel corespunzătoare (b) înregistrate la 25°C, pentru electrodepunerea nichelului fără și cu adaos de diferite concentrații CX; $dE/dt = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Analiza LV-urilor trasate la 25°C evidențiază influența concentrației de CX în soluțiile de electrolit. Atât în cazul procesului de depunere a cuprului, cât și a nichelului, adaosul de compus organic conduce la deplasarea suprapotențialului de electrodepunere spre valori mai negative cu creșterea concentrației de CX, valorile cele mai mari fiind obținute la concentrația maximă adăugată, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pentru electrodepunerea cuprului, respectiv $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pentru electrodepunerea nichelului, efect datorat adsorbției moleculelor de CX pe suprafața electrodului și înlocuirea moleculelor de apă adsorbite.



În continuare, pentru a urmări efectul creșterii temperaturii asupra proceselor de electrodepunere studiate, s-au trasat comparativ LV-uri fără și adaos de CX (toate concentrațiile folosite în determinările experimentale) la temperaturi cuprinse între 25 și 65°C.

Figura 5.21 ilustrează LV-urile și diagramele Tafel corespondente înregistrate pe electrod de cupru, în soluție cu 5 g L⁻¹ Cu²⁺, fără și cu 10⁻³ mol L⁻¹ CX, iar Figura 5.22 pe cele pe electrod de nichel, în soluție cu 5 g L⁻¹ Ni²⁺, fără și cu 10⁻⁴ mol L⁻¹ CX, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°.

Se observă că mărirea temperaturii accelerează procesele de depunere a cuprului și nichelului, suprapotențialele de depunere deplasându-se spre valori mai pozitive cu creșterea temperaturii.

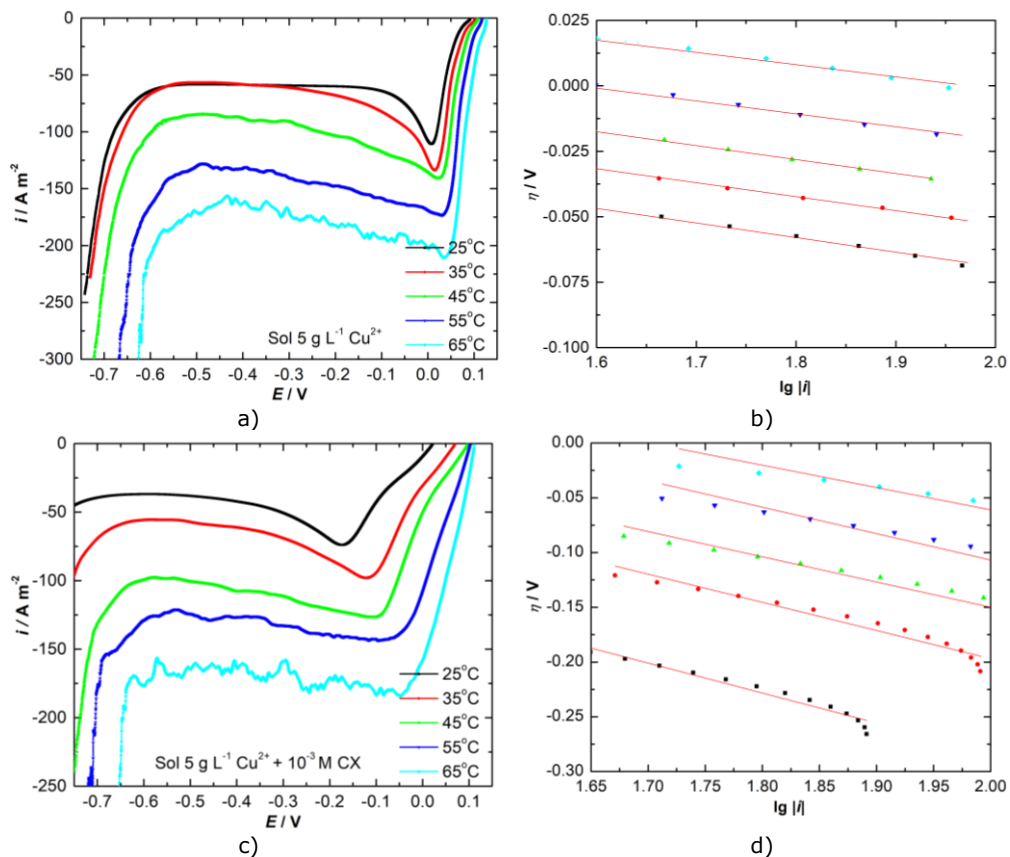


Fig. 5.21. LV-uri (a, c) și dreptele Tafel corespondente (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea cuprului din soluție 5 g L⁻¹ Cu²⁺ fără și cu adaos de 10⁻³ mol L⁻¹ CX; dE/dt = 2 mV s⁻¹.

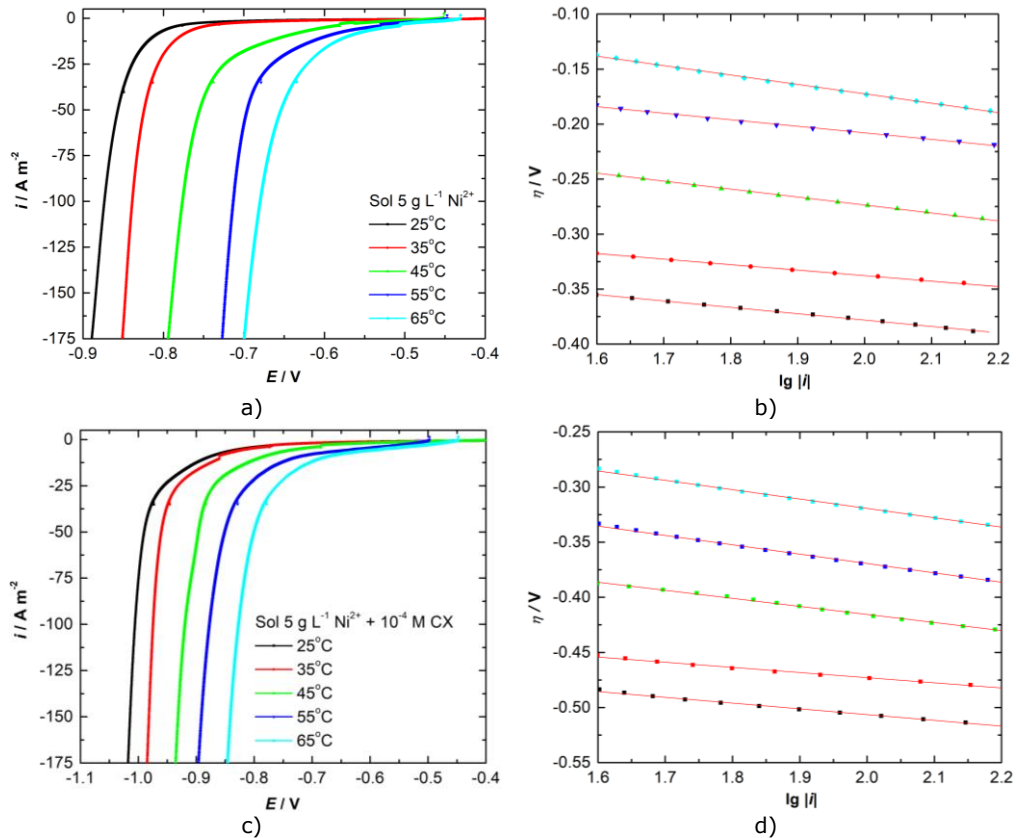


Fig. 5.22. LV-uri (a, c) și drepte Tafel corespunzătoare (b, d) înregistrate la diferite temperaturi pentru electrodepunerea nichelului din soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ fără și cu adaos de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$; $dE/dt = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Informații privind cinetica proceselor de electrodepunere au fost obținute din calculul parametrilor cinetici fără și cu fiecare concentrație de CX utilizată, la toate temperaturile de lucru. Valorile calculate ale densității curentului de schimb i_0 și ale coeficientului de transfer de sarcină în sens catodic ($1-a$) sunt prezentate în Tabelele 5.9 și 5.10.

Analizând rezultatele obținute, se poate observa că atât în absența, cât și în prezența CX în soluția de electrolit, etapa determinantă de viteză este transferul de sarcină mono-electronic. Efectul catalitic al creșterii temperaturii asupra proceselor de electrodepunere este subliniat de creșterea semnificativă a densității curentului de schimb i_0 .

Tabelul 5.9. Parametrii cinetici pentru depunerea cuprului din soluție 5 g L⁻¹ Cu²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C.

Conc. CX (mol L ⁻¹)	t (°C)	1-a	i _o (A m ⁻²)
0	25	0,53	5,77
	35	0,57	10,17
	45	0,59	15,09
	55	0,66	38,03
	65	0,68	75,43
10 ⁻⁶	25	0,49	3,05
	35	0,52	5,15
	45	0,53	15,36
	55	0,56	26,97
	65	0,58	47,03
10 ⁻⁵	25	0,46	1,33
	35	0,48	3,10
	45	0,50	8,00
	55	0,52	13,46
	65	0,55	28,77
10 ⁻⁴	25	0,40	0,44
	35	0,42	0,97
	45	0,44	2,61
	55	0,46	7,00
	65	0,48	11,41
10 ⁻³	25	0,35	0,03
	35	0,37	0,19
	45	0,39	0,57
	55	0,40	1,67
	65	0,42	4,22

În cazul depunerii nichelului, coeficientul de transfer catodic crește odată cu adăugarea CX în soluția de electrolit, efect evident până la o temperatură de 45°C. La temperaturi mai ridicate (55, 65°C) rămâne aproape constant, efectul de blocare a siturilor active cu CX fiind contracarat de intensificarea agitației termice. În mod similar, la temperaturi mai scăzute (25, 35°C), densitatea curentului de schimb scade semnificativ (aproximativ 10⁵ ori) la adăugarea a 10⁻⁴ mol L⁻¹ în soluția de electrolit, efectul fiind diminuat de creșterea temperaturii.

În cazul depunerii cuprului, se poate observa scăderea (1-a) cu creșterea concentrației de CX în soluția de electrolit deoarece moleculele organice se adsorb pe suprafața metalului. Valorile i_o scad de asemenea cu creșterea cantității de compus organic în soluția de electrolit, nu atât de evident ca în cazul depunerii nichelului, efect mai puternic la temperaturi mai scăzute.

Tabelul 5.10. Parametrii cinetici pentru depunerea nichelului din soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, în intervalul de temperatură 25 ÷ 65°C.

Conc. CX (mol L ⁻¹)	t (°C)	1-a	i ₀ (A m ⁻²)
0	25	0,54	1,52·10 ⁻⁵
	35	0,52	2,71·10 ⁻⁴
	45	0,43	1,02·10 ⁻²
	55	0,41	6,85·10 ⁻²
	65	0,39	6,67·10 ⁻¹
10 ⁻⁶	25	0,55	8,21·10 ⁻⁶
	35	0,54	5,18·10 ⁻⁵
	45	0,47	1,09·10 ⁻³
	55	0,41	9,78·10 ⁻³
	65	0,39	2,87·10 ⁻¹
10 ⁻⁵	25	0,64	6,70·10 ⁻⁸
	35	0,63	2,87·10 ⁻⁶
	45	0,49	1,54·10 ⁻³
	55	0,42	3,87·10 ⁻³
	65	0,40	8,47·10 ⁻²
10 ⁻⁴	25	0,70	1,75·10 ⁻¹⁰
	35	0,64	8,22·10 ⁻⁹
	45	0,55	1,83·10 ⁻⁵
	55	0,42	1,01·10 ⁻³
	65	0,40	1,32·10 ⁻²

5.2.2.2. Diagrame Arrhenius

Valorile energiei de activare aparente pentru procesele de electrodepunere a cuprului și nichelului în absența și prezența diferitelor concentrații de CX au fost calculate pe baza dependenței liniare $\lg i_0 = f(T^{-1})$. În Figura 5.23 sunt prezentate diagramele Arrhenius pentru aceste procese.

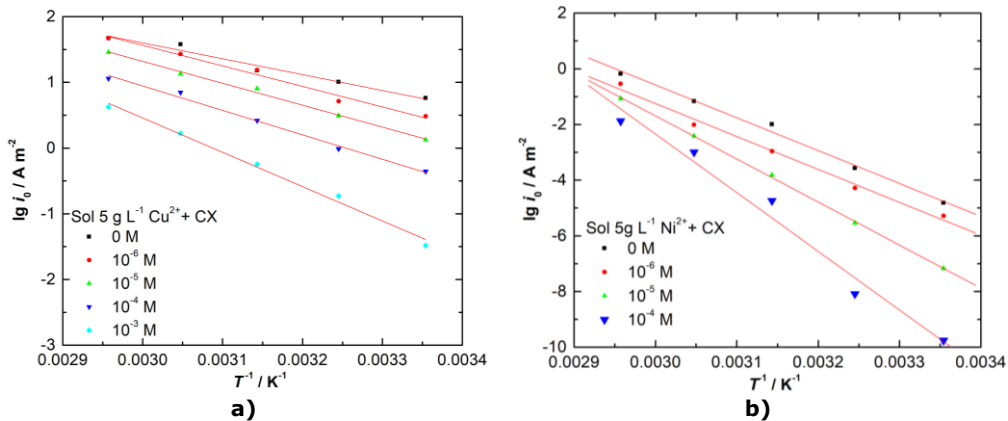


Fig. 5.23. Diagrame Arrhenius pentru electrodepunerea cuprului (a) și nichelului (b) fără și cu adaos de diferite concentrații de CX.

Pentru intervalul de temperatură studiat, valorile energiei de activare sunt o măsură a efectului inhibitor pentru procesele de electrodepunere datorită adsorbției compusului organic pe suprafața electrodului. Se poate observa că cele două procese sunt mai sensibil influențate de adaosul de CX la temperaturi mai joase, creșterea temperaturii micșorând efectul inhibitor prin intensificarea agitației termice.

Tabelul 5.11 prezintă valorile calculate ale energiei de activare.

Tabelul 5.11. Valorile energiei de activare pentru electrodepunerea cuprului și nichelului fără și cu diferite concentrații de CX.

Conc. CX. (mol L ⁻¹)	Cu/Cu ²⁺	Ni/Ni ²⁺
	<i>E_a</i> (kJ mol ⁻¹)	
0	46,28	226,08
10 ⁻⁶	59,89	226,48
10 ⁻⁵	63,91	296,33
10 ⁻⁴	71,25	403,66
10 ⁻³	100,04	-

Pentru procesul de electrodepunere a cuprului, în absența CX, energia de activare este redusă (46,28 kJ mol⁻¹), dar creșterea concentrației de compus organic în soluția de electrolit conduce la mărirea valorilor energiei de activare, până la valoarea maximă de 100,04 kJ mol⁻¹, la adaosul de 10⁻³ mol L⁻¹ CX.

În cazul depunerii nichelului, se observă de asemenea o creștere a energiei de activare, de la valoare minimă, 226,08 kJ mol⁻¹, obținută fără adaos de CX, la 403,66 kJ mol⁻¹, în prezență de 10⁻⁴ mol L⁻¹ CX.

Valorile energiei de activare aparente dovedesc că procesele de depunere a cuprului, respectiv nichelului sunt inhibitate de adăugarea de CX în soluția de electrolit, confirmând rezultatele obținute din LV.

5.2.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru o caracterizare mai completă a procesului care are loc la interfață, au fost efectuate măsurători EIS pentru a evalua rezistența la transfer de sarcină R_{ct} și capacitatea dublului strat C_{dl} . Gradul de acoperire a suprafeței θ a fost calculat pe baza valorilor R_{ct} obținute în soluție de electrolit fără și cu adaos de CX.

Pentru procesul de electrodepunere a nichelului, în conformitate cu LV-urile prezentate anterior, s-a ales intervalul de potențial optim, în care depunerea nichelului este singurul proces care are loc la interfață (-0,5 ÷ -1,1 V).

Rezultatele EIS exprimate ca diagrame Nyquist pentru electrodepunerea nichelului din soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ în absența și prezența 10⁻⁶ ÷ 10⁻³ mol L⁻¹ CX, la valoarea potențialului de -0,6 V sunt prezentate în Figura 5.24.

Spectrele Nyquist, sub formă de semicerc ușor aplatizat, indică faptul că procesul de electrodepunere a nichelului este controlat de transferul de sarcină și poate fi estimat prin rezistența la transfer de sarcină (R_{ct}). S-a observat creșterea diametrelor semicercurilor odată cu creșterea concentrației de CX în soluția de electrolit, efect inhibitor datorat prezenței compusului organic asupra procesului de depunere a nichelului.

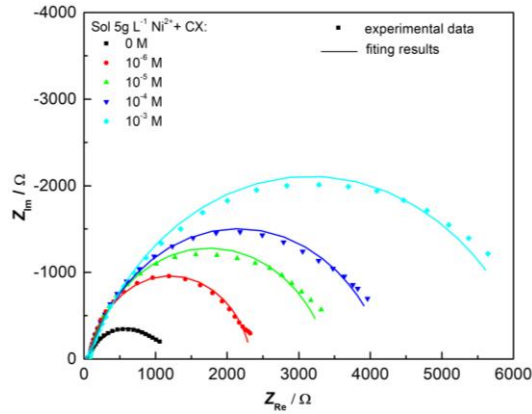
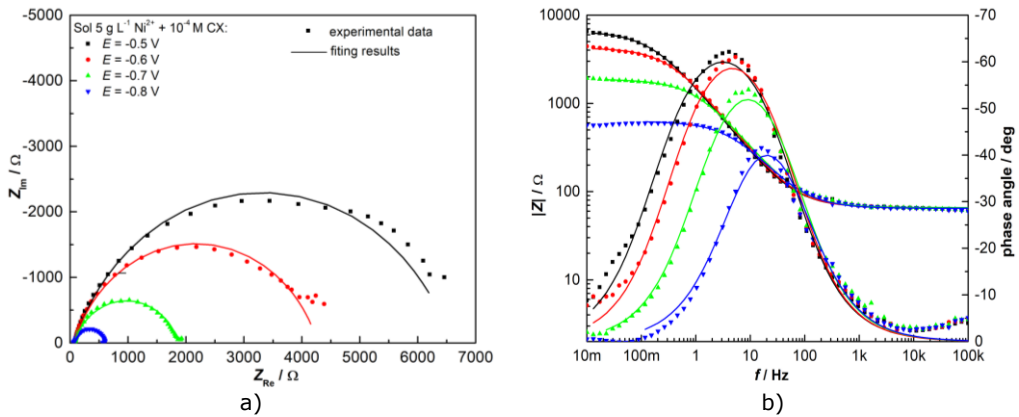


Fig. 5.24. Diagramele Nyquist înregistrate pe electrod de nichel în soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ cu adaos de diferite concentrații de CX la E = -0,6 V.

Valorile R_{ct} , care sunt proporționale cu diametrele semicercurilor din diagramele Nyquist, pot fi asociate cu etapa de transfer de sarcină a procesului catodic de reducere a ionilor Ni²⁺ care ajung la interfață din masa soluției prin migrare și/sau difuzie. Creșterea suprapotențialului catodului conduce la scăderea R_{ct} , deci implicit la intensificarea procesului global de depunere.

Figura 5.25 prezintă diagramele Nyquist (a, c) și Bode (b, d) pentru depunerea nichelului din soluție 5 g L⁻¹ Ni²⁺ cu adaos de 10⁻⁴ mol L⁻¹ CX, la diferite potențiale.



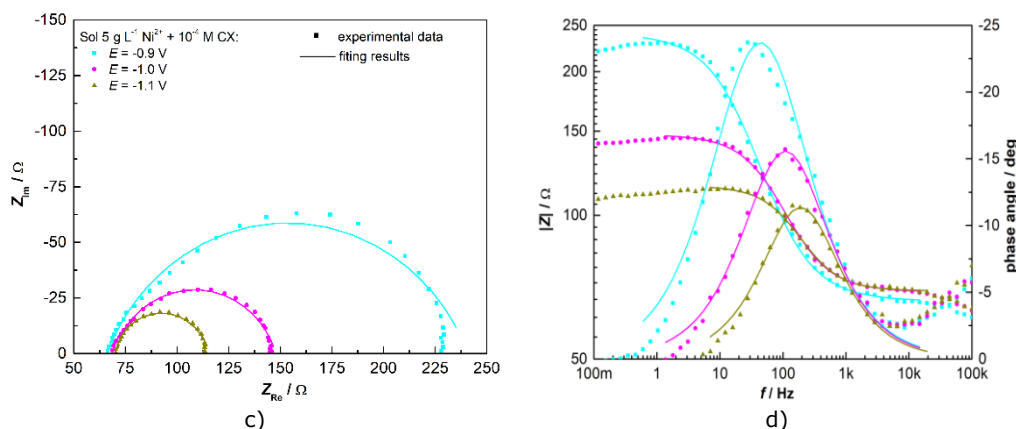


Fig. 5.25. Diagramele Nyquist (a,c) și Bode (b,d) înregistrate pe electrod de nichel în soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ cu adaos de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ la diferite valori ale potențialului.

Datele experimentale au fost modelate folosind circuitul electric echivalent (EEC) din Figura 6.25, constând dintr-o rezistență ohmică (R_s) conectată în serie cu o conexiune paralelă între rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}) și capacitatea dublului strat (CPE), folosind procedura de fitare neliniară complexă prin metoda celor mai mici pătrate.

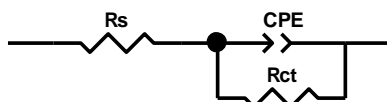


Fig. 5.26. EEC pentru modelarea procesului de electrodepunere a nichelului.

Datele calculate ale elementelor circuitului pentru electrod de nichel în soluție $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ în absența și prezența a diferite concentrații de CX și valorile obținute pentru gradul de acoperire a suprafeței cu CX sunt prezentate în Tabelul 5.12.

Din rezultatele prezentate în Tabelul 5.12 se poate afirma că, așa cum era de așteptat, rezistența soluției R_s rămâne constantă în limite rezonabile.

Valorile rezistenței la transferul de sarcină R_{ct} scad odată cu deplasarea suprapotențialului de depunere a nichelului spre valori mai negative. La aceeași valoare a potențialului, R_{ct} crește odată cu concentrația de CX adăugată în soluția de electrolit, susținând astfel rezultatele obținute prin LV. Adsorbția puternică a CX la interfața metal/soluție de electrolit este confirmată prin scăderea capacității dublului strat C_{dl} la adăugarea de CX în soluția de electrolit, efect care se accentuează cu creșterea concentrației de inhibitor adăugată.

Gradul de acoperire a suprafeței θ crește cu creșterea concentrației de CX adăugată în soluția de electrolit, obținându-se valori mari la concentrații mai mari de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ datorită adsorbției moleculelor organice pe suprafața electrodului. În consecință, este posibil ca CX să prezinte o capacitate bună de nivelare și să se obțină depozite metalice cu structură microcristalină la adaosul în soluția de galvanizare.

Tabelul 5.12. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent, erorile experimentale (între paranteze, %) și gradul de acoperire pentru electrodepunerea nichelului.

Conc. CX (mol L ⁻¹)	E (V)	R _s (Ω cm ²)	T·10 ⁵ (F cm ⁻² sn ⁻¹)	n	R _{ct} (Ω cm ²)	Chi ² . 10 ³	θ
0	-0,5	54,1 (0,76)	56,4 (2,00)	0,84 (0,75)	2670 (1,64)	11,5	-
	-0,6	53,6 (0,68)	44,3 (2,11)	0,85 (0,78)	1627 (1,73)	8,7	-
	-0,7	53,3 (0,75)	41,8 (2,66)	0,86 (0,93)	881 (1,67)	10,1	-
	-0,8	53,9 (0,57)	31,2 (2,70)	0,87 (0,80)	613 (0,99)	7,3	-
	-0,9	54,1 (0,18)	18,4 (4,21)	0,89 (0,81)	31 (0,52)	2,2	-
	-1,0	55,3 (0,16)	7,5 (6,19)	0,91 (0,96)	14 (0,65)	3,1	-
	-1,1	54,8 (0,14)	5,4 (8,45)	0,93 (1,18)	10 (0,80)	6,0	-
10 ⁻⁶	-0,5	66,5 (0,63)	52,2 (1,00)	0,83 (0,42)	3585 (1,73)	13,3	0,26
	-0,6	70,1 (0,33)	42,0 (1,05)	0,84 (0,28)	2268 (0,58)	3,1	0,28
	-0,7	66,1 (0,53)	34,3 (1,52)	0,85 (0,57)	1248 (1,82)	10,05	0,29
	-0,8	65,5 (0,41)	26,0 (1,62)	0,85 (0,51)	881 (0,95)	5,4	0,30
	-0,9	64,5 (0,17)	17,8 (4,74)	0,86 (0,92)	45 (0,60)	3,0	0,31
	-1,0	65,9 (0,13)	7,8 (6,88)	0,89 (1,07)	21 (0,77)	2,0	0,32
	-1,1	67,2 (0,09)	6,2 (7,01)	0,92 (1,01)	14 (0,73)	1,4	0,34
10 ⁻⁵	-0,5	70,4 (0,39)	46,4 (0,84)	0,80 (0,25)	4878 (0,79)	4,3	0,45
	-0,6	66,2 (0,57)	37,4 (1,19)	0,83 (0,49)	3068 (1,29)	11,9	0,47
	-0,7	70,0 (0,24)	23,2 (1,32)	0,83 (0,30)	1683 (0,38)	1,9	0,48
	-0,8	69,6 (0,22)	18,1 (2,87)	0,86 (0,59)	1204 (0,63)	1,8	0,49
	-0,9	71,9 (0,14)	15,5 (4,77)	0,87 (0,85)	63 (0,74)	1,1	0,51
	-1,0	67,5 (0,14)	12,3 (7,47)	0,87 (1,25)	29 (0,97)	1,4	0,52
	-1,1	71,0 (0,14)	8,2 (11,48)	0,89 (1,72)	20 (1,32)	2,3	0,53
10 ⁻⁴	-0,5	65,6 (0,77)	14,9 (1,50)	0,75 (0,51)	6511 (1,45)	9,6	0,59
	-0,6	65,6 (0,81)	13,1 (1,85)	0,77 (0,58)	4010 (1,33)	11,3	0,59
	-0,7	65,6 (0,82)	12,4 (2,52)	0,77 (0,71)	2212 (1,24)	11,5	0,60
	-0,8	64,5 (0,76)	11,5 (3,97)	0,78 (0,98)	1584 (1,31)	10,6	0,61
	-0,9	66,0 (0,63)	10,9 (5,24)	0,79 (1,22)	85 (1,24)	3,1	0,64
	-1,0	69,1 (0,35)	9,9 (5,15)	0,80 (0,01)	41 (0,85)	1,2	0,66
	-1,1	69,4 (0,44)	6,8 (11,23)	0,82 (1,92)	28 (1,77)	2,6	0,66
10 ⁻³	-0,5	65,0 (0,69)	9,1 (1,18)	0,72 (0,37)	10049 (1,1)	3,5	0,73
	-0,6	65,8 (0,48)	8,2 (1,07)	0,74 (0,31)	6322 (0,85)	2,5	0,74
	-0,7	66,2 (0,34)	7,2 (0,97)	0,75 (0,25)	3528 (0,42)	1,1	0,75
	-0,8	67,8 (0,19)	6,2 (0,94)	0,75 (0,25)	2584 (0,26)	0,6	0,76
	-0,9	68,3 (0,34)	5,4 (2,26)	0,77 (0,61)	144 (0,58)	2,0	0,78
	-1,0	72,0 (0,35)	4,1 (3,46)	0,78 (0,92)	72 (0,67)	2,4	0,81
	-1,1	72,5 (0,17)	3,6 (3,06)	0,79 (0,70)	54 (0,44)	1,1	0,82

5.2.2.4. Izoterme Langmuir

Reprezentând dependența liniară dintre C_{inh}/θ și C_{inh} , au fost obținute informații despre modul de acțiune a CX adăugată în soluțiile de electrolit asupra procesului de electrodepunere a nichelului pe baza izotermelelor de adsorbție Langmuir. Datorită structurii chimice a CX și a valorilor R^2 apropiate de 1 obținute, considerăm izoterma Langmuir cea mai bună abordare.

Din valorile absciselor s-a determinat constanta de adsorbție K_{ads} , din care s-a calculat mai departe energia liberă de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^0 .

Figura 5.27 prezintă izotermele Langmuir obținute pentru procesul de electrodepunere a nichelului la diferite valori ale potențialului, cuprinse între -0,5 și 1,1 V.

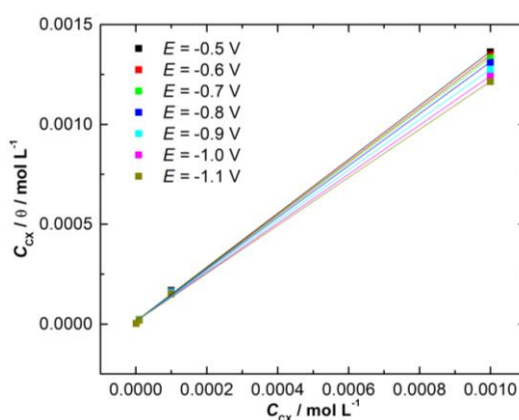


Fig. 5.27. Izotermele Langmuir pentru electrodepunerea nichelului la diferite valori ale potențialului.

Valoarea energiei libere Gibbs oferă informații despre natura interacțiunilor dintre substrat și compusul adsorbit. Parametrii obținuți pentru adsorbția CX în procesul de electrodepunere a nichelului la diferite valori ale potențialului sunt prezentați în Tabelul 5.13.

Tabelul 5.13. Energia liberă Gibbs de adsorbție pentru electrodepunerea nichelului la diferite valori ale potențialului.

Proces	E (V)	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)
Electrodepunere nichel	-0,5	-37,5
	-0,6	-37,6
	-0,7	-37,6
	-0,8	-37,7
	-0,9	-37,8
	-1,0	-37,9
	-1,1	-38,0

Valorile calculate ale energiei libere de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^0 apropiate de -40 kJ mol⁻¹ indică o interacțiune de natură chimică între electrodul de nichel și moleculele organice de CX în timpul procesului de electrodepunere a nichelului.

5.2.3. Analiza morfologică a suprafeței

Parametrii la care au fost depuse electrochimic straturile cu cupru și nichel sunt similari celor prezentați în capitolul 5.1.3 (Tabelul 5.7).

În Figura 5.28 sunt prezentate imaginile morfologiei suprafeței obținute prin microscopie optică 3D și 2D pentru straturile de cupru depuse pe suport de cupru, fără și adaos de 10^{-4} mol L^{-1} CX, din baie acidă. Figura 5.29 ilustrează aceleași imagini pentru straturile de nichel.

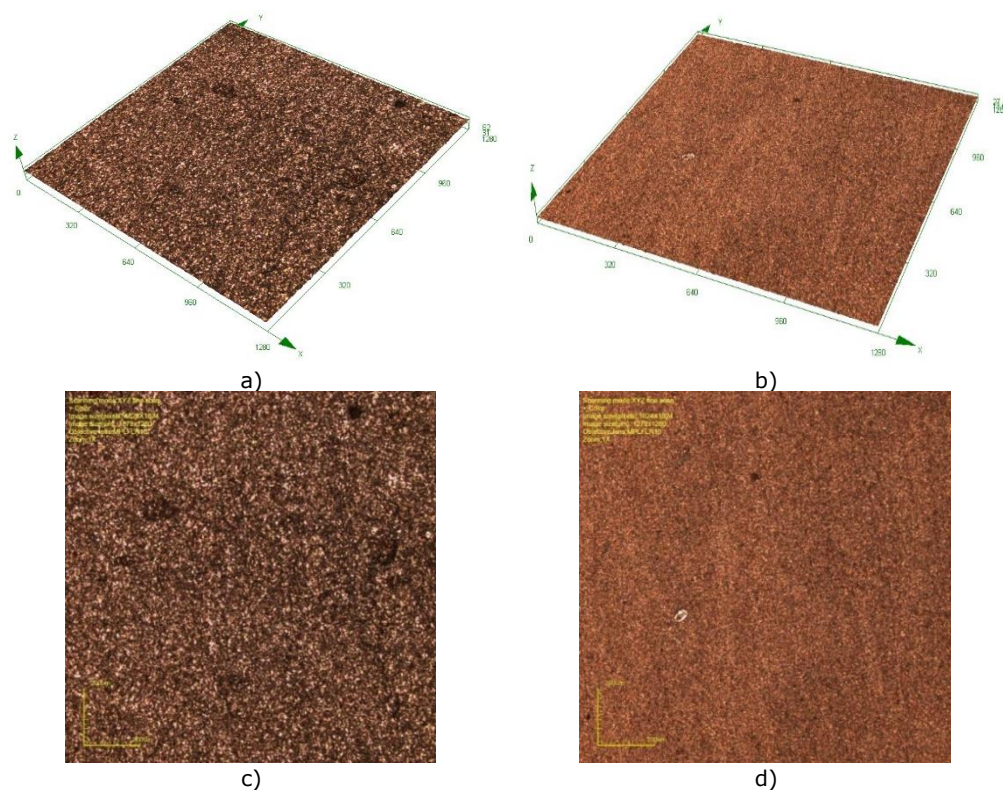


Fig. 5.28. Imagini pentru electrodepunerea cuprului fără (a) , (c) și cu 10^{-4} mol L^{-1} CX (b), (d); magnificație: 216x.

Se observă diferența evidentă între straturile obținute fără și cu adaos de CX în soluția de galvanizare. În absența compusului organic, s-a obținut o morfologie rugoasă, neuniformă, cu cristalite mari. Depunerile realizate cu adaos de compus organic sunt mult mai fine, compacte și cu granulație mai mică.

Se poate afirma că CX are un efect de nivelare asupra depunerilor studiate.

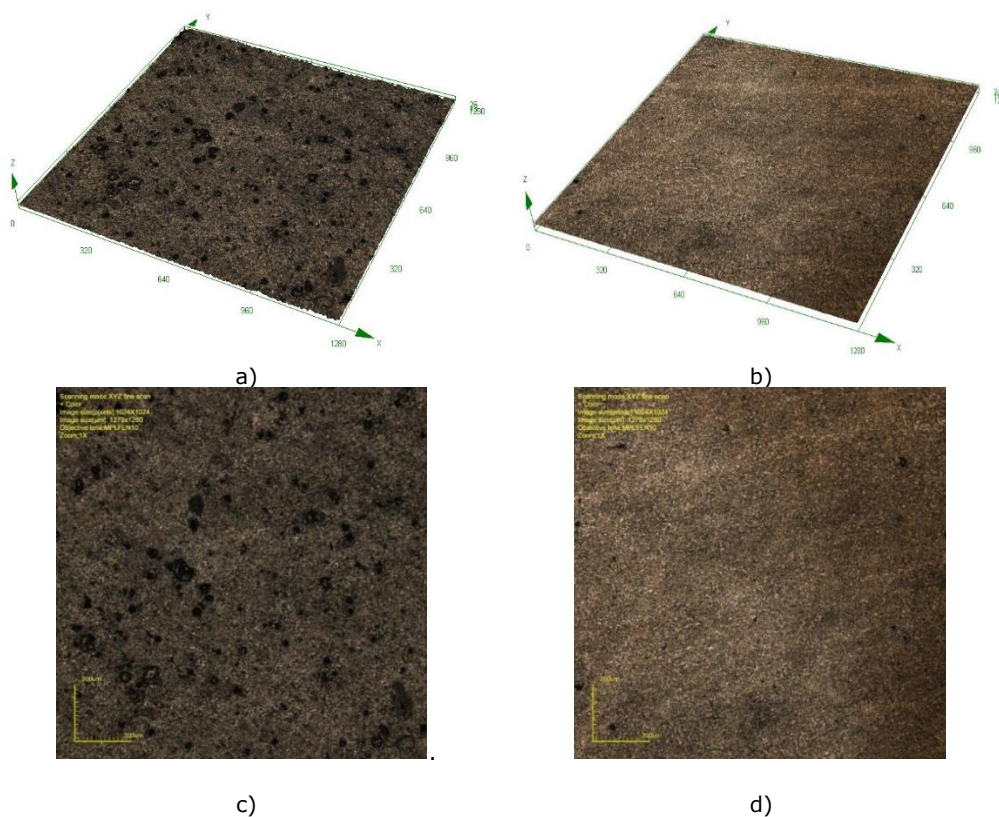


Fig. 5.29. Imagini pentru electrodepunerea nichelului fără (a) , (c) și cu $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ CX (b), (d); magnificație: 216x.

5.2.4. Modelare moleculară

În completarea rezultatelor obținute experimental, s-au efectuat studii de modelare moleculară, bazată pe optimizarea geometriei moleculei de CX, în scopul confirmării acestora și pentru o înțelegere mai detaliată a comportamentului observat experimental a CX la interfața electrod/soluție de electrolit.

Datele primare obținute prin programul de modelare Gaussian pentru molecula de CX sunt prezentate în Tabelul 5.14.

Tabelul 5.14. Parametrii cuantici calculați ai CX în mediu apos.

HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)
-5,775	-2,256	3,519	4,960	4,015	1,760	0,284

Figura 5.30 prezintă modelarea moleculară a moleculei de CX.

Săgeata arată orientarea momentului dipol. Atomii sunt reprezentați în: albastru - azot, galben - sulf, roșu - oxigen, gri închis - carbon, gri deschis - hidrogen.

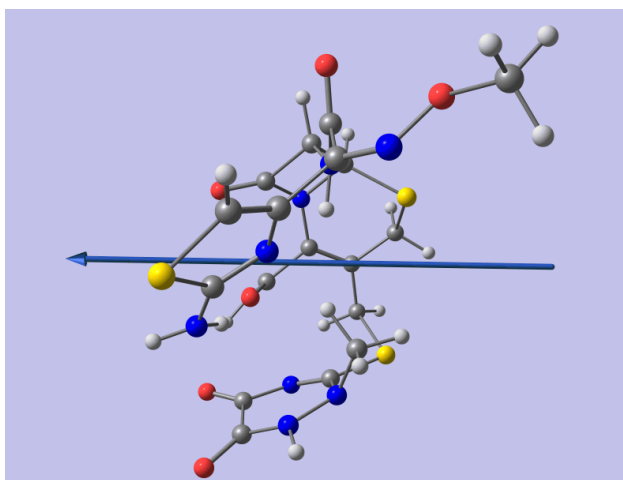


Fig. 5.30. Modelare moleculară a structurii de CX în mediu apos.

Importante în mod deosebit pentru proprietățile de inhibitor ale compușilor organici sunt energiile E_{HOMO} și E_{LUMO} . Pentru E_{HOMO} s-a obținut o valoare apropiată de -6 eV, valoare ce poate fi considerată medie. Pentru E_{LUMO} s-a obținut însă o valoare relativ scăzută, aprox. -2 eV, fapt care favorizează realizarea unor interacțiuni de natură chimică prin acceptare de electroni. În ceea ce privește stabilitatea unei molecule, descrisă de ΔE ca diferență dintre energiile E_{HOMO} și E_{LUMO} , valoarea relativ scăzută a ΔE indică posibilitatea de a forma legături cu suprafața metalică și deci de a acționa ca un bun inhibitor.

În ceea ce privește valoarea momentului dipol, 4,96 D, nu influențează conformația moleculei de CX, întrucât între molecula de CX și suprafața electrodului există interacțiuni puternice de natură chimică.

Informații referitoare la reactivitatea chimică ne sunt furnizate și de electronegativitatea absolută χ . Valoarea calculată pentru CX (4,015 eV) sugerează că între molecula de CX și suprafața electrodului există interacțiuni de natură chimică, în conformitate cu valorile obținute pentru energia aparentă liberă de adsorbție $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, care indică, de asemenea, formarea de legături chimice între inhibitor și metal.

Duritatea chimică absolută η și sensibilitatea chimică σ a unei molecule sunt de asemenea indicatori ai reactivității chimice. Cu cât η este mai mic și σ mai mare, cu atât capacitatea de inhibare este mai accentuată. Valorile obținute pentru molecula de CX sunt $\eta=1,760$ eV și $\sigma=0,284$ eV⁻¹.

Parametrii cuantici calculați indică capacitatea CX de a se adsorbi pe suprafața cuprului și nichelului prin dislocuirea moleculelor de apă adsorbite anterior, acționând ca un agent de nivelare pentru procesele de electrodepunere a cuprului și nichelului din soluții galvanice acide.

5.2.5. Concluzii

Acest subcapitol prezintă rezultatele experimentale obținute utilizând CX, substanța activă din medicamentul comercial Cefort[®], ca aditiv în băile de cuprare și nichelare acide.

Voltamogramele ciclice arată că CX este stabilă în domeniul catodic în mediile acide studiate, similare băilor galvanice utilizate la nivel comercial.

În mediu puternic acid (H_2SO_4), pe lângă picurile caracteristice curbei 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. Cu toate acestea, acest compus este stabil în baia de cuprare datorită faptului că potențialul anodic nu depășește +0,5 V. Adaosul de 10^{-3} mol L^{-1} CX în soluția de electrolit conduce la o scădere considerabilă a densității de curent caracteristică proceselor de degajare a oxigenului, respectiv hidrogenului, ambele fiind puternic inhibitate de adaosul de compus organic. În mediu slab acid (H_3BO_3), CX nu suferă transformări de natură electrochimică, dar se poate observa inhibarea proceselor de electrod.

Voltamogramele liniare au demonstrat că CX are un efect inhibitor asupra electrodepunerii cuprului și nichelului, adaosul de CX în soluția de electrolit ducând la mărirea suprapotențialelor de depunere.

Parametrii cinetici caracteristici proceselor studiate indică de asemenea inhibarea acestora deoarece moleculele organice se adsorb pe suprafața metalului prin, scăderea densității curentului de schimb cu creșterea concentrației de aditiv adăugată, efect mai vizibil la temperaturi scăzute. La temperaturi mai ridicate (55, 65°C) efectul de blocare al siturilor active cu CX este contracarat de creșterea agitației termice.

Valorile energiei de activare confirmă rezultatele obținute prin LV, evidențiind efectul inhibitor al CX asupra proceselor studiate. E_a crește odată cu creșterea cantității de CX adăugată în soluția de electrolit, de la 46,28 la 100,04 kJ mol^{-1} la adaosul de 10^{-3} mol L^{-1} CX în cazul depunerii cuprului, respectiv de la 226,08 la 403,66 kJ mol^{-1} , în prezența 10^{-4} mol L^{-1} CX în cazul depunerii nichelului.

Datele EIS sugerează ca electrodepunerea nichelului este condus de transferul de sarcină și poate fi estimat prin rezistența la transfer de sarcină (R_{ct}). Creșterea suprapotențialului catodului conduce la scăderea R_{ct} , deci implicit la intensificarea procesului global de depunere. Creșterea concentrației de CX adăugată în soluția de electrolit conduce la scăderea valorilor R_{ct} , procesul fiind inhibat de prezența compusului organic în soluția de electrolit..

Gradul de acoperire a suprafeței θ crește de asemenea cu creșterea concentrației de CX adăugată în soluția de electrolit, obținându-se valori mai mari la concentrații peste de 10^{-5} mol L^{-1} CX, datorită adsorbției moleculelor organice pe suprafața electrodului.

Valorile calculate ale energiei libere de adsorbție Gibbs indică o interacțiune de natură chimică între electrodul de nichel și moleculele organice de CX.

Din analiza morfologiei suprafeței straturilor de cupru și nichel depuse electrochimic, se poate concluziona că CX are un efect de nivelare asupra acestor procese, în prezența a 10^{-4} mol L^{-1} CX, obținându-se depuneri fine și compacte, de granulație scăzută.

Studiile de modelare moleculară au confirmat interacțiunile de natură chimică dintre moleculele de CX și suprafața metalică a electrozilor.

6. UTILIZAREA MEDICAMENTELOR EXPIRATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE

6.1. Midazolam Torrex expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a cuprului în soluție de acid azotic

În acest subcapitol este investigată eficiența inhibitoare a substanței active din medicamentul Midazolam Torrex expirat, denumită midazolam (MID), pentru procesul de coroziune a cuprului în acid azotic. Medicamentul expirat este utilizat ca alternativă netoxică la inhibitorii tradiționali, demonstrând și posibilitatea reciclării unor astfel de medicamente care nu mai pot fi utilizate în tratamente. S-a făcut o evaluare cantitativă a eficienței inhibitoare folosind diverse metode precum măsurători gravimetrice, metoda polarizării potențiodinamice și spectroscopie de impedanță electrochimică. Morfologia suprafeței probelor corodate în absența și prezența diferitelor concentrații de MID a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj, rezultatele demonstrând eficiența sa inhibitoare asupra procesului de coroziune a cuprului.

MID este un derivat de benzodiazepină, care aparține grupului farmaceutic de hipnotice și sedative, utilizat cel mai des ca hipnotic cu acțiune de scurtă durată. MID ($C_{18}H_{13}ClFN_3$) sau 8-clor-6-(2-fluorfenil)-1-metilimidazo[1,5a][1,4]benzodiazepină este un compus cristalin, cu structura chimică prezentată în Figura 6.1.

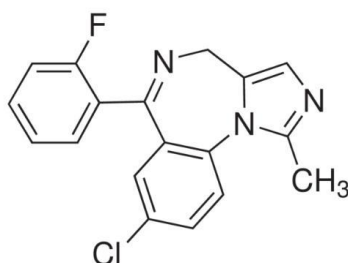


Fig. 6.1. Structura chimică a MID.

Fabricat ca soluție injectabilă, Midazolam Torrex 5 mg mL⁻¹ conține 5,56 mg clorhidrat de midazolam (echivalent cu 5 mg MID) și excipienții: clorură de sodiu, acid clorhidric și apă. Solubilitatea MID este dependentă de *pH*, având valori sub 0,1 mg mL⁻¹ la *pH* neutru, dar care crește semnificativ la *pH* puternic acid. Acest lucru se explică prin hidroliza reversibilă a MID la *pH* < 4, când inelul benzodiazepinic se deschide pentru a forma benzofenona corespunzătoare [344]. Astfel, se formează o grupare amino primară, care îi conferă compusului organic MID capacitatea de a forma cu acizii, unele săruri ușor solubile în apă [345].

6.1.1. Metoda gravimetrică

Măsurătorile de coroziune prin metoda gravimetrică au fost efectuate în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, în absența și prezența diferitelor concentrații de MID, timp de 48 h. Valorile calculate ale vitezei de coroziune W_{corr} , eficiența inhibitoare EI și gradul de acoperire a suprafeței θ sunt prezentate în Tabelul 6.1. Rezultatele obținute indică faptul că eficiența inhibitoare depinde de concentrația MID, atingând valoarea maximă la concentrația de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabelul 6.1. Viteza de coroziune, eficiența inhibitoare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu MID obținute gravimetric.

Conc. MID (mol L ⁻¹)	W_{corr} (g m ⁻² h ⁻¹)	EI (%)	θ
0	0,255	-	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0,123	51,8	0,518
$5 \cdot 10^{-6}$	0,084	67,1	0,671
$1 \cdot 10^{-5}$	0,075	70,6	0,706
$5 \cdot 10^{-5}$	0,050	80,4	0,804
$1 \cdot 10^{-4}$	0,018	92,9	0,929

Mecanismul inhibitor al substanței active MID poate fi explicat prin adsorbția moleculelor pe suprafața probelor de cupru, care blochează siturile active de ionizare a metalului și astfel se reduce viteza de coroziune. La concentrații mai mari ale MID, numărul de molecule inhibitoare adsorbite la interfață crește, mărindu-se astfel eficiența inhibitoare. Adsorbția MID pe suprafața cuprului este asigurată de interacțiunea cu perechea de electroni neparticipanți existentă în atomul de azot. Orbitalii d vacanți ai atomului de cupru sunt predispuși să formeze legături coordinative cu atomii donori de electroni.

6.1.2. Curbe de polarizare potențiodinamice

Figura 6.2 arată evoluția potențialului în circuit deschis (OCP) timp de 30 min și curbele de polarizare potențiodinamică obținute pe electrod de cupru în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, în absența și prezența diferitelor concentrații de MID. Parametrii procesului de coroziune (E_{corr} , i_{corr} și v_{corr}) au fost obținuți prin metoda extrapolării dreptelor Tafel, iar rezistențele de polarizare (R_p) au fost calculate din ecuația Stern – Geary. Parametrii specifici procesului de coroziune a cuprului în mediul agresiv ales sunt prezentați în Tabelul 6.2.

Evoluția OCP reprezentată în Figura 6.2a arată deplasarea spre valori mai negative a potențialului odată cu creșterea timpului de imersie, atât în absența, cât și în prezența inhibitorului. Valorile OCP în prezența MID sunt mai negative decât în soluția martor, sugerând că moleculele inhibitoare au capacitatea de a se adsorbi și bloca siturile active de pe suprafața metalului. În aceste condiții, reacția catodică se desfășoară la un suprapotențial mai mare, astfel deplasându-se potențialul de coroziune spre valori mai negative.

Curbele de polarizare potențiodinamică din Figura 6.2b indică o scădere semnificativă a curenților catodici și o diminuare mai puțin semnificativă a curenților

anodici odată cu creșterea concentrației de MID adăugată în soluția de electrolit, indicând faptul că moleculele MID inhibă preferențial procesele catodice.

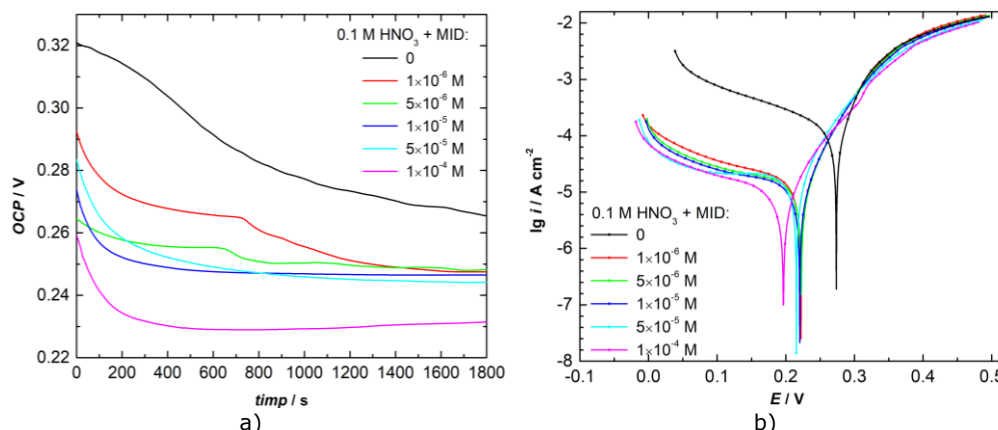


Fig. 6.2. Evoluția OCP în timp (a) și curbe potențiodinamice (b) înregistrate pe electrod de cupru, în soluție 0,1 mol L⁻¹ HNO₃, fără și cu adaos de diferite concentrații de MID.

Tabelul 6.2. Parametrii de coroziune obținuți prin metoda polarizării potențiodinamice, eficiența inhibitoroare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu molecule organice pentru coroziunea cuprului în 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ în absența și prezența de diferite concentrații de MID.

Conc. MID (mol L ⁻¹)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV)	b_c (mV)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	v_{corr} (mm an ⁻¹)	EI (%)	θ
0	0,273	123,1	39	-220	117	1,43	-	-
1·10 ⁻⁶	0,222	15,4	54	-328	1306	0,18	87,5	0,875
5·10 ⁻⁶	0,223	14,2	57	-390	1426	0,16	88,5	0,885
1·10 ⁻⁵	0,220	13,1	55	-410	1602	0,15	89,3	0,893
5·10 ⁻⁵	0,215	13,0	55	-217	1456	0,15	89,4	0,894
1·10 ⁻⁴	0,196	8,7	63	-262	2540	0,10	92,9	0,929

Datele prezentate în Tabelul 6.2 arată că creșterea concentrației de MID în soluția de electrolit conduce la scăderea semnificativă a curentului de coroziune, implicit și a vitezei de coroziune, în comparație cu soluția de electrolit martor, fără adaos de MID. Eficiența inhibitoroare urmează aceeași tendință, crescând odată cu cantitatea de inhibitor adăugată în mediul agresiv, atingând cea mai mare valoare, 92,9%, pentru concentrația 10⁻⁴ mol L⁻¹ MID.

Totodată, potențialul de coroziune E_{corr} se deplasează spre valori mai negative în prezența MID, cu o modificare maximă de 75 mV la cea mai mare concentrație de MID. Diferența dintre E_{corr} în prezența și absența inhibitorului este adesea folosit pentru a clasifica inhibitorii ca fiind anodici, catodici sau de tip mixt, având în vedere că o diferență mai mică de 85 mV indică inhibitori de tip mixt, în timp ce una mai mare de 85 mV descrie inhibitori anodici sau catodici. [346-350]. Deoarece diferența maximă în studiu de față a fost de 75 mV, MID poate fi clasificat ca inhibitor de tip mixt, ceea ce înseamnă că poate inhiba atât procesele catodice, cât și pe cele anodice implicate în coroziunea cuprului.

Analiza pantelor Tafel anodice și catodice oferă indicii despre mecanismul de inhibare a procesului de coroziune. În prezența MID, pe ramura catodică a curbei de polarizare se înregistrează o regiune corespunzătoare reacției de reducere a oxigenului, controlată de etapa de difuzie, urmată de reacția de degajare a hidrogenului, controlată de etapa de activare. Curentul catodic asociat reducerii oxigenului scade treptat pe măsură ce crește concentrația de MID adăugată în soluția de electrolit. Mai mult decât atât, panta Tafel catodică crește, implicând o interacțiune puternică a moleculelor de MID asupra mecanismul de reducere a oxigenului. În această situație, viteza procesului de coroziune este dată de viteza reacției catodice. Pe ramura anodică a curbelor de polarizare se observă două regiuni distincte: în apropierea valorii potențialului de coroziune, o regiune în care se înregistrează o creștere rapidă a curentului, caracterizată de un comportament Tafel tipic, asociată dizolvării anodice a cuprului, și o regiune de curent limită de difuzie. Panta anodică crește odată cu concentrația de MID, ceea ce demonstrează că și dizolvarea cuprului este, de asemenea, împiedicată de prezența MID în soluția de electrolit. Conform diagramei Pourbaix pentru sistemul cupru-soluție apoasă [156], în mediu puternic acid, cuprul este oxidat la Cu^{2+} , formarea oxizilor protectori de cupru fiind posibilă doar în electroliții slab acizi și alcalini, deci în acest caz cationii rezultați vor trece direct în soluția corozivă. Ca urmare, coroziunea cuprului în HNO_3 are loc direct, într-o singură etapă, fără formarea unui strat oxid pasivator [351].

Observațiile prezentate indică faptul că MID este un inhibitor eficient pentru procesul de coroziune a cuprului. Pe baza rezultatelor obținute prin metoda extrapolării Tafel, se poate concluziona că MID este un inhibitor de adsorbție de tip mixt, acționând preferențial asupra reacției catodice de reducere a oxigenului.

6.1.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Efectul inhibitor al MID asupra coroziunii cuprului în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ a fost investigat și prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). În Figura 6.3 sunt prezentate diagramele Nyquist și Bode înregistrate în prezență de diferite concentrații MID, precum și fără inhibitor, în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, la 30 min după imersie în soluție de testare, la valoarea OCP.

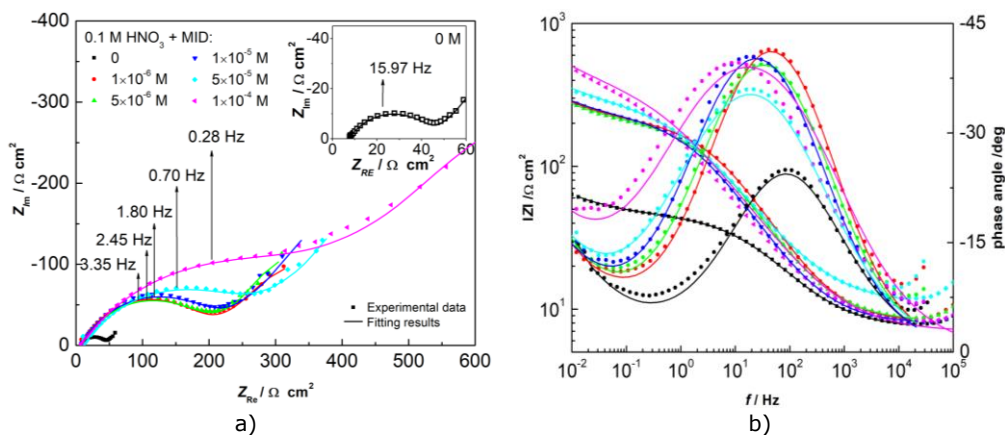


Fig. 6.3. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de cupru în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, fără și cu adaos de diferite concentrații de MID.

Diagramele Nyquist din Figura 6.3a se caracterizează prin prezența unui semicerc de înaltă frecvență, corespunzător rezistenței de transfer de sarcină (R_{ct}) în paralel cu capacitatea dublu strat (C_{dl}), urmată de o linie dreaptă la frecvențe joase, cu o pantă de aproximativ -1, caracterizată de o impedanță de tip Warburg, care descrie un proces de difuzie. Datele din literatură arată că procesul de difuzie indicat de impedanța Warburg poate fi legat de difuzia ionilor Cu^{2+} de la suprafața electrodului în masa soluției sau de difuzia oxigenului dizolvat din masa soluției la interfață [352]. Impedanța Warburg nu dispăre în prezența MID, indicând faptul că, atât în prezența, cât și în absența MID, coroziunea cuprului este un proces cu control mixt de activare, al transferului de sarcină și difuziei. Diametrul buclei de înaltă frecvență reprezintă valoarea R_{ct} , care în mod evident crește cu concentrația MID adăugat în soluția de electrolit, indicând faptul că procesul de transfer de sarcină este încetinit în prezența MID. Acest lucru este evidențiat și din modificarea valorilor frecvenței caracteristice procesului de transfer de sarcină spre valori mai scăzute odată cu creșterea concentrației MID.

Diagramele Bode prezentate în Figura 6.3b arată că magnitudinea impedanței la frecvență joasă crește cu aproape un ordin de mărime pentru cea mai mare concentrație de MID adăugată în soluția de electrolit, în comparație cu soluția martor. În mod similar, în prezența MID, unghiul de fază crește, iar frecvența maximă scade, confirmând capacitatea inhibitoare a moleculelor de MID asupra procesului de coroziune a cuprului în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Circuitul electric echivalent (EEC) utilizat pentru fitarea datelor experimentale specifice procesului de coroziune studiat este prezentat în Figura 6.4.

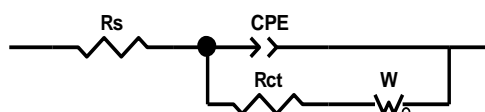


Fig. 6.4. EEC pentru modelarea procesului de coroziune al cuprului în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ fără și cu MID.

EEC folosit pentru evaluarea datelor de impedanță este un circuit de tip Randles, compus dintr-o conexiune serie între rezistența soluției R_s și o conexiune paralelă între capacitatea dublului strat C_{dl} și rezistența la transfer de sarcină R_{ct} , înseriat cu o impedanță Warburg. Frecvent, sistemele reale se abat de la comportamentul capacitiv ideal, astfel, capacitatea este de obicei înlocuită de un element de fază constantă (CPE), a cărei impedanță este dată de ecuația (6.1).

$$CPE = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (6.1)$$

în care T este elementul de capacitate al CPE , ω – frecvența unghiulară, j – unitate vectorială imaginară și n – între 0 și 1 care descrie unghiul de fază constant al CPE

Valorile reale ale capacității dublu strat pot fi estimate conform ecuației (6.2) [353]:

$$T = C_{dl}^n (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n} \quad (6.2)$$

Impedanța elementului Warburg de lungime finită, corespunzătoare situațiilor în care stratul de difuzie este mărginit și nu infinit, este definită de ecuația (6.3):

$$Z_w = \frac{R_d \tanh(j\omega\tau_d)^{1/2}}{(j\omega\tau_d)^{1/2}} \quad (6.3)$$

în care R_d este rezistența la difuzie ($\Omega \text{ cm}^2$) și τ_d este constanta de timp de difuzie (s), calculată ca raportul dintre pătratul grosimii stratului de difuziune și coeficientul de difuzie.

Acest model descrie procesele care au loc la interfața metal/soluție de electrolit: reacția de transfer de sarcină caracterizată de conexiunea R_{ct} -CPE și difuzia Cu^{2+} și/sau a oxigenului dizolvat descrisă de elementul Warburg

Parametrii obținuți prin modelarea datelor experimentale cu EEC-ul prezentat anterior sunt dați în Tabelul 6.3, fiind specificate și erorile lor experimentale și fitarea cu modelului ales, exprimată prin valorile χ^2 . Valorile scăzute ale erorilor experimentale obținute și ale χ^2 descriu o bună potrivire a datelor experimentale cu modelul propus.

Eficiența inhibitoare a fost calculată folosind valorile rezistenței la transfer de sarcină în absența (R_{ct}^0) și prezența inhibitorului (R_{ct}).

$$EI(\%) = \frac{1 - R_{ct}^0}{R_{ct}} 100 \quad (6.4)$$

Rezultatele obținute arată că rezistența la transfer de sarcină crește odată cu creșterea concentrației inhibitorului, conducând la diminuarea vitezei de coroziune. Rezistența la difuzie și constanta de timp de difuzie au valori mai mari în prezența MID, comparativ cu soluția fără inhibitor, ceea ce înseamnă că moleculele MID influențează difuzia ionilor H^+ și NO_3^- din masa soluție către suprafața electrodului de cupru, formând o barieră protectoare care încetinește procesul de coroziune. Adsorbția moleculelor de MID pe suprafața electrodului este susținută de valorile capacității dublului strat, care scad treptat odată cu creșterea concentrației inhibitorului. Prin adsorbție la interfața cupru /soluție de electrolit, moleculele de MID înlocuiesc moleculele de apă adsorbite și creează o peliculă protectoare, conducând la scăderea valorilor C_{dl} . În general, capacitatea unui condensator cu plăci paralele separate de un mediu dielectric este dată de ecuația (6.5):

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (6.5)$$

în care ϵ_0 este permitivitatea vidului; ϵ_r – permitivitatea relativă; S suprafața și d – grosimea stratului dielectric.

Dacă dublul strat electrochimic de la interfața cupru/soluție de electrolit este tratat ca un condensator, în care mediul dielectric este reprezentat de moleculele adsorbite, scăderea capacității dublului strat poate fi explicată prin scăderea constantei dielectrice locale și/sau creșterea grosimii dublului strat. Acesta este cazul moleculelor inhibitoare voluminoase, cu constantă dielectrică mai mică decât a apei, care se adsorb și înlocuiesc moleculele de apă de la interfață.

Valorile eficienței inhibitoare calculate din datele EIS sunt apropiate de valorile determinate din metodele de gravimetrie și polarizare potențiodinamică.

Tabelul 6.3. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent și erorile experimentale (între paranteze, %) pentru cupru în soluție 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ în absența și prezența de diferite concentrații de MID.

Conc. MID (mol L ⁻¹)	R_s (Ω)	CPE-T (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n	R_{ct} (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	R_d (Ω cm ²)	T_d (s)	Chi^2	EI (%)
0	7,4 (0,5%)	1,53·10 ⁻³ (2,3%)	0,59	38,6 (0,6%)	82,4	61,5 (2,0%)	107,7	6,1·10 ⁻⁴	-
1·10 ⁻⁶	8,1 (0,7%)	6,34·10 ⁻⁴ (1,8%)	0,66	191,5 (1,1%)	43,4	291,2 (2,7%)	167,3	6,9·10 ⁻⁴	79,9
5·10 ⁻⁶	8,2 (0,8%)	8,64·10 ⁻⁴ (2,0%)	0,63	193,9 (0,9%)	47,7	296,2 (2,7%)	170,2	1,2·10 ⁻³	80,1
1·10 ⁻⁵	7,9 (0,8%)	1,08·10 ⁻³ (2,1%)	0,60	217,4 (1,5%)	45,8	394,6 (7,5%)	272,0	1,3·10 ⁻³	82,3
5·10 ⁻⁵	8,1 (0,7%)	1,27·10 ⁻³ (1,7%)	0,56	274,0 (1,5%)	45,6	501,6 (2,4%)	280,0	7,9·10 ⁻⁴	85,9
1·10 ⁻⁴	6,9 (0,9%)	1,44·10 ⁻³ (1,6%)	0,55	388,5 (1,9%)	35,6	828,4 (4,2%)	307,7	1,2·10 ⁻³	90,1

6.1.4. Izoterme Langmuir

Informații valoroase despre natura interacțiunilor dintre molecula de inhibitor organic și suprafața metalului pot fi obținute din izoterma de adsorbție. Datele experimentale obținute pentru coroziunea cuprului în acid azotic sunt cel mai bine descrise de izoterma de adsorbție Langmuir.

Figura 6.5 expune dependența liniară dintre C_{inh}/θ și C_{inh} din rezultatele experimentale obținute prin metodele: gravimetrică, Tafel, respectiv EIS. Din valorile absciselor s-a determinat constanta de adsorbție K_{ads} , din s-a apreciat ulterior energia standard de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^0 .

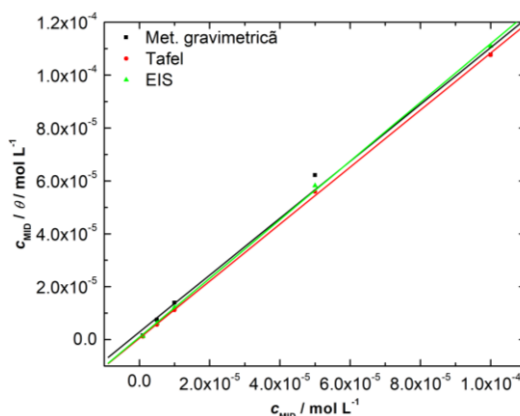


Fig. 6.5. Izotermele Langmuir pentru procesul de coroziune al cuprului în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 , obținute din datele gravimetrice, Tafel și EIS.

Parametrii termodinamici obținuți pentru adsorbția MID pe electrod de cupru în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 , prin cele trei metode, sunt indicați în Tabelul 6.4.

Tabelul 6.4. Parametrii termodinamici obținuți pentru adsorbția MID pe electrod de cupru în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 .

Metodă	R^2	$K_{ads} (\text{M}^{-1})$	$\Delta G_{ads}^0 (\text{kJ mol}^{-1})$
Gravimetrie	0,99729	$3,49 \cdot 10^5$	-41,57
Tafel	0,99982	$1,99 \cdot 10^6$	-45,89
EIS	0,99973	$1,07 \cdot 10^6$	-44,35

Valorile calculate ale ΔG_{ads}^0 indică existența unei interacțiuni chimice între atomii de cupru superficiali și moleculele de inhibitor MID. Conform datelor existente în literatura de specialitate, valori similare ale ΔG_{ads}^0 , care indică o adsorbție de tip chimic, au fost obținute și pentru alți derivați ai benzodiazepinei, care acționează ca inhibitori pentru procesele de coroziune a cuprului [346] sau oțelului carbon [354,355], precum și pentru derivați ai benzimidazolului [356].

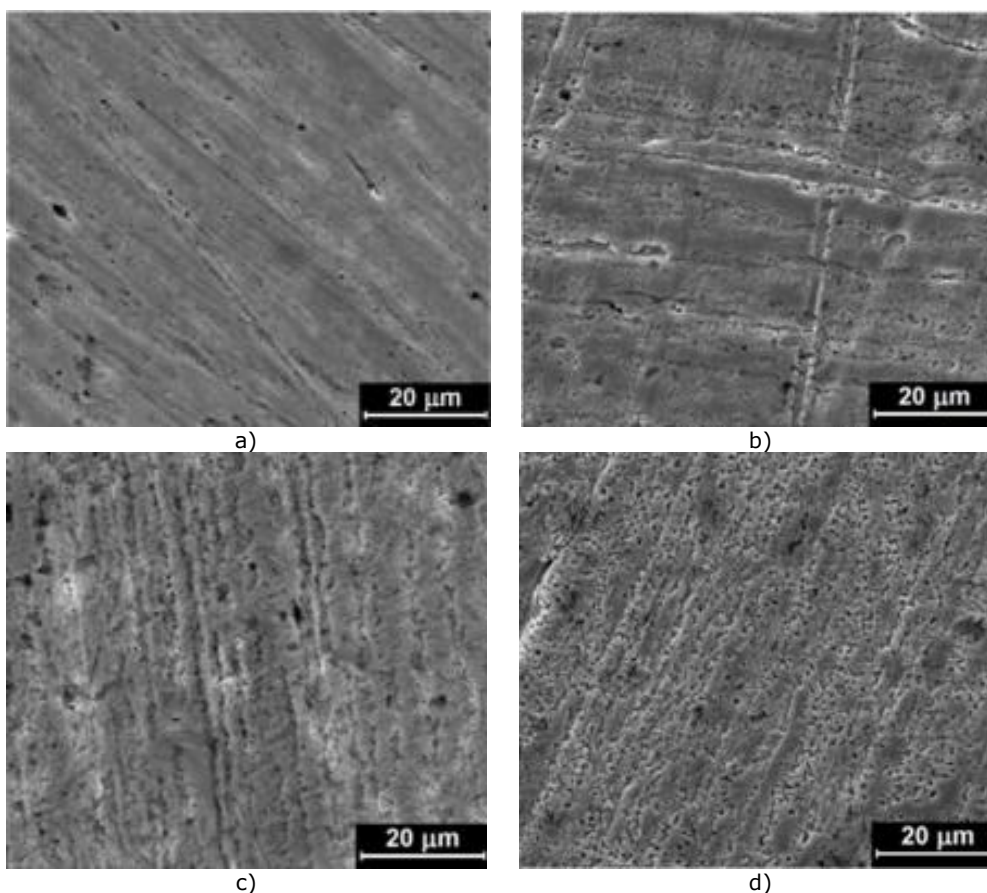
6.1.5. Analiza morfologică a suprafeței

Morfologia suprafeței probelor de cupru a fost investigată folosind microscopia electronică de baleiaj FE-SEM, atât la 48 de ore după ce au fost supuse atacului coroziv

în timpul măsurătorilor gravimetrice, cât și înainte și după măsurătorile potențiodinamice.

Figura 6.6 arată micrografiile FE-SEM obținute după ce probele au fost folosite în gravimetrie, în prezență de diferite concentrații de MID (Fig. 6.6a-e) și în absența inhibitorului (Fig. 6.6f).

Se observă atacul coroziv puternic asupra cuprului metalic, în soluția de acid azotic fără inhibitor, cu pitting și cavități clare, ale căror dimensiuni scad pe măsură ce concentrația inhibitorului crește. La concentrația maximă a inhibitorului adăugată în soluția corozivă se observă că proba de cupru a fost protejată, datorită adsorbției MID pe suprafața probei cupru. Inhibitorul formează o peliculă protectoare care poate fi imaginată ca o barieră fizică, care încetinește transportul particulelor implicate în procesul de coroziune, reducând astfel viteza de coroziune. Se poate afirma că pentru concentrația maximă a inhibitorului (Fig. 6.6a), practic nu există semne de coroziune. Odată cu scăderea concentrației de inhibitor (Fig. 6.6b,c), se observă că atacul coroziv are loc în principal pe zgârieturile superficiale formate pe suprafața probei metalografice. Pentru cele mai scăzute concentrații MID utilizate (Fig. 6.6d,e), atacul coroziv începe să avanseze în profunzime, iar proporția zonelor corodate crește, dovedind că concentrația de MID introdusă în soluțiile de testare influențează semnificativ procesul de inhibare a coroziunii cuprului în soluție de acid azotic.



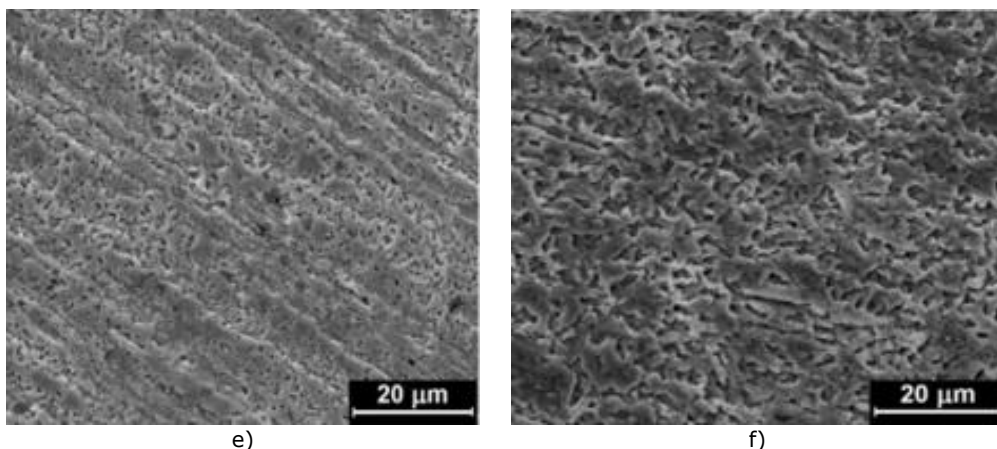
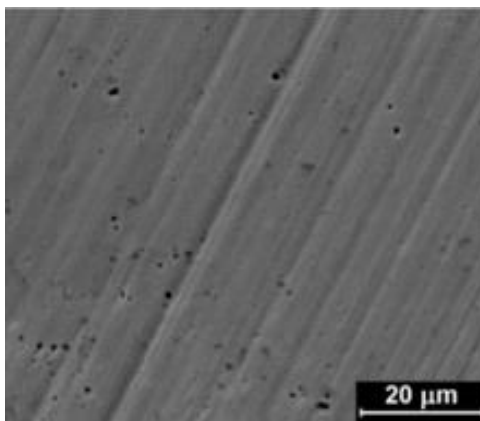


Fig. 6.6. Micrografii FE-SEM ale suprafeței probelor de cupru după măsurători gravimetrice efectuate timp de 48 ore în soluție $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, cu diferite concentrații de MID: $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a); $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (b); $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (c); $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (d); $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (e) și fără inhibitor (f).

Morfologia suprafeței probelor de cupru a fost studiată și înainte și după măsurătorile de polarizare potențiodinamică. Figura 6.7 prezintă imaginile FE-SEM obținute ale probelor de cupru metalic înainte și după măsurătorile de polarizare potențiodinamică, în prezența $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ MID, precum și în absența inhibitorului.

Coroziunea în timpul polarizării anodice induce un alt tip de deteriorare față de cea observată în timpul imersiei probelor în soluție corozivă, deoarece potențialul măsurat depășește potențialul de coroziune, astfel dizolvarea cuprului desfășurându-se cu o viteză semnificativ mai mare.



a)

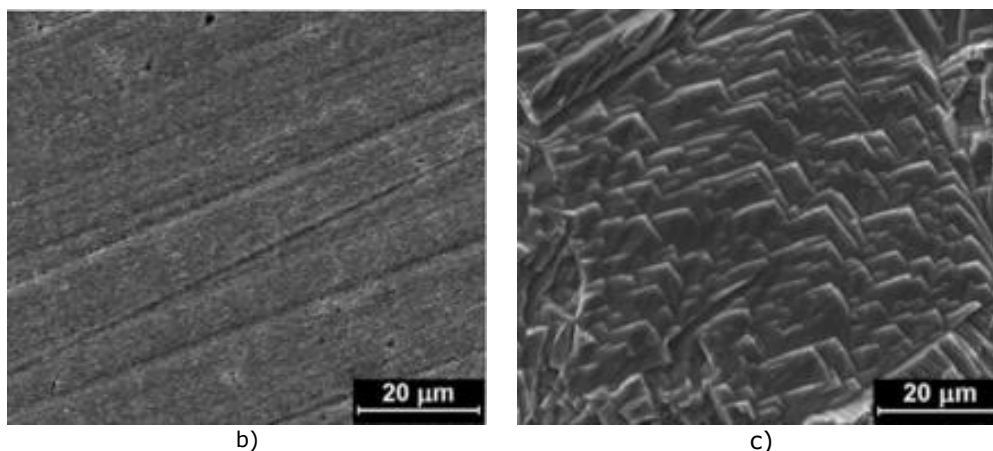


Fig. 6.7. Micrografiile FE-SEM ale suprafeței probelor de cupru înainte de polarizare (a) și după polarizare cu 10^{-4} mol L^{-1} MID (b) și fără MID (c).

Fără inhibitor, suprafața metalului a fost puternic corodată de-a lungul marginilor și colțurilor de pe suprafața probei, rezultând o morfologie de formă dreptunghiulară, în trepte, funcție de orientarea preferențială cristalografică a granulelor corodate. O morfologie similară a fost observată pentru coroziunea cuprului în soluție 100 mM HNO_3 cu conținut ridicat de oxigen [357]. În prezența MID, suprafața cuprului este un pic mai rugoasă decât cea a probei înainte polarizării, zgârieturile fine apărute din etapa de pregătire a probelor fiind încă vizibile, ceea ce indică faptul că MID a inhibat eficient coroziunea și a redus viteza de dizolvare a cuprului.

6.1.6. Modelare moleculară

Pentru a oferi o înțelegere suplimentară a comportării MID observat experimental la interfața cupru-soluție, a fost efectuată modelarea moleculară. Pentru a reflecta aceste modificări și starea adevărată în care moleculele MID există în $0,1$ mol L^{-1} HNO_3 , Figura 6.8 prezintă modelele moleculare ale celor trei forme moleculare de MID din apă: structura inelului închis, structura inelului deschis și forma sa protonată.

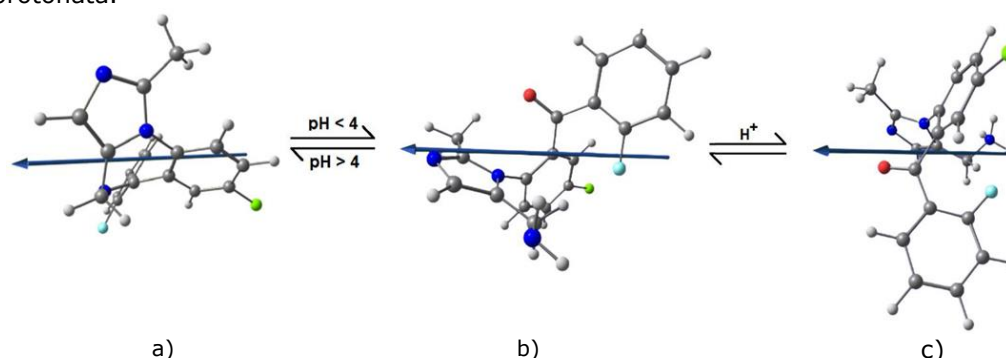


Fig. 6.8. Structurile moleculare optimizate ale moleculei de MID în mediu apos: cu inel închis (a); cu inel deschis rezultat prin hidroliză reversibilă în medii acide (b); cu inel deschis protonat la gruparea amino liberă (c).

Săgeata arată orientarea momentului dipol. Atomii sunt reprezentați în: albastru - azot, verde - clor, cian - fluor, roșu - oxigen, gri închis - carbon, gri deschis - hidrogen.

Datele din literatură arată că în medii acide la $pH < 4$, MID suferă o hidroliză reversibilă [344], când inelul de benzodiazepină este deschis, rezultând forma cetonică corespunzătoare și o grupare amino primară, care poate fi protonată în continuare.

Parametrii chimici cuantici utilizați pentru a explica eficiența inhibitorilor MID, precum energiile E_{HOMO} și E_{LUMO} , diferența de energie HOMO-LUMO (ΔE) și momentul dipol (μ) sunt prezentate pentru cele trei structuri ale moleculei MID în Tabelul 7.5.

În plus, potențialul de ionizare ($I = -E_{HOMO}$), afinitatea electronică ($A = -E_{LUMO}$), electronegativitate absolută (χ) duritatea chimică absolută (η), și sensibilitatea chimică (σ) definită conform lui Pearson [336], precum și fracția de electroni transferați (ΔN) au fost calculate și sunt, de asemenea, specificate în Tabelul 6.5.

Tabelul 6. 5. Parametrii chimici cuantici pentru diferitele forme ale structurii MID în mediu apos, calculați pe baza teoriei B3LYP/6-31G(d).

Structură	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)	ΔN
Inel deschis	-6,039	-1,693	4.346	4,653	3,866	2,173	0,460	0,141
Inel închis	-5,799	-2,213	3.587	8,600	4,007	1,793	0,558	0,132
Inel protonat	-6,582	-2,347	4.236	16,414	4,465	2,118	0,472	0,004

Având în vedere teoria moleculară a orbitalilor de frontieră, reactivitatea este o consecință directă a interacțiunilor HOMO-LUMO. Energia E_{HOMO} se referă la potențialul de ionizare și descrie proprietățile donorului de electroni ale unei molecule, în timp ce energia E_{LUMO} se referă la afinitatea electronilor și caracterizează capacitatea de acceptare a electronilor a unei molecule.

Valorile calculate ale energiei E_{HOMO} pentru structurile MID cu inel închis și deschis sunt -6,039 și -5,799 eV, ceea ce oferă un potențial de ionizare de I_{MID} de 6,039 și, respectiv, 5,799 eV, în comparație cu potențialul de ionizare al cuprului, $I_{Cu} = 7,726$ eV, indicând că electronii sunt transferați mai ușor de la molecula MID la orbitalii d vacanți ai cuprului. În plus, treapta superioară a E_{HOMO} pentru inelul deschis al MID semnifică o capacitate mai bună a moleculei de a dona electroni.

Diferența dintre energiile HOMO-LUMO este privită ca un descriptor al stabilității chimice a unei molecule, astfel valori ridicate ale ΔE indicând o stabilitate chimică mare și deci o reactivitate scăzută, în timp ce valori scăzute ale ΔE , indică o stabilitate chimică mai mică, deci o reactivitate ridicată. În consecință, valori ridicate ale E_{HOMO} , respectiv scăzute ale E_{LUMO} indică, prin urmare, valori scăzute ale ΔE , frecvent corelate cu o eficiență inhibitorie ridicată [337].

Comparând parametrii chimici cuantici ai structurilor cu inel deschis și închis ai MID, este clar că E_{HOMO} se deplasează în sus și energia E_{LUMO} se deplasează în jos pentru forma cetonă, rezultând o scădere a diferenței ΔE comparativ cu structura cu inel închis, implicând deci o reactivitate mai mare și, astfel, interacțiuni mai puternice cu suprafața cuprului. Pentru forma protonată, deplasarea în jos a E_{HOMO} este compensată de deplasarea în jos a E_{LUMO} , astfel încât diferența de energie ΔE și duritatea chimică absolută sunt aproape identice cu cea a structurii MID cu inel închis.

Electronegativitatea absolută χ este de asemenea utilă în prezicerea reactivității chimice. Când două molecule reacționează, electronii vor fi transferați parțial de la molecula cu cel mai mare potențial chimic (χ mică) la cel cu potențial chimic mai scăzut (χ mare) [336], până când potențialele chimice devin egale. Electronegativitatea absolută a MID a fost calculată 3,866 eV (inel închis), respectiv

4,007 eV (inel deschis), valori mai mici decât electronegativitatea absolută a Cu (4,48 eV). Aceasta indică faptul că electronii vor fi transferați de la MID la cupru, în conformitate cu valorile aparente calculate ale energiei standard de adsorbție ΔG_{ads}^0 , indicând formarea de legături chimice între inhibitor și suprafața de cupru. Diferența mică de electronegativitate dintre cupru și forma protonată a MID conduce la valori apropiate de zero ale ΔN , arătând că protonarea grupării NH_2 libere îl dezactivează pentru chemosorbție.

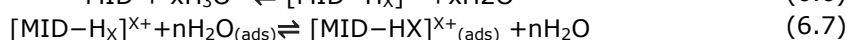
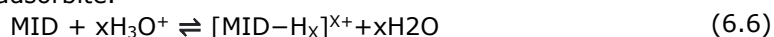
În plus, duritatea absolută și sensibilitatea unei molecule sunt indicatori ai reactivității chimice. Moleculele instabile, cu o diferență energetică scăzută HOMO-LUMO, sunt mai reactive decât moleculele stabile, având o rezistență scăzută la transferul de electroni. Moleculele stabile, având o diferență mare între energiile HOMO-LUMO, se opun la modificările numărului lor de electroni și distribuției acestora. Pentru MID, structura cu inel deschis are valori mai mici ale durității absolute, $\eta_{MID} = 1,793$ eV și sensibilitate mai mare $\sigma_{MID} = 0,558$ eV⁻¹ decât structura închisă. Acest lucru indică faptul că este o moleculă slabă, cu tendință crescută de a transfera electroni cuprului, așa cum arată și fracția de electroni transferați $\Delta N = 0,132$. Forma protonată are o duritate și o sensibilitate similară cu structura cu inelul închis, dar datorită electronegativității mai mari, valoarea ΔN este aproape zero, întrucât perechea de electroni a atomului de azot este deja implicată într-o legătură coordinativă cu protonii. Cu toate acestea, trebuie luat în considerare faptul că, în timpul coroziunii, reacția de reducere a oxigenului duce la o creștere locală a *pH*-ului la interfață, care ar putea provoca deprotonarea moleculei, iar MID ar putea exista sub formă cu inel deschis.

Pe lângă interacțiunile chimice, interacțiunile electrostatice sunt, de asemenea, posibile între moleculele de MID și suprafața electrodului de cupru. Acest lucru poate fi cuantificat prin valorile momentului dipol, care este un indicator al separării sarcinilor sau al distribuției electronice într-o moleculă. Studiile de coroziune raportează, în general, că moleculele cu momente dipol mai mari sunt de așteptat să prezinte o adsorbție mai ridicată pe suprafața metalului și să aibă o eficiență inhibitoare mai mare. [337,358]. Momentul dipol calculat al MID (4,653 D) arată o creștere semnificativă după hidroliză (8,600 D) și protonare (16,414 D). Toate aceste valori sunt mai mari raportate la valoare apei (1,85 D), ceea ce este, de asemenea, un indiciu despre capacitatea MID de a interacționa puternic cu suprafața electrodului de cupru. Toți parametrii chimici cuantici evaluați indică capacitatea MID de a se adsorbi pe suprafața cuprului prin dislocuirea moleculelor de apă adsorbite anterior, inhibând astfel procesul de coroziune al cuprului în mediu acid.

6.1.6. Mecanismul de inhibare a procesului de coroziune

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 [348]. Întrucât curbele de polarizare potențiodinamice au arătat că MID acționează ca un inhibitor de tip mixt, blocând în mod predominant procesul catodic, este de așteptat ca MID să se adsorbă preferențial pe siturile catodice. În soluții acide, inelul benzodiazepinei este deschis printr-o hidroliză reversibilă, rezultând o grupare carbonil și una amino primară. Prin urmare, atomii de N din grupa amino și inelul imidazol, având perechi de electroni neparticipanți și/sau electronii *n* ai inelului imidazol, ar putea fi responsabili pentru adsorbția compusului organic din medicamentul expirat pe suprafața cuprului. În soluție acidă, MID poate fi protonat la

gruparea amino, conform ecuației (6.6). Protonarea modifică densitatea de electroni a MID și face ca gruparea amino să nu mai fie disponibilă pentru chemosorbție, astfel încât moleculele de MID vor fi orientate cu structurile care conțin densitățile cele mai mari de electroni spre suprafața electrodului de cupru. Atât formele neutre, cât și cele protonate ale MID sunt molecule extrem de polare, așa că atunci când sunt prezente la interfața metal-soluție, vor concura cu moleculele de apă sau nitrat pentru locurile de adsorbție disponibile. Adsorbția MID are loc pe baza ecuației (6.7), prin înlocuirea moleculelor de apă adsorbite.



Toate determinările experimentale și calculele teoretice confirmă că MID este un inhibitor eficient al procesului de coroziune a cuprului în soluție de HNO_3 .

Pentru a avea o imagine de ansamblu clară a efectului inhibitor al MID asupra coroziunii cuprului, Tabelul 6.6 prezintă o comparație a datelor din literatura de specialitate, referitoare la parametrii specifici procesului de coroziune a cuprului în diferite medii corozive, corelate cu eficiența inhibitoare a unor molecule organice selectate, inclusiv unele medicamente.

Rezultatele obținute și prezentate în acest subcapitol se încadrează în intervalul raportat în literatură. O comparație ar trebui să ia în considerare și concentrația inhibitorului și soluția de testare corozivă. Cu toate acestea, în ceea ce privește curentul de coroziune, rezistența la polarizare și eficiența inhibitoare, MID, care conține un inel condensat imidazol-benzodiazepină, este superior medicamentului levetiracetam care conține un inel pirol și similar medicamentului metronidazol, care este un derivat de imidazol. Acest studiu demonstrează eficiența inhibitoare a MID asupra coroziunii cuprului și conduce spre posibilitatea reciclării unor astfel de medicamente neutilizate sau expirate, ca alternativă netoxică la inhibitorii tradiționali.

Tabelul 6.6. Date comparative privind parametrii de coroziune, eficiența inhibitoroare, energia liberă de adsorbție și decalajul energetic al diferitelor molecule utilizate ca inhibitori ai coroziunii cuprului.

<i>Mediul coroziv</i>	<i>Inhibitor</i>	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)	ΔG_{ads}^0 (kJ mol^{-1})	ΔE (eV)	Ref.
HNO ₃ 0,1 M	Medicament midazolam (imidazo-benzodiazepină)	8,7	2540	92,9	-45,9	4,207	[342]
HNO ₃ 0,5 M	Medicament levetiracetam/300 ppm (pirol)	154,7	167,3	91,7	-19,2	4,1435	[348]
HCl 1,0 M	Medicament metronidazol/ 1 mM (imidazol)	10,3	3012,6	91,8	N/A	4,583	[359]
Sol. Ploaie acidă	Medicament ibuprofen/10mM	0,287	29,300	97,2	-31	9,31	[360]
HNO ₃ 0,1 M	1-metilimidazol/1mM	2,0	8772	76,0	-34,8	6,4889	[361]
HNO ₃ 1 M	L-metionin-sulfonă/5.0 mM	1,11	10,384	90,7	N/A	3,776	[351]
HNO ₃ 1 M	Triazinderivat/0.1 mM	13,95	415,6	91,0	-44,7	1,39	[362]
HNO ₃ 2 M	3-amino-1,2,4-triazol/10 mM	95,3	2269	73,9	-29,9	5,7528	[363]
HNO ₃ 2 M	Quinoxalin-derivat/1mM	62,2	N/A	82,9	N/A	3,259	[364]
HNO ₃ 2 M	2-(2-benzimidazolil)-4(fenilazo)fenol/1 μ M	235	45,08	96,8	-48,8	3,189	[356]
HNO ₃ 2 M	Derivat de spiropirazol/ 100 mg/L	17,12	14,98	89,9	-11,3	7,837	[365]
NaCl 3,5%	5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol/100 mg/L	0,14	122,00	97,5	-37,5	4,835	[347]
NaCl 3,5%	Derivat de benzodiazepină/1 mM	110	8183	96,0	-47,0	N/A	[346]

6.1.7. Concluzii

Medicamentul Midazolam Torrex s-a dovedit a fi un inhibitor eficient pentru coroziunea cuprului în soluție de acid azotic, atingând eficiența inhibitoare maximă de 92,9% pentru o concentrație de 10^{-4} 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 prezența MID în mediile corozive de testare a îmbunătățit rezistența la coroziune a cuprului, 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.

Rezultatele obținute prin microscopie electronică de baleiaj FE-SEM reflectă faptul că proprietățile inhibitoare depind de concentrația inhibitorului, indicând un grad ridicat de protecție la concentrația de 10^{-4} mol L⁻¹ MID.

Toți 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.

6.2. Perfalgan® expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a oțelului carbon în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric

Acest subcapitol prezintă posibilitatea utilizării paracetamolului (PCM), substanța activă din medicamentul comercial Perfalgan® expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a oțelului carbon OL52-3k în acid sulfuric și acid clorhidric.

Comportarea electrochimică a PCM și stabilitatea acestuia în soluțiile de testare au fost examinate prin voltametrie ciclică. Efectul inhibitor a fost studiat prin metoda polarizării potențiodinamice, spectroscopie de impedanță electrochimică și cronoamperometrie. Pentru determinarea parametrilor cinetici a fost utilizată metoda extrapolării dreptelor Tafel.

Denumirea IUPAC a PCM (C₈H₉NH₂) este N-(4-hidroxifenil)acetamidă, iar structura sa chimică este prezentată în Figura 6.9.

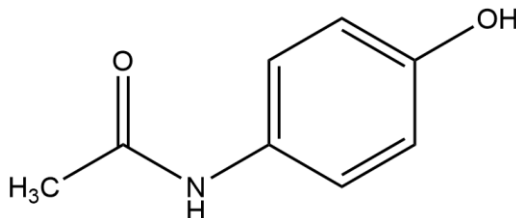


Fig. 6.9. Structura chimică a PCM.

Fabricat sub formă de soluție perfuzabilă, Perfalgan® conține 10 mg/mL PCM. În studiile experimentale s-au folosit concentrații între 10^{-6} și 10^{-3} mol L⁻¹ PCM.

6.2.1. Voltametrie ciclică

Informații referitoare la comportarea electrochimică a PCM în mediile de coroziune studiate și a modului în care acest compus poate influența procesul de coroziune al oțelului carbon, au fost obținute din curbele de voltametrie ciclică (CV) trasate pe electrod de platină în soluții acide, fără și cu toate concentrațiile de PCM utilizate în studiile experimentale, cu diferite viteze de polarizare.

Figura 6.10 prezintă CV-urile înregistrate cu viteză de polarizare mare (100 mV s^{-1}) pe electrod de Pt în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 6.10a) și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Fig. 6.10b) fără și cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PCM.

Curbele de bază obținute în soluții $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ prezintă picurile caracteristice curbelor de polarizare trasate pe platină în medii acide. În soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, pornind de la potențialul în circuit deschis (OCP), la polarizare în sens anodic, se disting picurile corespunzătoare oxidării superficiale a substratului de platină (aprox. $+0,75 \text{ V}$) și degajării oxigenului (aprox. $+1,60 \text{ V}$). La baleierea potențialului în sens invers, este înregistrat un pic catodic la aproximativ $+0,50 \text{ V}$, asociat cu reducerea formelor oxidate de la suprafața electrodului de platină, urmate de obținerea hidrogenului atomic $\text{H}_{(\text{ads})}$, a $\text{H}_{2(\text{ads})}$ și degajarea H_2 (aprox. $+0,10 \div -0,25 \text{ V}$), precum și corespondenții lor de oxidare, atunci când potențialul este baleiat înapoi în sens anodic. Suplimentar, pe CV-urile înregistrate în soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, pe ramura anodică, la valoarea aprox. $+1,50 \text{ V}$ a potențialului, se distinge un pic pronunțat corespunzător reacției de degajare a clorului pe electrodul de platină.

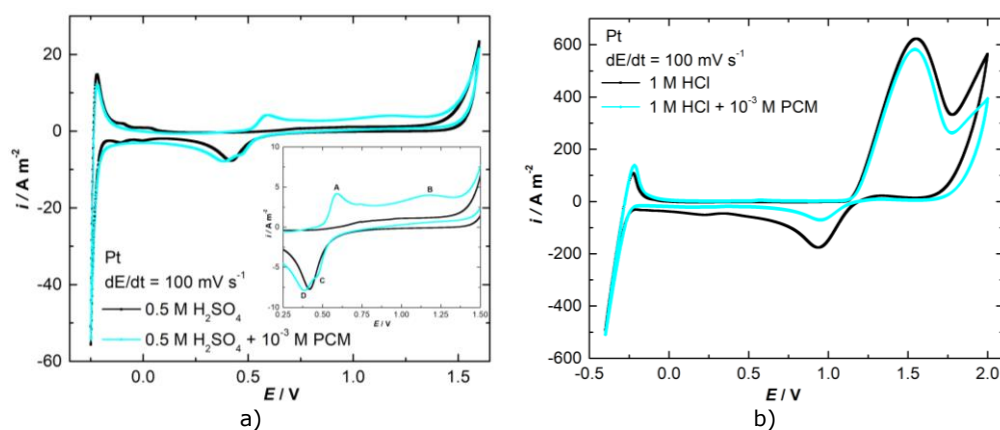


Fig. 6.10. CV-uri pe electrod de Pt în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (b) fără și cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PCM; $dE/dt = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Pe CV-urile trasate în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ cu adaos de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PCM, pe ramura anodică, la aproximativ $+0,55$ și $+1,1 \text{ V}$ se pot observa picurile atribuite oxidării compusului organic. Oxidarea electrochimică a PCM în medii acide decurge în două etape conform mecanismului prezentat în Figura 6.11 [366,367]. În prima etapă, prin eliberarea a doi electroni și a unui proton, PCM (N-(4-hidroxifenil)acetamidă) este oxidat la N-acetil-4-benzochinon-imină, iar în a doua

etapă, acest compus va hidroliza. Deși inițial s-a presupus că procesul de oxidare a PCM este ireversibil, forma picului catodic corespunzător înregistrat pe CV-uri la +0,45 V, precum și datele din literatură arată că acest proces este cvasi-reversibil [367].

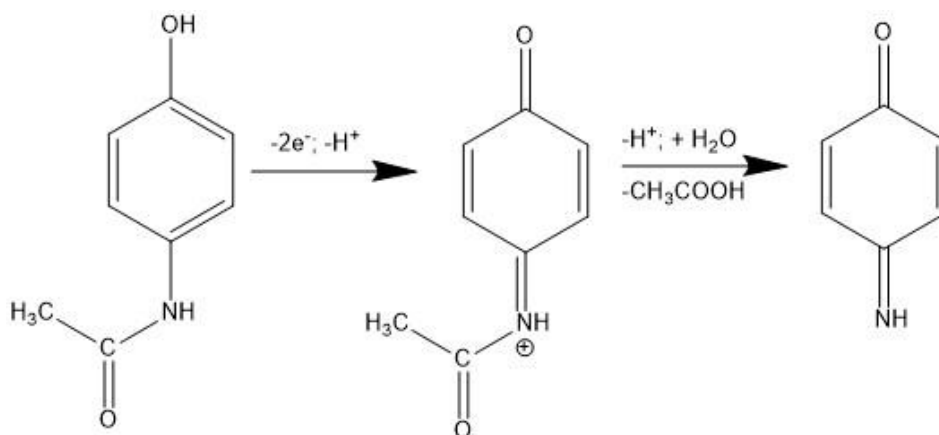


Fig. 6.11. Mecanismul de electrooxidare a PCM în H_2SO_4 .

Pe CV-urile trasate în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ cu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ PCM}$ nu se înregistrează picuri suplimentare față de cele obținute în soluție de electrolit fără medicament. Se poate concluziona că acest compus este stabil pe întreg intervalul de potențial studiat în soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$.

În Figura 6.12 sunt prezentate comparativ CV-urile înregistrate la viteza de polarizare de 10 mV s^{-1} , pe electrod de Pt, în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, fără și cu adaos de PCM, la concentrații între 10^{-6} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

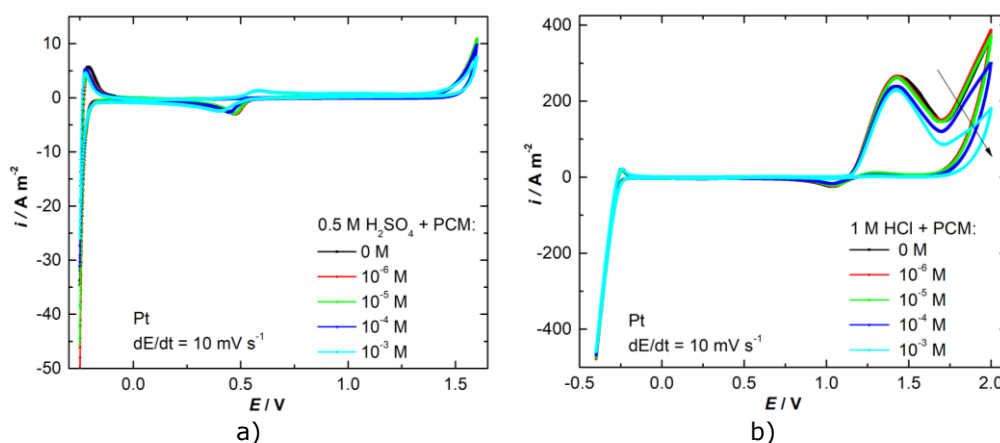


Fig. 6.12. CV-uri pe electrod de Pt în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Efectul adaosului de PCM expirat constă în scăderea densităților de curent caracteristice reacțiilor de electrod odată cu creșterea concentrației de PCM din soluția de electrolit.

Pentru a avea o perspectivă mai detaliată asupra modului în care concentrația PCM influențează reacțiile de electrod, au fost trasate CV-uri separat, atât pentru domeniul catodic, cât și anodic, cu viteză de polarizare mică, 5 mV s^{-1} .

Figurile 6.13 și 6.14 ilustrează comparativ CV-urile înregistrate în soluții $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 6.13) și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Fig. 6.14), fără și cu diferite concentrații de PCM.

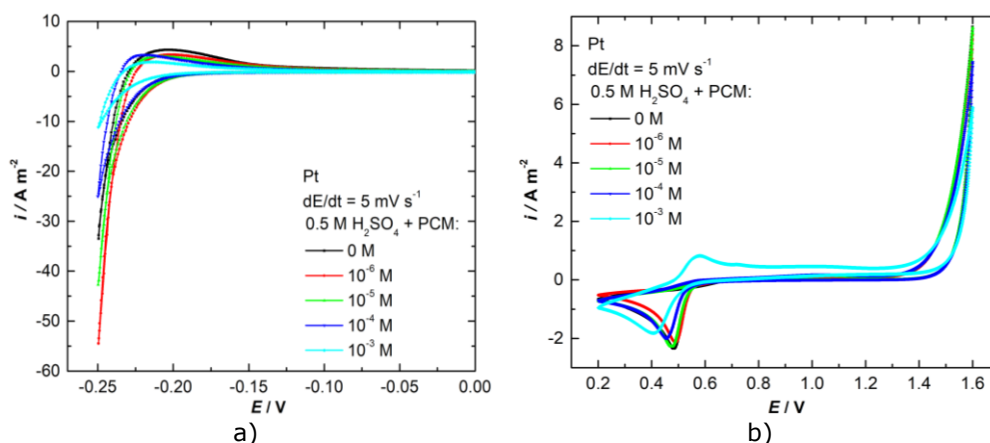


Fig. 6.13. CV-uri pe electrod de Pt în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pe domeniul catodic (a) și anodic (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Analiza CV-urilor relevă că în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, adaosul de PCM are un ușor efect inhibitor asupra proceselor de degajare a oxigenului și hidrogenului. Pe ramura anodică se distinge, în jurul valorii de $+0,55 \text{ V}$, picul caracteristic oxidării PCM la concentrația de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PCM, concentrație maximă adăugată în soluția de electrolit.

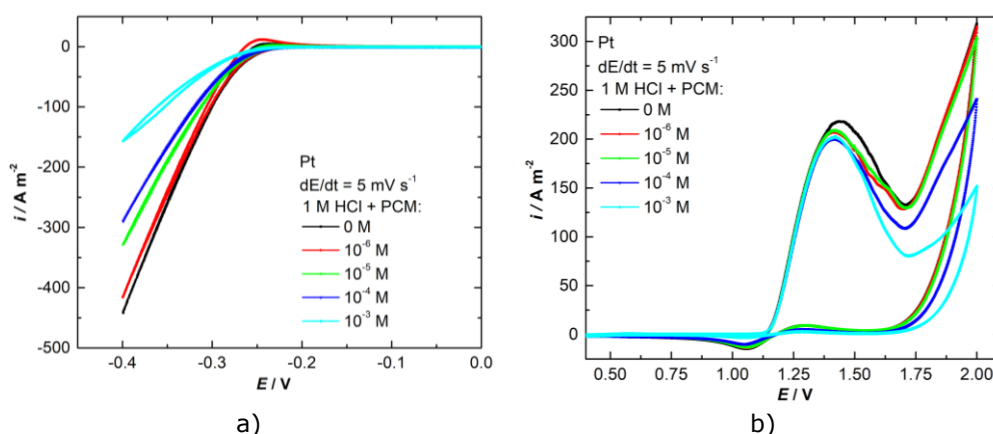


Fig. 6.14. CV-uri pe electrod de Pt în soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ pe domeniul catodic (a) și anodic (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

În soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, adaosul de PCM în soluția de electrolit conduce la creșterea suprapotențialelor reacțiilor de degajare a hidrogenului și oxigenului odată cu creșterea concentrației de inhibitor adăugată. Se observă micșorarea densităților

de curent caracteristice acestor procese, de la aprox. 450 la 150 A m⁻², pentru reacția de degajare a hidrogenului, respectiv de la 325 la 150 A m⁻², pentru reacția de degajare a oxigenului, la adaosul de 10⁻³ mol L⁻¹ PCM. Reacția de degajare a clorului este, de asemenea, inhibată datorită adsorbției moleculelor de PCM pe suprafața electrodului de platină .

6.2.2. Curbe de polarizare potențiodinamice

Curbele de polarizare potențiodinamice, prezentate în Figura 6.15, au fost înregistrate pe electrod de OL52-3k în soluții de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, în absența și prezența diferitelor concentrații de PCM (între 10⁻⁶ și 10⁻³ mol L⁻¹), după îndepărtarea oxigenului dizolvat din soluțiile acide prin barbotare cu azot timp de 10 minute, cu scopul de a elimina oxigenul dizolvat din soluții și de a evita reacțiile secundare care pot apărea pe suprafața electrodului, la 60 de minute după condiționare la OCP, pentru a ajunge la o stare de cvasiechilibru la interfața metal/soluție electrolit.

Parametrii caracteristici procesului de coroziune a OL52-3k în ambele medii acide, 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, și anume potențialul de coroziune (E_{corr}), densitatea curentului de coroziune (i_{corr}), rezistența de polarizare (R_p) și viteza de coroziune (v_{corr}) au fost determinate prin metoda extrapolării dreptelor Tafel. Eficiența inhibitoroare (IE) și gradul de acoperire a suprafeței (θ) cu molecule organice au fost de asemenea calculate. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.7.

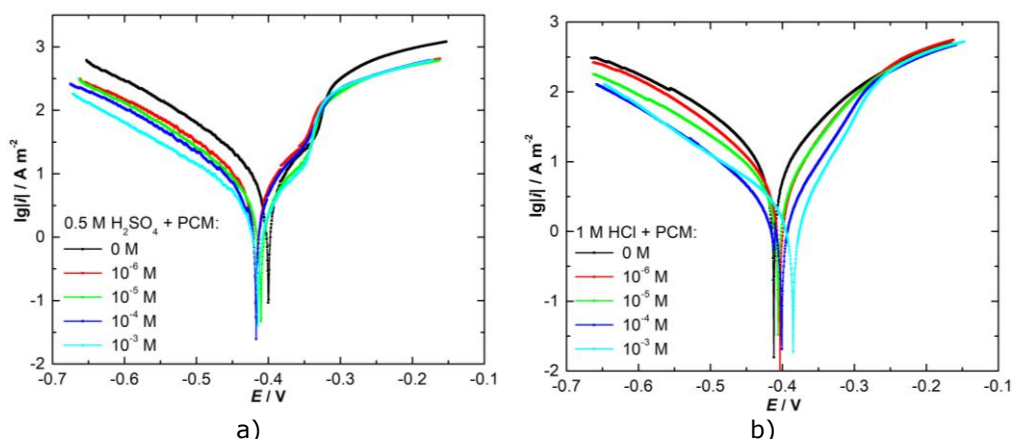


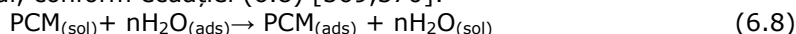
Fig. 6.15. Curbe potențiodinamice pe electrod de OL52-3k în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) și 1 mol L⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de PCM; $dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Din rezultatele prezentate în Tabelul 6.7 se poate observa că, la creșterea concentrației de PCM adăugată în soluțiile de electrolit, valorile curentului de coroziune scad, ceea ce conduce la diminuarea vitezei de coroziune a OL52-3k în mediile corozive studiate. Valorile maxime ale eficienței inhibitoroare obținute au fost de 86% în soluție HCl și 94% în soluție H₂SO₄ pentru adaosul de 10⁻³ mol L⁻¹ medicament expirat în mediile corozive. Prezența PCM și a produșilor săi de oxidare provoacă modificări semnificative ale pantelor Tafel anodice și catodice, sugerând că PCM acționează ca un inhibitor de coroziune de tip mixt [368].

Tabelul 6.7. Parametrii de coroziune obținuți prin metoda polarizării potențiodinamice, eficiența inhibitoroare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu molecule organice pentru coroziunea OL52-3k în soluții acide.

Soluție	Conc. PCM (mol L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA cm ⁻²)	b _c (mV)	b _a (mV)	R _p (Ω)	V _{corr} (mm an ⁻¹)	IE (%)	θ
0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0	- 398	3,31	-197	126	6,72	51,0	-	-
	10 ⁻⁶	- 419	1,91	-181	114	16,9	29,4	42,3	0,42
	10 ⁻⁵	- 413	0,72	-164	102	19,4	11,5	78,3	0,78
	10 ⁻⁴	- 417	0,30	-154	89	21,9	4,76	90,9	0,91
	10 ⁻³	- 414	0,21	-146	77	28,2	6,38	93,7	0,94
1 mol L ⁻¹ HCl	0	- 410	1,30	-216	165	21,7	27,1	-	-
	10 ⁻⁶	- 404	0,84	-190	130	29,8	17,1	35,4	0,35
	10 ⁻⁵	- 405	0,43	-182	112	33,0	9,43	67,1	0,67
	10 ⁻⁴	- 400	0,31	-148	77	50,8	3,16	76,5	0,77
	10 ⁻³	- 384	0,19	-138	63	54,6	2,10	85,8	0,86

Atenuarea procesului de coroziune OL52-3k în prezența PCM poate fi atribuită adsorbției acestuia pe suprafața metalică blocând astfel locurile active. În soluțiile apoase acide, adsorbția moleculelor de medicament expirate poate fi considerată un proces de cvasi-substituție între PCM din faza apoasă și moleculele de apă de la suprafața metalului, conform ecuației (6.8) [369,370]:



în care PCM_(sol) și PCM_(ads) sunt molecule de PCM în soluțiile apoase acide, respectiv în stare adsorbită; n – numărul de molecule de apă înlocuite cu PCM.

6.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Figurile 6.16 și 6.17 ilustrează spectrele de impedanță electrochimică (EIS) exprimate sub formă de diagrame Nyquist și Bode, înregistrate pentru procesul de coroziunea a OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, în absența și prezența diferitelor concentrații de PCM utilizate în studiile experimentale.

Pe diagramele Nyquist, procesul de coroziune a OL52-3k este descris printr-un singur semicerc corespunzător unui proces de transfer de sarcină caracterizat de rezistența la transfer de sarcină (R_{ct}). După cum se poate observa, diametrul semicercului înregistrat crește substanțial odată cu creșterea concentrației de PCM adăugată în soluțiile de testare, ceea ce conduce la diminuarea vitezei de coroziune a OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl și deci, la creșterea eficienței inhibitoroare [371,372].

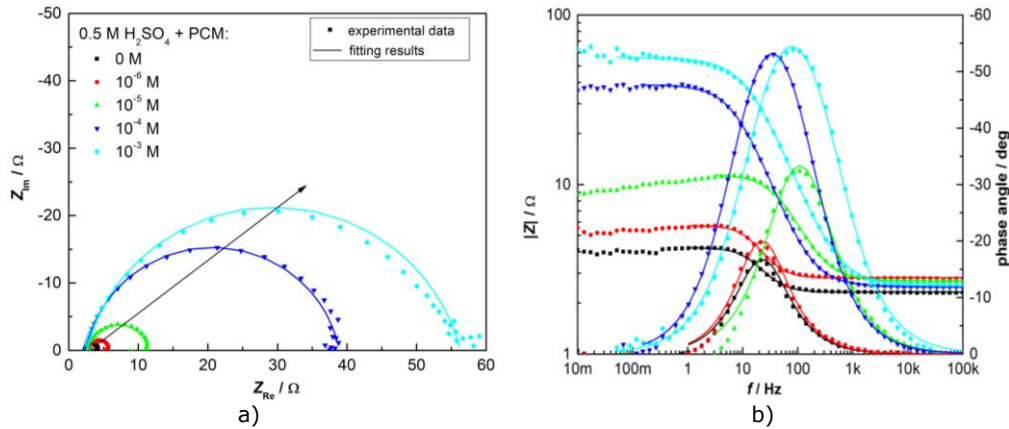


Fig. 6.16. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de OL52-3k în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, fără și cu adaos de diferite concentrații de PCM.

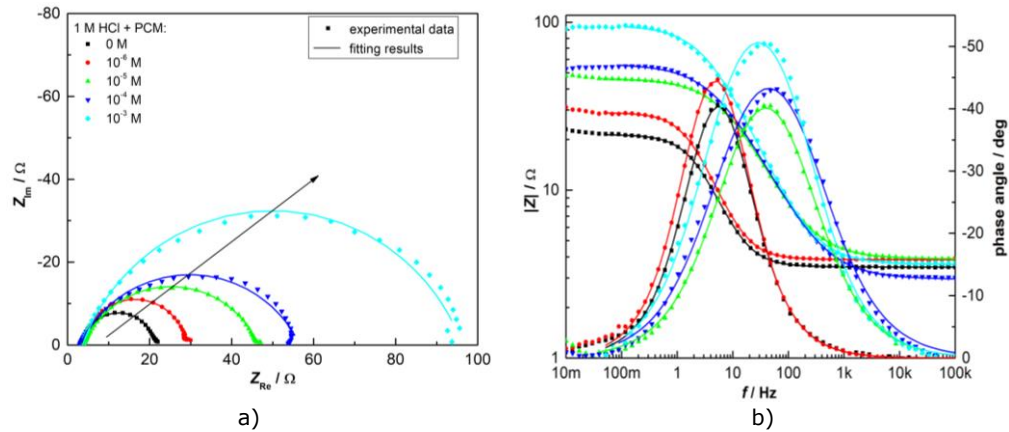


Fig. 6.17. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pe electrod de OL52-3k în soluție 1 mol L⁻¹ HCl, fără și cu adaos de diferite concentrații de PCM.

Datele experimentale obținute prin EIS au fost fitate utilizând circuitul electric echivalent (EEC) prezentat în Figura 6.18, caracteristic pentru coroziunea oțelului carbon în mediile acide studiate [371-373].

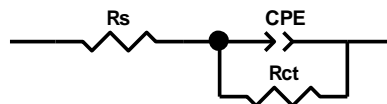


Fig. 6.18. EEC pentru modelarea procesului de coroziune a OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, fără și cu PCM.

EEC-ul utilizat constă dintr-o conexiune serie între o rezistență ohmică R_s și o conexiune paralelă între rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}) și capacitatea dublu strat (CPE). Rezistența R_s reprezintă rezistența necompensată a soluției. Condensatorul ideal, care caracterizează capacitatea dublu strat (C_{dl}), este înlocuit cu un element de fază constantă (CPE), deoarece reprezintă mai precis sistemele

electrochimice cu comportament real. Impedanța elementului de fază constantă este descrisă de ecuația (6.9):

$$CPE = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (6.9)$$

în care T este elementul de capacitate al CPE , ω – frecvența unghiulară, j – unitate vectorială imaginară și n – exponent al CPE .

Rezultatele fitării sunt reprezentate cu linie continuă în spectrele EIS din Figurile 6.16 și 6.17, iar valorile obținute ale elementelor EEC sunt prezentate în Tabelul 6.8 pentru coroziunea probelor OL52-3k în ambele medii acide. De asemenea, valorile capacității dublu strat (C_{dl}) au fost calculate folosind ecuația (6.10):

$$C_{dl} = T^{1/n} \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_{ct}} \right)^{(n-1)/n} \quad (6.10)$$

Valorile eficienței inhibitoare a PCM expirat au fost calculate din valorile rezistenței transfer de sarcină în absența (R_{ct}^0) și prezența inhibitorului (R_{ct}):

$$EI(\%) = \frac{1 - R_{ct}^0}{R_{ct}} 100 \quad (6.11)$$

Gradul de acoperire al electrodului cu molecule de PCM expirat a fost calculat conform ecuației:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (6.12)$$

Pentru un proces descris de EEC-ul de mai sus (Fig. 7.18), valoarea R_{ct} este direct proporțională cu rezistența la coroziune a probelor de OL52-3k în soluțiile corozive studiate. Datele fite din Tabelul 6.8 arată clar creșterea valorilor R_{ct} cu creșterea cantității de PCM expirat din soluțiile de electrolit, confirmând rezultatele obținute prin metoda polarizării potențiodinamice. Concomitent cu creșterea valorilor R_{ct} se observă scăderea valorilor C_{dl} .

Scăderea C_{dl} este, conform modelului Helmholtz, în care capacitatea dublului strat este invers proporțională cu sarcinile electrice de la interfață, poate rezulta dintr-o scădere a constantei dielectrice locale sau o creștere a grosimii dublului strat electrochimic, sugerând că moleculele de PCM sunt adsorbite la nivelul electrodului de oțel carbon/ interfața soluției acide [375]. Aceasta înseamnă că moleculele de PCM au fost adsorbite prin înlocuirea treptată a apei de la suprafața metalului, formând o peliculă protectoare pe probele OL52-3k, scăzând astfel viteza de dizolvare electrochimică a oțelului carbon în medii acide [372,373]. Ordinul 10^{-3} pentru valorile Chi^2 indică o corelație excelentă între datele experimentale obținute prin EIS și modelul EEC ales.

De asemenea, eficiența inhibitoare (IE) crește odată cu creșterea concentrației medicamentului expirat adăugat în soluțiile acide. Valorile eficienței inhibitoare calculate din datele EIS sunt comparabile cu cele obținute din studiile de polarizare potențiodinamică.

Tabelul 6.8. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent și gradul de acoperire pentru coroziunea OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl.

Soluție	Conc. PCM (mol L ⁻¹)	R _s (Ω cm ²)	T·10 ⁴ (F cm ⁻² sn ⁻¹)	n	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} ·10 ⁵ (F cm ⁻²)	Chi ² · 10 ³	IE (%)	θ
0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0	2,32	5,23	0,94	1,93	33,1	2,4	-	-
	10 ⁻⁶	2,82	3,37	0,91	3,30	17,2	1,5	41,6	0,42
	10 ⁻⁵	2,69	1,64	0,91	8,80	8,27	4,2	78,1	0,78
	10 ⁻⁴	2,48	0,91	0,89	35,4	4,45	1,4	94,6	0,95
	10 ⁻³	2,52	0,45	0,86	53,8	1,70	3,9	96,4	0,96
1 mol L ⁻¹ HCl	0	3,48	5,51	0,92	14,6	35,7	2,3	-	-
	10 ⁻⁶	3,85	4,72	0,88	23,2	25,9	1,9	37,1	0,37
	10 ⁻⁵	3,88	2,34	0,85	44,5	10,2	0,5	67,3	0,67
	10 ⁻⁴	2,94	1,44	0,80	55,7	4,20	2,2	73,9	0,74
	10 ⁻³	3,59	0,99	0,78	95,6	2,59	2,6	84,8	0,85

6.2.4. Izoterme Langmuir

Modul de interacțiune dintre molecula organică de PCM și suprafața electrodului de OL52-3k a fost descris pe baza izotermelor de adsorbție Langmuir.

În Figura 6.19 pe baza dependenței liniare dintre C_{inh}/θ și C_{inh} din rezultatele experimentale obținute prin metoda Tafel, respectiv EIS, s-a determinat constanta de adsorbție K_{ads} , din s-a apreciat mai departe energia standard de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^0 .

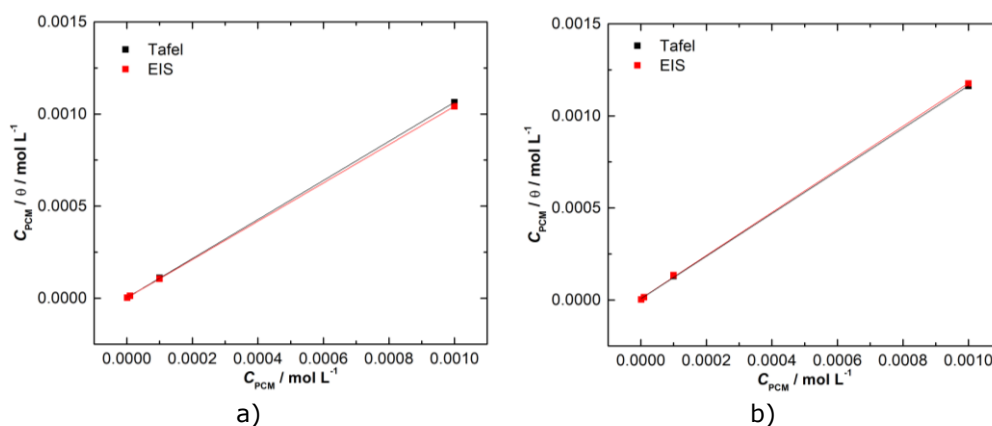


Fig. 6.19. Izotermele Langmuir pentru procesul de coroziune a oțelului carbon OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) și 1 mol L⁻¹ HCl (b), obținute din datele Tafel și EIS.

Parametrii termodinamici obținuți pentru adsorbția PCM pe electrod de OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, prin metoda Tafel și EIS, sunt indicați în Tabelul 6.9.

Tabelul 6.9. Parametrii termodinamici obținuți pentru adsorbția MID pe electrod de OL52-3k în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl.

Soluție	Metodă	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)
0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	Tafel	-42,04
	EIS	-44,08
1 mol L ⁻¹ HCl	Tafel	-39,68
	EIS	-39,26

Valorile calculate ale ΔG_{ads}^0 , fiind apropiate de valoarea -40 kJ mol⁻¹, indică existența unei interacțiuni chimice între metal și moleculele de inhibitor.

6.2.5. Studii cronoamperometrice

Comportamentul comparativ al probelor de OL52-3k la coroziune în soluții acide, fără și cu concentrații diferite de medicament expirat, a fost studiat și prin cronoamperometrie, timp de 15 minute, la două valori ale potențialului, +25, respectiv +250 mV/ E_{corr} , pentru toate soluțiile de testare. Figura 6.20 prezintă curbele cronoamperometrice înregistrate pe electrodul OL52-3k în soluție 1 mol L⁻¹ HCl, în absența și prezența PCM, la +25 mV/ E_{corr} .

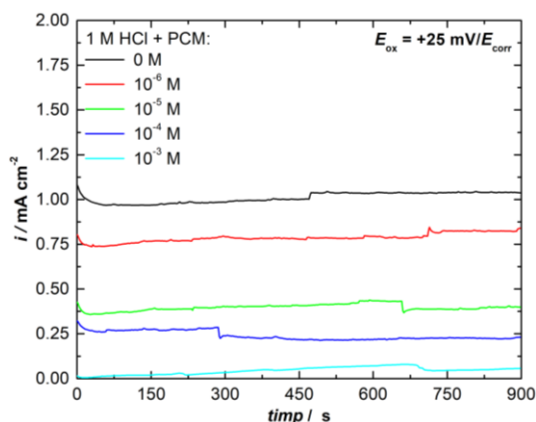


Fig. 6.20. Cronoamperometrie înregistrată la $E_{ox} = +25 \text{ mV}/E_{corr}$ pe electrod de OL52-3k în soluție 1 mol L^{-1} HCl fără și cu diferite concentrații de PCM, timp de 15 min.

Analizând graficul rezultat, o caracteristică observată a electrooxidării oțelului carbon este stabilizarea rapidă a densității curentului după aproximativ 5 minute, probabil datorită formării și creșterii unei pelicule de oxid pasiv distribuite uniform pe suprafața metalului [375]. Forma curbelor prezentate indică o oxidare continuă a oțelului carbon, iar densitatea de curent caracteristică acestui proces depinde de concentrația de PCM. Valorile densității de curent înregistrate după 15 minute pentru toate măsurătorile cronoamperometrice sunt prezentate în Tabelul 6.10.

Tabelul 6.10. Date cronoamperometrice pentru oxidarea OL52-3k în soluțiile de testare.

Conc. PCM (mol L ⁻¹)	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄		1 mol L ⁻¹ HCl	
	$E_{ox} = +25$ (mV/ E_{corr})	$E_{ox} = +250$ (mV/ E_{corr})	$E_{ox} = +25$ (mV/ E_{corr})	$E_{ox} = +250$ (mV/ E_{corr})
	i (mA cm ⁻²)			
0	6,47	78,2	1,04	52,6
10 ⁻⁶	5,41	69,1	0,82	48,8
10 ⁻⁵	3,62	50,3	0,41	41,4
10 ⁻⁴	2,95	47,7	0,22	36,1
10 ⁻³	2,07	43,7	0,06	31,9

În soluțiile acide fără conținut de medicament expirat, pe suprafața electrodului se formează un strat protector pe bază de produși de coroziune, care asigură o protecție anticorozivă parțială [376]. Valorile mai mici ale densității de curent înregistrate pentru probele oxidate în mediul acid cu PCM se datorează formării unei pelicule protectoare de molecule organice pe suprafața activă a OL52-3k, conform mecanismului descris de Ecuația 7.8 și explicat pe baza datelor EIS, care micșorează viteza de coroziune a oțelului carbon.

Valorile densităților de curent specifice probelor OL52-3k oxidate anodic în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H₂SO₄, în absența și prezența PCM expirat, sunt mai mari decât cele înregistrate în soluție 1 mol L^{-1} HCl, indicând faptul că viteza de coroziune a acestui tip de oțel este mai mare în acid sulfuric conform rezultatelor experimentale obținute prin metoda Tafel și studiile EIS.

6.2.6. Modelare moleculară

O înțelegere suplimentară a acțiunii adaosului de medicament expirat asupra procesului de coroziune a OL52-3k în soluții acide de H_2SO_4 și HCl a fost oferită de studiile de modelare moleculară a PCM în mediu apos.

Figura 6.21. prezintă modelul molecular optimizat al moleculei de PCM.

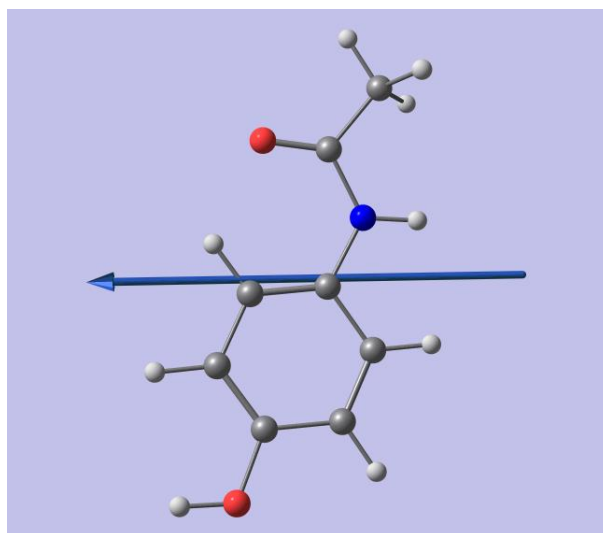


Fig. 6.21. Modelare moleculară a structurii de PCM în mediu apos.

Săgeata arată orientarea momentului dipol. Atomii sunt reprezentați în: albastru - azot, roșu - oxigen, gri închis - carbon, gri deschis - hidrogen.

Parametrii chimici cuantici primari utilizați pentru a explica eficiența inhibitorilor a PCM, cum ar sunt nivelurile de energie E_{HOMO} și E_{LUMO} , diferența de energie HOMO-LUMO (ΔE) și momentul dipol (μ), cât și electronegativitatea absolută (χ) duritatea chimică absolută (η), și sensibilitatea chimică (σ) sunt prezentate în tabelul 7.11.

Tabelul 6.11. Parametrii cuantici calculați ai PCM în mediu apos.

HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)
-5,298	0,024	5,323	1,985	2,661	2,637	0,190

Analizând datele din Tabelul 6.11 se observă valorile energiei $E_{HOMO}=-5.298$ eV, caracterizând proprietățile donorului de electroni și $E_{LUMO}=0,024$ eV, capacitatea de acceptare a electronilor a unei molecule. Diferența de energie HOMO-LUMO $\Delta E=5,323$ eV ne oferă informații despre stabilitatea moleculei de PCM, și anume posibilitatea de realizare a unor legături de natură chimică, prin cedare-acceptare de electroni la interfața inhibitor/electrod.

Interacțiunile electrostatice sunt, de asemenea, posibile între moleculele de PCM și suprafața electrodului de OL52-3k. Se consideră în general, că moleculele cu momente dipol mai mari sunt de așteptat să prezinte o adsorbție mai ridicată pe suprafața metalului și să aibă o eficiență inhibitorie mai mare. Valoarea calculată a momentului dipol a PCM, $\mu=1,985$ D, nu poate influența conformația moleculei de PCM pe suprafața metalului, întrucât, așa cum a fost arătat mai sus, între metal și

moleculele de PCM se realizează interacțiuni de natură chimică, care sunt mult mai puternice decât interacțiunile fizice între dipolul moleculei de inhibitor și excesul de sarcini electrice ale metalului.

Electronegativitatea absolută a PCM, $\chi=2,661$ eV, a fost de asemenea calculată. Între molecula de PCM și suprafața electrodului există interacțiuni de natură chimică, în conformitate cu valorile aparente ale energiei libere de adsorbție ΔG_{ads}^0 , care indică, de asemenea, formarea de legături chimice între inhibitor și metal.

Valorile obținute pentru duritatea absolută $\eta=2,637$ eV și sensibilitatea moleculei $\sigma=0,190$ eV, indică de asemenea o capacitate inhibitorie semnificativă a moleculei de PCM.

Moleculele de PCM se adsorb pe suprafața electrodului de OL52-3k prin transfer de electroni, formând o barieră protectoare la nivelul suprafeței metalului, încetinind astfel procesul de coroziune.

Parametrii cuantici chimici evaluați susțin capacitatea moleculei de PCM de a se adsorbi pe suprafața electrodului de OL52-3k prin înlocuirea moleculelor de apă adsorbite anterior.

6.2.7. Concluzii

În acest subcapitol a fost studiată posibilitatea de utilizare a PCM, substanța activă din medicamentul expirat Perfalgan[®], ca inhibitor pentru procesul de coroziune al oțelului carbon OL52-3k în medii de acid sulfuric și acid clorhidric.

Datele de voltametrie ciclică au oferit informații despre comportarea electrochimică a PCM în soluțiile corozive studiate. S-a constatat că în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, PCM se oxidează electrochimic cvasireversibil în două etape. În soluție 1 mol L⁻¹ HCl, acest compus este stabil pe întreg intervalul de potențial studiat. PCM și producția 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 inhibitorie. Parametrii calculați prin metoda Tafel, confirmați de rezultatele obținute prin EIS, susțin scăderea vitezei de coroziune și creșterea eficienței inhibitorie cu creșterea concentrației de PCM adăugată în soluțiile de electrolit. S-a obținut o eficiență de inhibare maximă la adaosul de 10⁻³ mol L⁻¹ PCM de 96% în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 85% în soluție 1 mol L⁻¹ în HCl.

Mecanismul inhibitor al moleculelor de PCM și a produșilor săi de oxidare, determinat din calculul termodinamic, a fost chemosorbția, urmând modelul izotermei Langmuir.

Datele cronoamperometrice confirmă 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 Tafel și EIS.

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

6.3. Cefort[®] expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a nichelului în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric

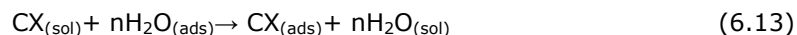
În acest subcapitol a fost investigată posibilitatea utilizării ceftriaxonei (CX), substanța activă din medicamentul comercial Cefort[®] expirat ca inhibitor pentru procesul de coroziune a nichelului în acid sulfuric și acid clorhidric.

Informații referitoare la medicamentul Cefort[®], structura CX și modelarea moleculei de CX în mediul apos au fost prezentate în capitolul 5.2.

Comportarea electrochimică a CX și stabilitatea acesteia în soluțiile de testare au fost studiate prin voltametrie ciclică. Eficiența inhibitoare a fost estimată prin metoda gravimetrică, metoda polarizării potențiodinamice și spectroscopie de impedanță electrochimică. Pentru determinarea parametrilor cinetici a fost utilizată metoda extrapolării dreptelor Tafel.

Morfologia suprafeței probelor corodate în absența și prezența diferitelor concentrații de CX utilizate în determinările experimentale a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj.

CX este un compus heterociclic cu suprafață și masă moleculară mare, cu caracter aromatic, legături n (C=O; C=C; C=N) și heteroatomi care conțin perechi de electroni neparticipanți, care determină efectul inhibitor de coroziune [377,378]. De asemenea, CX este un compus netoxic și biodegradabil, disponibil în cantități rezonabile [378]. Eficiența inhibitoare a CX depinde de capacitatea acesteia de a se adsorbii pe suprafața metalului prin înlocuirea moleculelor de apă, proces descris de ecuația [369]:



în care $CX_{(sol)}$ și $CX_{(ads)}$ sunt molecule de CX în soluție apoasă, respectiv în stare adsorbită, iar n reprezintă numărul de molecule de apă înlocuite cu inhibitor .

6.3.1. Voltametrie ciclică

Pentru a determina comportarea electrochimică a CX în mediile de coroziune studiate și a modului în care acest compus poate influența procesul de coroziune al nichelului, au fost trasate curbe de voltametrie ciclică (CV) pe electrod de platină în soluții acide, fără și cu toate concentrațiile de CX utilizate în studiile experimentale, la diferite viteze de polarizare.

CV-urile înregistrate cu viteză de polarizare mare (100 mV s^{-1}) pe electrod de Pt în soluții $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 6.22a) și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Fig. 6.22b), fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, între 10^{-6} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sunt prezentate în Figura 6.22.

Curbele de bază obținute în soluțiile de electrolit suport, H_2SO_4 , respectiv HCl prezintă picurile caracteristice curbelor de polarizare trasate pe platină în soluții acide. În soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ cu adaos de 10^{-4} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$, pe lângă picurile caracteristice curbei $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$, pe ramura anodică, în intervalul de potențial $+1,35 \div +1,65 \text{ V}$, se înregistrează un palier de oxidare asociat cu oxidarea CX la diferiți produși de reacție. În soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, nu se observă picuri suplimentare față de curba de bază.

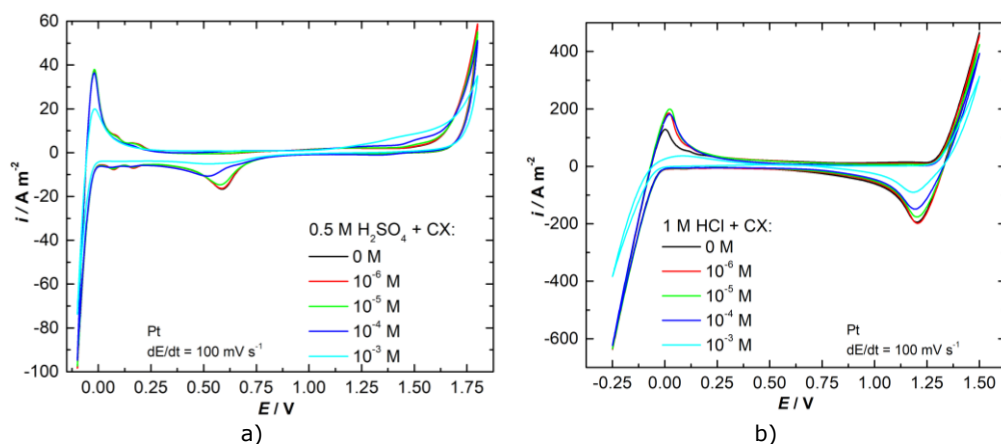


Fig. 6.22. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) și 1 mol L⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX; dE/dt = 100 mV s⁻¹.

Figura 6.23 prezintă comparativ CV-urile obținute, pe electrod de Pt, în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, cu viteza de polarizare de 10 mV s⁻¹.

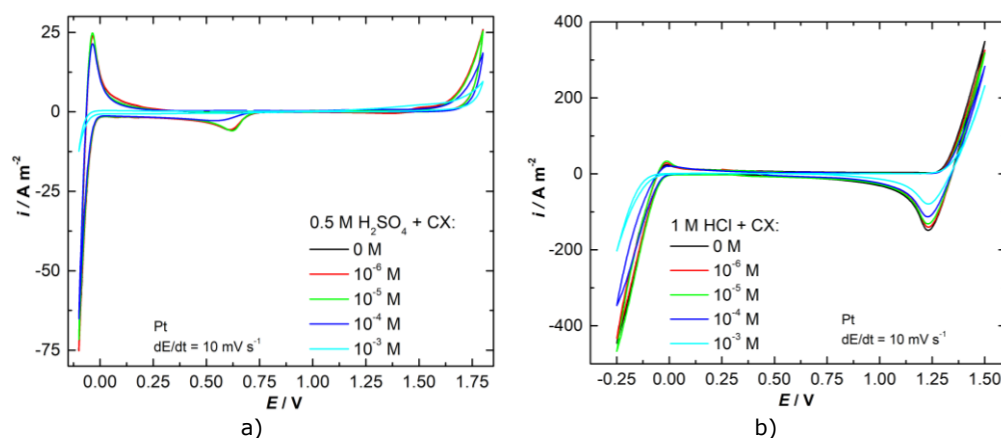


Fig. 6.23. CV-uri pe electrod de Pt în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) și 1 mol L⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX; dE/dt = 10 mV s⁻¹.

Se observă efectul inhibitor al adaosului de medicament asupra proceselor de electrod datorat adsorbției moleculelor de CX și a produșilor de oxidare pe suprafața electrodului. În consecință, valorile potențiale caracteristice procesului de degajare a hidrogenului este deplasat spre valori mai negative și a oxigenului spre valori mai pozitive. În intervalul +1,35 ÷ +1,65 V, se înregistrează, în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ cu 10⁻³ mol L⁻¹ CX, un palier caracteristic oxidării. În soluție 1 mol L⁻¹ HCl, CX este stabilă pe întreg intervalul de potențial studiat.

6.3.2. Metoda gravimetrică

Măsurătorile de coroziune realizate prin gravimetrie au fost efectuate în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, fără și cu adaos de diferite concentrații de CX, timp de 360 h, la temperatura de 25°C. Viteza de coroziune (W_{corr}) eficiența inhibitoroare EI și gradul de acoperire a suprafeței θ sunt prezentate în Tabelul 6.12.

Tabelul 6.12. Viteza de coroziune, eficiența inhibitoroare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu CX obținute gravimetric.

Conc. CX (mol L ⁻¹)	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄			1 mol L ⁻¹ HCl		
	W_{corr} (mg m ⁻² h ⁻¹)	EI (%)	θ	W_{corr} (g m ⁻² h ⁻¹)	EI (%)	θ
0	0,023	-	-	0,026	-	-
10 ⁻⁶	0,012	47,8	0,478	0,010	61,5	0,615
10 ⁻⁵	0,009	60,9	0,609	0,007	73,1	0,731
10 ⁻⁴	0,005	78,3	0,783	0,016	38,5	0,385
10 ⁻³	0,020	13,0	0,130	0,021	19,2	0,192

Analizând datele din Tabelul 6.12 se observă că viteza de coroziune, respectiv eficiența inhibitoroare depinde de adaosul de CX din soluțiile de electrolit. În soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ se obține eficiența inhibitoroare maximă de 78,3% cu 10⁻⁴ mol L⁻¹ CX și 73,1% în soluție 1 mol L⁻¹ HCl cu 10⁻⁵ mol L⁻¹ CX.

Mecanismul inhibitor al adaosului de CX se poate explica pe baza adsorbției moleculelor organice pe suprafața probelor de nichel, blocând astfel siturile active de ionizare a metalului și reducând viteza de coroziune. La concentrații mai mari ale CX, scăderea eficienței inhibitoroare poate fi o consecință a reacțiilor de complexare a nichelului cu moleculele de CX.

6.3.3. Cronopotențiometrie

Pentru stabilizarea potențialului, respectiv pentru a atinge o stare de cvasiechilibru la interfață, înainte de trasarea curbelor potențiodinamice, s-a înregistrat evoluția potențialului în circuit deschis (OCP), timp de 60 min, pe electrod de nichel, în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, fără și cu adaos de CX. În Figura 6.24 este prezentată evoluția OCP în timp, iar tabelul 6.13 prezintă valorile OCP înregistrate după o oră de repaus în toate soluțiile de testare.

Pe baza datelor prezentate în Figura 6.24 și Tabelul 6.13 se poate afirma că potențialul electrodului de nichel în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl depinde de concentrația de CX adăugată în soluțiile de testare. Valori mai negative ale E_{OCP} comparativ cu soluția martor indică un posibil fenomen de adsorbție a moleculelor organice pe suprafața probelor de nichel. Valorile mai pozitive ale E_{OCP} pot fi o consecință a reacțiilor de complexare a nichelului cu CX, în special la concentrații mari, 10⁻³ mol L⁻¹ în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 10⁻³, 10⁻⁴ mol L⁻¹ adăugate în soluțiile de electrolit.

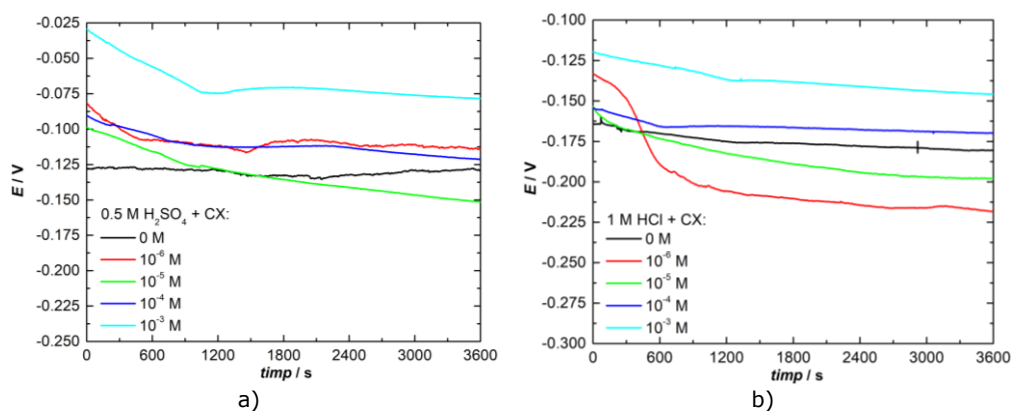


Fig. 6.24. Cronopotențiometrie pe electrod de nichel în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (b) fără și cu diferite concentrații de CX.

Tabelul 6.13. Date cronopotențiometrice pentru nichel în soluțiile de testare.

Conc. CX (mol L^{-1})	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$
	E_{OCP} (mV)	
0	-128	-181
10^{-6}	-113	-208
10^{-5}	-151	-198
10^{-4}	-122	-170
10^{-3}	-80	-145

6.3.4. Curbe de polarizare potențiodinamice

Curbele de polarizare potențiodinamice au fost trasate pe electrod de nichel în soluții de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, în absența și prezența diferitelor concentrații de CX (între 10^{-6} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), după îndepărtarea oxigenului dizolvat prin barbotare cu azot gazos timp de 10 minute din soluții pentru a evita reacțiile secundare care pot apărea pe suprafața electrodului, la 60 de minute după condiționare la OCP, pentru a ajunge la o stare de cvasiechilibru la interfața metal/soluție electrolit.

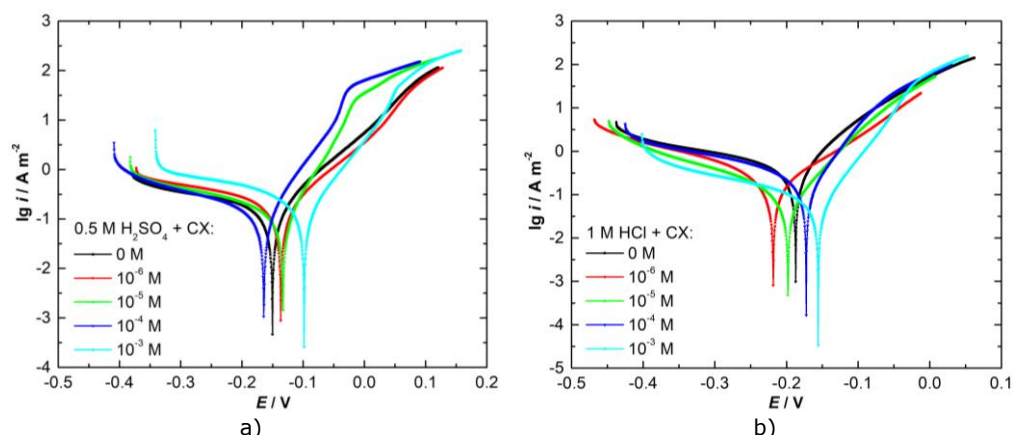


Fig. 6.25. Curbe potențiodinamice înregistrate pe electrod de nichel în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) și 1 mol L⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX.

Parametrii caracteristici procesului de coroziune a nichelului în ambele medii corozive studiate, cum sunt potențialul de coroziune (E_{corr}), densitatea curentului de coroziune (i_{corr}), rezistența de polarizare (R_p) și viteza de coroziune (v_{corr}), determinate prin metoda extrapolării dreptelor Tafel, precum și eficiența inhibitoare (IE) și gradul de acoperire a suprafeței (θ) cu molecule organice sunt prezentate în Tabelul 6.14.

Tabelul 6.14. Parametrii de coroziune obținuți prin metoda polarizării potențiodinamice, eficiența inhibitoare și valorile gradului de acoperire a suprafeței cu molecule organice pentru coroziunea nichelului în soluții acide.

Soluție	Conc. CX (mol L ⁻¹)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_c (mV)	b_a (mV)	R_p (Ω)	v_{corr} ($\mu\text{m an}^{-1}$)	IE (%)	θ
0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0	-149	25,0	-402	95	716	0,606	-	-
	10 ⁻⁶	-134	12,8	-345	102	1294	0,335	48,8	0,488
	10 ⁻⁵	-132	10,5	-284	59	1440	0,301	58,0	0,580
	10 ⁻⁴	-167	7,5	-222	60	1616	0,269	70,0	0,700
	10 ⁻³	-97	20,6	-386	71	723	0,600	17,6	0,176
1 mol L ⁻¹ HCl	0	-189	38,0	-300	86	189	2,297	-	-
	10 ⁻⁶	-218	14,0	-187	91	1112	0,390	63,2	0,632
	10 ⁻⁵	-198	10,2	-203	74	1249	0,347	73,2	0,732
	10 ⁻⁴	-173	23,4	-290	72	611	0,711	38,4	0,384
	10 ⁻³	-156	29,4	-300	56	433	0,100	22,6	0,226

Din rezultatele prezentate în Tabelul 6.14 se observă că curentul de coroziune și implicit viteza de coroziune a nichelului sunt diminuate de creșterea concentrației de inhibitor adăugat, până la 10⁻⁴ mol L⁻¹ CX în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, respectiv 10⁻⁵ mol L⁻¹ CX în 1 mol L⁻¹ HCl. La concentrații mai mari, ionii de nichel rezultați în urma procesului de coroziune vor fi coordinați de CX, formând un complex de nichel solubil în medii acide. Cele două procese concurente, inhibarea coroziunii nichelului și formarea complexului de nichel solubil, vor avea loc în paralel, ducând la scăderea eficienței inhibitoare a medicamentului.

6.3.5. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectrele de impedanță electrochimică (EIS), exprimate ca diagrame Nyquist, au fost înregistrate pentru procesul de coroziunea a nichelului în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Fig. 6.26a) și 1 mol L⁻¹ HCl (Fig. 6.26b), în absența și prezența de diferite concentrații de CX utilizate în studiile experimentale, la valoarea OCP.

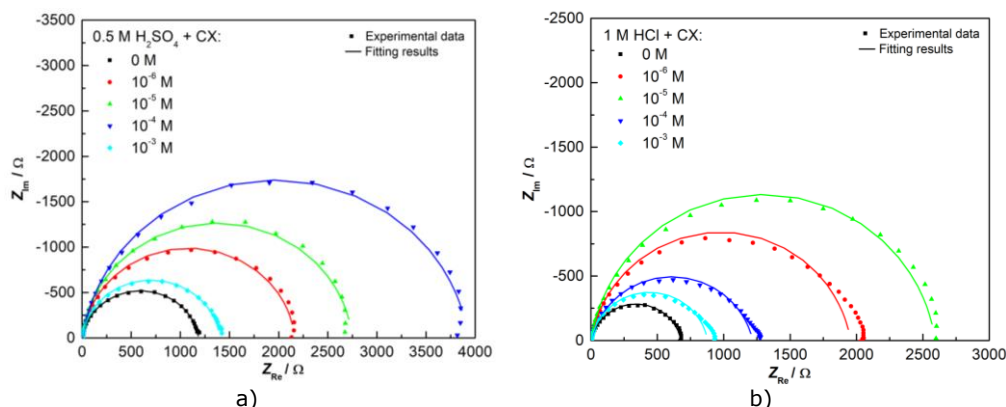


Fig. 6.26. Diagramele Nyquist înregistrate pe electrod de nichel în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (a) și 1 mol L⁻¹ HCl (b) fără și cu diferite concentrații de CX.

Pe diagramele Nyquist, procesul de coroziune a nichelului este redat printr-un singur semicerc, corespunzător unui proces de transfer de sarcină caracteristic dizolvării nichelului, descris de rezistenței la transfer de sarcină (R_{ct}), a cărei formă nu este influențată de prezența moleculelor de CX în soluția de electrolit, conform unor date din literatura de specialitate [379]. Diametrul semicercului înregistrat este dependent de cantitatea de inhibitor adăugată.

Datele experimentale obținute au fost modelate folosind circuitul electric echivalent (EEC) (Fig. 6.27), caracteristic pentru coroziunea nichelului în medii acide [379].

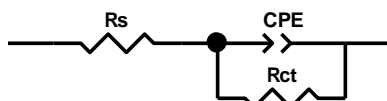


Fig. 6.27. EEC pentru modelarea procesului de coroziune al nichelului în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl, fără și cu CX.

EEC-ul utilizat constă dintr-o conexiune serie între o rezistență ohmică R_s și o conexiune paralelă între rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}) și capacitatea dublu strat (CPE). Rezistența R_s reprezintă rezistența necompensată a soluției. Condensatorul ideal, care caracterizează capacitatea dublu strat (C_{dl}), este înlocuit cu un element de fază constantă (CPE), deoarece reprezintă mai precis sistemele electrochimice cu comportament real.

Rezultatele fitării, reprezentate cu linie continuă în spectrele EIS din Figura 6.26 și valorile obținute ale elementelor EEC pentru coroziunea probelor de nichel în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl sunt prezentate în Tabelul 6.15. Au mai fost calculate, pe baza valorilor R_{ct} , și eficiența inhibitoare (IE), respectiv gradul de acoperire al suprafeței electrodului cu molecule organice (θ).

Valoarea R_{ct} este direct proporțională cu rezistența la coroziune a probelor de nichel în soluțiile acide studiate. Rezultatele fitate arată creșterea valorilor R_{ct} cu creșterea cantității de CX expirat din soluțiile de testare, până la 10^{-4} mol L⁻¹ CX în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 10^{-5} mol L⁻¹ CX în 1 mol L⁻¹ HCl.

De asemenea, eficiența inhibitoare (IE) crește odată cu creșterea concentrației medicamentului expirat adăugat în soluțiile acide. Valorile eficienței inhibitoare calculate din datele EIS sunt comparabile cu cele obținute din studiile de polarizare potențiodinamică.

Datele EIS obținute confirmă rezultatele obținute prin metoda polarizării potențiodinamice și gravimetrie.

Tabelul 6.15. Datele calculate ale elementelor circuitului echivalent și gradul de acoperire pentru coroziunea nichelului în soluții 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și 1 mol L⁻¹ HCl.

Soluție	Conc. CX (mol L ⁻¹)	R _s (Ω cm ²)	T·10 ⁵ (F cm ⁻² sn ⁻¹)	n	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} ·10 ⁵ (F cm ⁻²)	Chi ² · 10 ³	IE (%)	θ
0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0	3,73	1,84	0,91	1175	1,31	0,81	-	-
	10 ⁻⁶	3,73	1,71	0,93	2161	1,35	1,50	45,6	0,456
	10 ⁻⁵	3,68	1,57	0,94	2680	1,32	1,47	56,2	0,562
	10 ⁻⁴	3,69	1,42	0,95	3858	1,23	1,03	69,5	0,695
	10 ⁻³	3,65	1,83	0,92	1412	1,33	0,62	16,8	0,168
1 mol L ⁻¹ HCl	0	2,35	3,7	0,87	675	2,22	1,36	-	-
	10 ⁻⁶	2,42	2,41	0,90	1952	1,74	2,40	64,4	0,644
	10 ⁻⁵	2,51	2,32	0,92	2589	1,79	1,67	73,9	0,739
	10 ⁻⁴	2,84	3,01	0,89	1214	2,08	6,89	44,4	0,444
	10 ⁻³	2,59	3,44	0,88	875	2,16	1,91	22,8	0,228

6.3.6. Analiza morfologică a suprafeței

Analiza morfologică a suprafețelor probelor de nichel a fost efectuată prin microscopie electronică de baleiaj SEM după imersie timp de 360 h în soluții $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 6.28 a, c, e) și în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Fig. 6.28. b, d, f) în absența și prezența a 10^{-5} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$, la temperatura de 25°C .

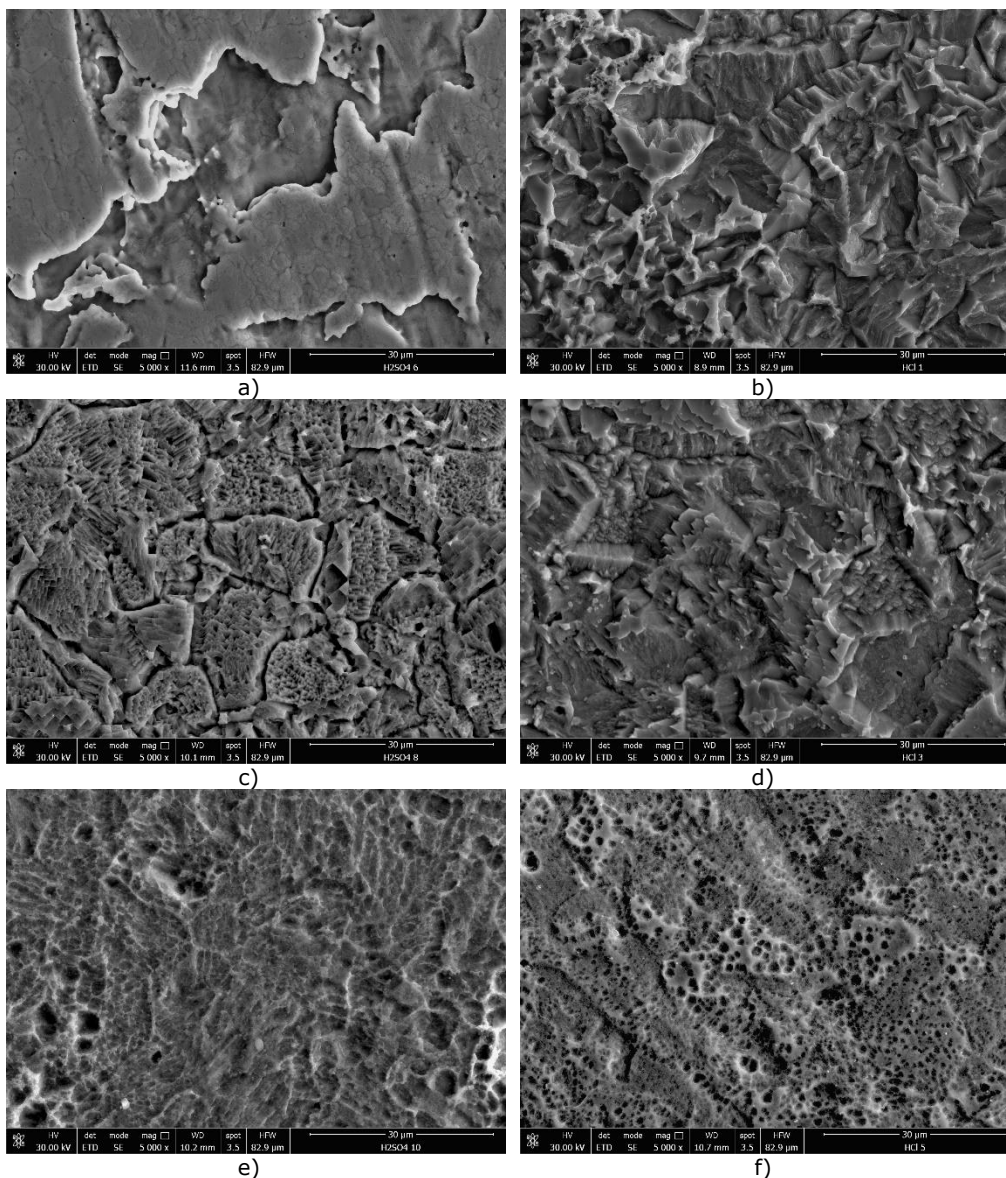


Fig. 6.28. Micrografiile SEM ale suprafeței probelor de nichel după 360 h de imersie în soluție $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ fără (a) și cu 10^{-5} (c), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ (e) și în soluție $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ fără (b) și cu 10^{-5} (d), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ (f).

Imaginile SEM relevă, pentru probele de nichel imersate în soluții $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ fără inhibitor, semne tipice de coroziune în mediile acide studiate.

Adăugarea a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ reduce viteza de coroziune datorită formării unei pelicule protectoare pe suprafața probelor de nichel ca urmare a adsorbției compusului organic pe suprafața metalică. Pe de altă parte, la adăugarea a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$, la suprafață se formează un strat aderent, ușor și spongios, caracteristic cel mai probabil formării complexului de nichel cu moleculele CX. Formarea acestor complecși are drept consecință creșterea vitezei de coroziune pe măsură ce grosimea învelișului complex crește, deoarece aderența stratului de acoperire format scade provocând desprinderea acestuia de pe suprafața metalică.

6.3.7. Concluzii

În acest subcapitol a fost investigată posibilitatea utilizării CX, substanța activă din medicamentul expirat Cefort[®], ca inhibitor pentru procesul de coroziune a nichelului în medii de acid sulfuric și acid clorhidric. În determinările experimentale au fost utilizate diferite concentrații de CX, între 10^{-6} și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pentru a determina comportarea electrochimică a CX în soluțiile de testare. Valorile eficienței inhibitoare, estimată prin metoda gravimetrică, metoda polarizării potențiodinamice și spectroscopie de impedanță electrochimică, au fost comparabile. S-a constatat că în mediu de acid sulfuric, în intervalul de potențial $+1,35 \div +1,65 \text{ V}$, CX se oxidează la diferiți produși de reacție. În mediu de acid clorhidric, CX este stabilă pe întreg potențialul studiat.

Scăderea vitezei de coroziune a nichelului în prezența CX și/sau o producție de oxidare a acesteia poate fi atribuită adsorbției compusului organic pe suprafața metalului, blocând siturile active produse de coroziune de pe suprafața metalului. CX acționează ca un inhibitor eficient de coroziune în soluțiile de testare acide, cu o eficiență maximă inhibitoare de aprox. 70% în $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ cu $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$ și 73% în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ cu $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ CX}$. 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, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

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

CONCLUZII

În cadrul tezei de doctorat sunt prezentate studiile referitoare la posibilitatea de valorificare a substanțelor active din medicamentele neconforme (expirate, contrafăcute, necorespunzătoare calitativ) ca inhibitori în procese electrochimice.

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.

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 utilizare 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[®]). 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 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 pentru băile de cuprare, respectiv Ni^{2+} în 30 g L^{-1} H_3BO_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_0 , 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 interfața este diminuată, adică procesul este inhibat. La temperatura de 25°C , densitatea curentului de schimb scade de $10^4 \div 10^5$ ori, 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 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 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: $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 250 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pentru electrodepunerea cuprului, respectiv $300 \text{ g L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 45 \text{ g L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, 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 ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ substanță activă) adăugate în soluția de electrolit au un efect nivelator asupra straturilor de cupru și nichel electrodepus, 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).

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% (metoda gravimetrică, 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 mol L⁻¹ H₂SO₄, PCM se oxidează electrochimic cvasireversibil în două etape. În soluție 1 mol L⁻¹ 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 mol L⁻¹ PCM, de 96% în soluție 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ 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 confirmă 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 acesteia 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 noutate 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 (conform Anexelor).

BIBLIOGRAFIE

- [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. Zargazadeh, 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] N. Vaszilcsin, V. Ordodi, A. Borza, Corrosion inhibitors from expired drugs, *International Journal of Pharmaceutics*, 431 (1-2) (2012) 241-244.
- [8] R. Rajput, G.Prasad, A.K.Chopra, Scenario of solid waste management in present Indian context, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 7(1) (2019) 45-53.
- [9] O. O. Fadipe, K. T. Oladepo, J. O. Jeje, M. O. Ogedengbe, Characterization and analysis of medical solid waste in Osun State, Nigeria, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(12) (2011) 1027-1038.
- [10] U. Som, S. Hossain, Medical Waste Management is Vital for Safe Town Development: An Incident Study in Jessore Town, Bangladesh, *European Journal of Sustainable Development Research*, 2(3) (2018) 36-45.
- [11] Y. Soulomomon, Generation and Management of Medical Waste, in selected Government and Private Hospitals in Kaduna Metropolis, Kaduna State, Nigeria, *CDRM&*, (2021)
- [12] P.OU. Adogu, C.F. Ubajaka, J.E. Nebuwa, Knowledge and Practice of Medical Waste Management Among Health workers in a Nigerian General Hospital, *Asian Journal of Science and Technology*, 5(12) (2014) 833-838.
- [13] A. Hassan, Assessment of Medical Wastedisposal Methods in Hargeisa Public Hospital – Somaliland, *International Journal of Social Science and Humanities Research*, 6 (4) (2018) 1144-1167.
- [14] B. Sahiledengle, Self-reported healthcare waste segregation practice and its correlate among healthcare workers in hospitals of Southeast Ethiopia, *BMC Health Services Research*, 19 (2019) 591-602.
- [15] E.A. Udofia, G. Gulis, J. Fobil, Solid medical waste: a cross sectional studyof household disposal practices andreported harm in Southern Ghana, *BMC Public Health*, 17 (2017) 464-476.
- [16] S.O. Abah, E.I. Ohimain, Healthcare waste management in Nigeria: A case study, *Journal of Public Health and Epidemiology*, 3(3) (2011) 99-110.
- [17] W. Arnold, Transformation of pharmaceuticals in the environment: Photolysis and other abiotic processes, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 50 (2007) 361-385.
- [18] O.O. Odunola, T.O, Morenikeji, O.M. Odunsi, Assessment of Waste Management Practice in Health Institution: A Case Study of University College Hospital Ibadan, Nigeria, *International Journal of Innovative Science and Research Technology*, 4(9) (2019) 480-488
- [19] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3873-3898.
- [20] S.Tanwer, S.K. Shukla, Recent advances in the applicability of drugs as corrosion inhibitor on metal surface: A review *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5 (2022) 100227.

- [21] S.K. Dhawan, H. Brhandari, G. Ruhi, B.M. Singh Bisht, Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing, *Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing*, CRC Press, Taylor & Francis Group (2020) London ISBN: 0367504561
- [22] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers, (2004) Boston ISBN: 1-4020-7860-9.
- [23] Z. Yang, X. Liu, Y. Tian, Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process, *Colloids and Surfaces A*, 560 (2019) 205-212.
- [24] H. Brown, B.B. Knapp, F.A. Lowenheim (Editor), Modern Electroplating, Third Edition, Wiley Interscience Publication, (1974) New York 287-341.
- [25] W. Wu, J. Huang, J. Naether, N.A.B Omar, F. Koster, T. Lampke, Y. Liu, H. Pan, Y. Zhang, Texture orientation, morphology and performance of nanocrystalline nickel coatings electrodeposited from a Watts-type bath: Effects of H₃BO₃ concentration and plating time, *Surface & Coatings Technology* 424 (2021) 127648
- [26] Sh. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, Improving the corrosion and tribocorrosion resistance of Ni-Co nanocrystalline coatings in NaOH solution, *Corrosion Science*, 51 (10), (2009) 2371-2379.
- [27] B. Szczygiel, M. Kolodziej, Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance, *Electrochimica Acta*, 50 (20) (2005) 4188-4195.
- [28] B.W Wang, C.Y.Lee, H.B. Lee, The influences of monoethanolamine additive on the properties of nickel coating electroplated in post supercritical carbon dioxide mixed Watts bath, *Surface & Coatings Technology* 337 (2018) 232-140.
- [29] A.F.M. Salcedo, F.C. Ballesteros, A.C. Vilando, M.C. Lu, Nickel recovery from synthetic Watts bath electroplating wastewater by homogeneous fluidized bed granulation process, *Separation and Purification Technology*, 169 (2016) 128-136.
- [30] A. Bigos, M. Wolowicz, M. Janusz-Skuza, Z. Starowicz, M. Jakub Szczerba, R. Bogucki, E. Beltowska-Lehman, Citrate-based baths for electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings with enhanced hardness, *Journal of Alloys and Compounds*, 850 (2021) 156857
- [31] E. Rudnik, M. Wojnicki, G. Wloch, Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths, *Surface and Coatings Technology*, 207 (2012) 375-388.
- [32] L. Shen, M. Fan, M. Qiu, W. Jiang, Z. Wang, Superhydrophobic nickel coating fabricated by scanning electrodeposition, *Applied Surface Science*, 483 (2019) 706-712
- [33] C. Iwakura, N. Furukawa, M. Tanaka, Electrochemical preparation and characterization of Ni/(Ni+RuO₂) composite coatings as an active cathode for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 757-758.
- [34] F. Almomani, R.R. Bhosale, Nickel/Cobalt nanoparticles for electrochemical production of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (20) (2021) 11369-11377.
- [35] A.C. Tavares, S. Trasatti, Ni+RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution, *Electrochimica Acta*, 45 (25-26) (2000) 4195-4202.
- [36] L.J. Fang, X. Lu Wang, Y. Hang, P. Fei Liu, Y.L. Wang, H. Dan Zeng, H. Gui Yang, Nickel nanoparticles coated with graphene layers as efficient co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 578-584.
- [37] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications, *Electrochimica Acta*, 54 (9) (2009) 2547-2555.
- [38] A. Karimzadeh, M. Aliofkhaezei, F.C. Walsh, A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications, *Surface & Coatings Technology*, 372 (2019) 463-498.
- [39] N. Spyrellis, E.A. Pavlatou, S. Spanou, A. Zoikis-Karathanasis, Nickel and nickel-phosphorous matrix composite electrocoatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (4) (2009) 800-804.
- [40] Y. Kamimoto, S. Okura, T. Hagio, T. Wada, H. Tanaka, H. Hara, P. Deevanhxay, R. Ichino, Nickel-carbon composite plating using a Watts nickel electroplating bath, *SN Applied Sciences*, 170 (2020).
- [41] L. Elias, A.C. Hegde, Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behaviour, *Surface and Coatings Technology*, 283 (2015) 61-69.
- [42] L. Wu, H. Yang, J. Cheng, C. Hu, Z. Wu, Y. Feng, Review in preparation and application of nickel-coated graphite composite powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 862 (2021) 158014

- [43] G.N.K.R. Bapu, S. Jayakrishnan, Development and characterization of electro deposited Nickel-Titanium Carbo Nitride (TiCN) metal matrix nanocomposite deposit, *Surface & Coatings Technology*, 206 (2012) 2330-2336.
- [44] R. Djouani, X. Qian, Mechanism of electrodeposition of nickel in aqueous solution, *International Journal of Current Research*, 10 (01) (2018) 64228-64239
- [45] P. Narasimman, M. Pushpavanam, V.M. Periasamy, Wear and scratch resistance characteristics of electrodeposited nickel-nano and micro SiC composites *Wear*, 292-293 (2012) 197-206.
- [46] G. Zangari, Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology, *Coatings*, 5 (2015) 195-218.
- [47] A.M. Rashidi, A. Amadeh, Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings, *Journal of Materials Science and Technology*, 26 (1) (2010) 82-86.
- [48] D. Tishkevich, A. Vorobjova, D. Shimanovich, E. Kaniukov, A. Kozlovskiy, M. Zdorovets, D. Vinnik, A. Turutin, I. Kubasov, A. Kislyuk, M. Dong, M.I. Sayyed, T. Zubar, A. Trukhanov, Magnetic Properties of the Densely Packed Ultra-Long Ni Nanowires Encapsulated in Alumina Membrane, *Nanomaterials*, 11 (7) (2021) 1775.
- [49] E. M. Oliveira, G. A. Finazzi, I. A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 5978-5985.
- [50] J.C. Hung, H.P. Tsui, P.C. Chen, P.J. Yang, Using a nickel electroplating deposition for strengthening microelectrochemical machining electrode insulation, *Journal of Manufacturing Processes* 67 (2021) 77-90.
- [51] C. Postigo, M.J. López de Alda, D. Barceló, Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro River basin: occurrence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation, *Environment International*, 36 (1) (2010) 75-84.
- [52] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment--a review--part I, *Chemosphere*, 75 (4) (2009) 417-434.
- [53] 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.
- [54] N. Gottschall, E. Topp, C. Metcalfe, M. Edwards, M. Payne, S. Kleywegt, P. Russell, D.R. Lapen, Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field, *Chemosphere*, 87 (2) (2012) 194-203.
- [55] J. Raich-Montiu, J. Folch, R. Compano, M. Granados, M.D. Prat, Analysis of trace levels of sulfonamides in surface water and soil samples by liquid chromatography-fluorescence, *Journal of Chromatography A*, 1172 (2) (2007) 186-193.
- [56] E. Grünwald, L.M. Mureşan, G. Vermeşan, H. Vermeşan, A. Culic, *Tratat de galvanotehnică*, Editura Casa Cărţii de Ştiinţă, (2005) Cluj-Napoca.
- [57] 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.
- [58] A.E. Hughes, *Conversion Coatings* în Klaus Wandelt, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Elsevier, (2018) 108-114.
- [59] C.L. Mantell, *Ingeniería electro-química*, Reverte, (2021).
- [60] J.G.d.R.d Costa, J.M. Costa, A.F.d. Almeida Neto, Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes, *Metals* 12(2022) 2095.
- [61] S. Cruz-Manzo, P. Greenwood, *Chapter 2 - Fundamentals of PEM fuel cells* în Electrochemical Phenomena in the Cathode Impedance Spectrum of PEM Fuel Cells, Elsevier (2022) 41-68.
- [62] M.v.d. Heijden, A. Forner-Cuenca, *Transport Phenomena and Cell Overpotentials in Redox Flow Batteries*, in L.F. Cabeza, Encyclopedia of Energy Storage (2022) 480-499.
- [63] G. Staikov, *Electrochemical Theory | Electrocrystalization*, in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, (2009) 32-40.

- [64] S. Muthaiah, A. Bhatia, M. Kannan, *Stability of Metal Complexes*, in *Stability and Applications of Coordination Compounds*. IntechOpen (2020) London, United Kingdom, [Online].
- [65] V. Protsenko, F.I. Danilov, Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds, *Electrochimica Acta*, 64 (2009) 5666-5672.
- [66] K. Kim, R. Candeago, G. Rim, D. Raymond, A-H. Alissa Park, X. Su, Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks, *iScience*, 24(5) (2021) 102374.
- [67] S.R. Alfarano, S. Pezzotti, C.J. Stein, Z. Lin, F. Sebastiani, S. Funke, C. Hoberg, I. Kolling, C.Y. Ma, K. Mauelshagen, T. Ockelmann, G. Schwaab, L. Fu, J.B. Brubach, P. Roy, M. Head-Gordon, K. Tschulik, M.P. Gaigeot, M. Havenith, Stripping away ion hydration shells in electrical double-layer formation: Water networks matter, *Proceedings of the National Academy of Sciences (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America)*, 118(47) (2021) e2108568118.
- [68] K.K. Maniam, S. Paul, Corrosion Performance of Electrodeposited Zinc and Zinc-Alloy Coatings in Marine Environment, *Corrosion and Materials Degradation*, 2 (2021) 163-189.
- [69] A.A. Chernyshev, A.B. Darintseva, T.N. Ostanina, I.A. Panashchenko, A.A. Orlova, A.E. Novikov, A.S. Artamonov, Electrocrystallization of metals on a rotating drum-cathode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(32) (2021) 16848-16856.
- [70] M.L. Dan, D.A. Duca, N. Vaszilcsin, *Introducere în tehnologia proceselor electrochimice*, Colectia Electrochimie, Editura Politehnica, (2018)
- [71] G. Luo, Y. Yuan, D-Y. Li, N. Li, G-H. Yuan, Current Transition of Nucleation and Growth under Diffusion-Controlled Electrocrystallization: A Brief Review, *Coatings*, 12 (2022) 1195.
- [72] C. Ramírez, B. Bozzini, J.A. Calderón, Electrodeposition of copper from triethanolamine as a complexing agent in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, 425 (2022) 140654.
- [73] A. Gusak, Y. Huriev, J.W.P. Schmelzer. Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring-A Phenomenological Model, *Entropy (Basel)*, 4;22(11) (2020) 1254.
- [74] J. McGinty, N. Yazdanpanah, C. Price, J H. Horst, J. Sefcik, Nucleation and Crystal Growth in Continuous Crystallization, în *The Handbook of Continuous Crystallization*, RSC Publishing, (2020) 1-50.
- [75] J.J. De Yoreo, P.G. Vekilov, Principles of Crystal Nucleation and Growth, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1) (2003) 57-93.
- [76] R. Saeki, T. Ohgai, Determination of Crystal Growth Geometry Factors and Nucleation Site Densities of Electrodeposited Ferromagnetic Cobalt Nanowire Arrays, *Crystals*, 9 (2019) 142.
- [77] P. Panjan, A. Drnovšek, N. Mahne, M. Čekada, M. Panjan, Surface Topography of PVD Hard Coatings, *Coatings* 11 (2021) 1387.
- [78] R. Darkins, Y-Y. Kim, D.C. Green, A. Broad, D.M. Duffy, F. C. Meldrum, I.J. Ford, Calcite Kinetics for Spiral Growth and Two-Dimensional Nucleation, *Crystal Growth & Design* 22 (7) (2022) 4431-4436.
- [79] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition, *International Journal of Electrochemical Science*, 3(4) (2008) 356-408.
- [80] A. Politano, G. Chiarello, G. Benedek, E.V. Chulkovc, P.M. Echenique, Vibrational spectroscopy and theory of alkali metal adsorption and co-adsorption on single-crystal surfaces, *Surface Science Reports*, 68 (2013) 305-389.
- [81] J.F. Richardson, J.H. Harker, J.R. Backhurst, *Crystallisation*, in *Chemical Engineering (Fifth Edition)*, Chemical Engineering Series, 2 (2002) 827-900.
- [82] M. Boon, F. Jones, *Chapter 32 - Phosphonate inhibitors: Types, solution chemistry, and applications*, in Z. Amjad, K. D. Demadis, *Water-Formed Deposits*, Elsevier, (2022) 697-722.
- [83] L.I. Fockaert, M.V.E. Ankora, J.P.B. Van Dam, S. Pletincx, A. Yilmaz, B. Boelen, T. Hauffman, Y. Garcia-Gonzalez, H. Terryn, J.M.C. Mol, Effect of organic additives in fluoacid-based Ti and

- Zr-treatments for galvanized steel on the stability of a polymer coated interface, *Progress in Organic Coatings*, 146 (2020) 105738.
- [84] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh, A. Keshavarz, S. Iglauer, Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review, *Journal of Applied Electrochemistry*, 49(9) (2019) 847–870.
- [85] N.A.S.M. Hamidi, W. Mohamad Ikhmal Wan Mohamad Kamaruzzaman, N. Amirah Mohd Nasir, M. Syaizwadi Shaifudin, M. Sabri Mohd Ghazali, Potential Application of Plant-Based Derivatives as Green Components in Functional Coatings: A Review, *Cleaner Materials*, 4 (2022) 100097.
- [86] A.C. Bastos, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, *11 - Corrosion protection by nanostructured coatings*, in M. Aliofkhazraei, N. Ali, M. Chipara, N. Bensaada Laidani, J.M. De Hosson, Handbook of Modern Coating Technologies, Elsevier (2021) 281-307.
- [87] M. Zubielewicz, E. Langer, A. Królikowska, L. Komorowski, M. Wanner, K. Krawczyk, L. Aktas, M. Hilt, Concepts of steel protection by coatings with a reduced content of zinc pigments, *Progress in Organic Coatings*, 161 (2021) 106471.
- [88] C.K. Chung, W.T. Chang, *Electrochemical Deposition and Mechanical Property Enhancement of the Nickel and Nickel-Cobalt Films*, In: A. Nee, Handbook of Manufacturing Engineering and Technology. Springer (2013) London.
- [89] T.C. BATTERY, M.S. Hamed, A study of geometric and true levelling in electroplating using stylus methods, *Wear*, 57(2) (1979) 207–215.
- [90] K. Uehara, K. Yamazaki, T. Gunji, S. Kaneko, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Evaluation of key factors for preparing high brightness surfaces of aluminum films electrodeposited from ALCL3-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-organic additive baths, *Electrochimica Acta*, 215 (2016) 556-565.
- [91] G. Yasin, M. Arif, M.N. Nizam, M. Shakeel, M.A. Khan, W.Q. Khan, T.M. Hassan, Z. Abbas, I. Farahbakhsh, Y. Zuo, Effect of surfactant concentration in electrolyte on the fabrication and properties of nickel-graphene nanocomposite coating synthesized by electrochemical co-deposition, *RSC Advances*, 8(36) (2018) 20039-20047.
- [92] W. Jei, S. Morton, N. Ken, M. Nosang, Aqueous Electrodeposition of SmCo Alloys: II. Direct Current Studies, *Frontiers in Chemistry*, 9 (2021).
- [93] X. Yan, L. Wang, Preparation and Performance of a Waterborne UV/Al Low Infrared Emissivity Coating, *Applied Sciences*, 10(18) (2020) 6423.
- [94] X. Yan, W. Zhao, X. Qian, Effect of Urea-Formaldehyde (UF) with Waterborne Emulsion Microcapsules on Properties of Waterborne Acrylic Coatings Based on Coating Process for American Lime, *Applied Sciences*, 10 (2020) 6341.
- [95] J.B. Marro, C.A. Okoro, Y.S. Obeng, K.C. Richardson, The Impact of Organic Additives on Copper Trench Microstructure, *Journal of the Electrochemical Society*, 164(9) (2017) D543-D550
- [96] T. Watanabe, *Chapter 2 - Film Formation Mechanism in Electrodeposition*, in T. Watanabe, Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, Elsevier, 2004, 95-139.
- [97] E.J. Choi, N.P. Drago, N.J. Humphrey, J.V. Houten, J. Ahn, J. Lee, I-D Kim, A.F. Ogata, R.M. Penner, Electrodeposition-enabled, electrically-transduced sensors and biosensors, *Materials Today*, (2022) [Online].
- [98] J.de Cassia Pereira, E.C. Giese, M.M. de SouzaMoretti, A.C.d.S Gomes, O.M. Perrone, M.Boscolo, R.d. Silva, E. Gomes, D.B. Martins, Effect of Metal Ions, *Chemical Agents and Organic Compounds on Lignocellulolytic Enzymes Activities*, M. Senturk, Enzyme Inhibitors and Activators, *IntechOpen* (2017).

- [99] S. Alareeqi, D. Bahamon, R.P. Nogueira, L.F. Vega, Understanding the relationship between the structural properties of three corrosion inhibitors and their surface protectiveness ability in different environments, *Applied Surface Science*, 542 (2021) 148600.
- [100] O. Sufiani, J. Elisadiki, R.L. Machunda, Y.A.C. Jande, Modification strategies to enhance electrosorption performance of activated carbon electrodes for capacitive deionization applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848 (2019) 113328.
- [101] M. Breedon, M.C. Per, I.S. Colea, A.S. Barnardb, Molecular ionization and deprotonation energies as indicators of functional coating performance, *Journal of Materials Chemistry, A*, 2 (2014) 16660-16668.
- [102] Y.I. Kuznetsov, G.V. Redkina, Thin Protective Coatings on Metals Formed by Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Media. *Coatings*, 12 (2022) 149.
- [103] S. Ashok, T. Prem Kumar, Electrochemistry: Retrospect and Prospects, *Israel Journal of Chemistry*, 61 (2021) 120.
- [104] L. Oniciu, L. Mureşan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(7) (1991) 565-574.
- [105] A. Lelevic, F.C. Walsh, Electrodeposition of NiP alloy coatings: A review, *Surface and Coatings Technology*, 369 (2019) 198-220.
- [106] N.S. Mbugua, M. Kang, Y. Zhang, N.J. Ndiithi, G.V. Bertrand, L. Yao, Electrochemical Deposition of Ni, NiCo Alloy and NiCo-Ceramic Composite Coatings-A Critical Review, *Materials (Basel)*, 13(16) (2020) 3475.
- [107] 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.
- [108] T.F. Kuech, *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Elsevier, (2015) North-Holland.
- [109] G.R. Harp, S.S.P. Parkin, Epitaxial growth of metals by sputter deposition, *Thin Solid Films*, 288(1-2) (1996) 315-324.
- [110] B. Luo, A. Banik, E.W. Bohannan, J.A. Switzer, Epitaxial Electrodeposition of Cu(111) onto an L-Cysteine Self-Assembled Monolayer on Au(111) and Epitaxial Lift-Off of Single-Crystal-like Cu Foils for Flexible Electronics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (39) (2020) 21426-21434.
- [111] W. Li, J. Hao, W. Liu, S. Mu, Electrodeposition of nano Ni-Co alloy with (220) preferred orientation from choline chloride-urea: Electrochemical behavior and nucleation mechanism, *Journal of Alloys and Compounds*, 853 (2021) 157158.
- [112] J. Zheng, Q. Zhao, T. Tang, J. Yin, C.D. Quilty, G.D. Renderos, X. Liu, Y. Deng, L. Wang, D.C. Bock, C. Jaye, D. Zhang, E.S. Takeuchi, A.C. Marschilok, L.A. Archer, Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes, *Science*, 366 (6465) (2019) 645-648.
- [113] W. Chen, P. Yen, Y. Kuo, S. Chen, S.L. Yau, Epitaxial Electrodeposition of Nickel on Pt(111) Electrode, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (40) (2012) 21343-21349.
- [114] F. Zhang, S. Liu, F. Wang, Nucleation and Growth Behaviors of Nickel Coating by Jet Electrodeposition under the Combined Effect of Convection and Vertical Distribution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126 (34) (2022) 14669-14679.
- [115] E. A. M. Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn, J. Ustarroz, Comprehensive Study of the Electrodeposition of Nickel Nanostructures from Deep Eutectic Solvents: Self-Limiting Growth by Electrolysis of Residual Water, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (17) (2017) 9337-9347.
- [116] F.J. Barry, V.J. Cunnane, Synergistic effects of organic additives on the discharge, nucleation and growth mechanisms of tin at polycrystalline copper electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (1-2) (2002) 151-163.
- [117] D. Grujicic, B. Pesic, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta*, 47 (18) (2002) 2901-2912.

- [118] S. Parida, S. Das, A. Mallik, An experimental study of copper electroplating by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at room temperature, *Materials Today: Proceedings*, 66 (2) (2022) 544-547.
- [119] P. Vanden Brande, A. Dumont, R. Winand, Nucleation and growth of nickel by electrodeposition under galvanostatic conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 201-205.
- [120] A. Espinoza-Gálvez, C. Frontana, R. Antaño-López, J. Torres-González, Morphological insights associated to instantaneous nucleation and growth in Cr(III) electrodeposition on nickel in aqueous media, *Journal of Materials Research and Technology*, 15 (2021) 7004-7011.
- [121] G. Zangari, Fundamentals of Electrodeposition, in K. Wandelt, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Elsevier (2018) 141-160.
- [122] B.O. Okonkwo, C. Jeong, C. Jang, Advances on Cr and Ni Electrodeposition for Industrial Applications-A Review, *Coatings*, 12 (2022) 1555.
- [123] L. Yuan, J. Chen, J. Zhang, L. Sun, Effect of Thiourea Containing Composite Additives on Nickel Electrodeposition in Ammoniacal Solution, *Crystals*, 12 (2022) 43.
- [124] Z. Mahidashti, M. Aliofkhaezraei, N. Lotfi, Review of nickel-based electrodeposited Tribo-Coatings, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 71(2) (2017) 257-295.
- [125] M. Chougan, S. Hamidreza Ghaffar, P. Sikora, S-Y Chung, T. Rucinska, D. Stephan, A. Albar, M. Rafiq Swash, Investigation of additive incorporation on rheological, microstructural and mechanical properties of 3D printable alkali-activated materials, *Materials & Design*, 202 (2021) 109574.
- [126] J. Zheng and L. A. Archer, Controlling electrochemical growth of metallic zinc electrodes: Toward affordable rechargeable energy storage systems, *Science Advances*, 7 (2) (2021) eabe0219.
- [127] A.V. Walker, Metalization of Functionalized Surfaces, *Surface Science and Electrochemistry Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (2018) 752-760.
- [128] A. Brant, M. Sundaram, Molecular dynamics study of direct localized overpotential deposition for nanoscale electrochemical additive manufacturing process, *Precision Engineering*, 56 (2019) 412-421.
- [129] L. H. Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, Electrodeposition of cobalt nanoclusters from ammonical chloride solutions onto HOPG electrodes. A kinetical and morphological study. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 62(3) (2017) 3621-3626.
- [130] L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: Direct current study supported by non-electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 47(26) (2002) 4139-4148.
- [131] 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.
- [132] A.H.B. Dourado, Electric Double Layer: The Good, the Bad, and the Beauty, *Electrochem*, 3(4) (2022) 789-808.
- [133] R. Djouani and X. Qian, Mechanism of electrodeposition of nickel in aqueous, *International Journal of Current Research*, 10(01) (2018) 64228-64239.
- [134] J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43 (3) (2013) 289-300.
- [135] H.F. Alesary, S. Cihangir, A.D. Ballantyne, R.C. Harris, D.P. Weston, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta*, 304 (2019) 118-130.
- [136] S. Kranz, T. Kranz, T. Graubner, Y. Yusim, L. Hellweg, B. Riling, Influence of the formation current density on the transport properties of galvanostatically formed model-type solid electrolyte Interphases. *Batteries & Supercapacitors*, 2(12) (2019) 1026-1036.

- [137] C.A. Loto, Electrodeposition of Zinc from Acid Based Solutions: A Review and Experimental Study. *Asian Journal of Applied Sciences*, 5 (2012) 314-326.
- [138] Y. Bai, Z. Wang, X. Li, G. Huang, C. Li, Y. Li. Microstructure and Mechanical Properties of Zn-Ni-Al₂O₃ Composite Coatings, *Materials (Basel)*, 11(5) (2018) 853.
- [139] S. Karel, K., Robert, *Electrochemistry for environmental protection*, Unesco Venice Office Regional Office for Science and Technology for Europe (1996).
- [140] S.X. Yue, Y.C. Su, Z.B. Luo, Q.S. Yu, R. Tursun, J. Zhang, Influence of surfactant interaction on ultrafine copper powder electrodeposition, *Materials Science & Engineering Technology*, 50 (7) (2019) 856-863.
- [141] J. Lv, X. Zhao, X. Jie, J. Li, X. Wei, B. Chen, G. Hong, W. Wu, L. Wang, Fatty Acid Quaternary Ammonium Surfactants Based on Renewable Resources as a Leveler for Copper Electroplating, *Chemelectrochem*, 6(13) (2019) 3254-3263
- [142] H. Pianka, S. Falah, S. Zanna, V. Bezborodov, S. Mikhalyonok, N. Kuz'menok, A. Chernik, Y. Xue, Y. A. Taleb, A. Anticorrosion Efficiency of Inhibitor Coatings Based on Ammonium Cation with Different Substituents: The Influence of Wettability and Molecular Structure, *Coatings*, 11 (2021) 1512.
- [143] Z. Chen, J. Wagner, V. Turq, J. Hillairet, P.-L. Taberna, R. Laloo, S. Duluard, J.-M. Bernard, Y. Song, Q. Yang, K. Lu, Y. Cheng, Surfactant-assisted electrodeposition of Au-CO/WS₂ self-lubricating coating from WS₂ suspended cyanide electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 829 (2020) 154585
- [144] H.C. Chuang, J. Sánchez, H.Y. Cheng, The Effect of Surfactant Content over Cu-Ni Coatings Electroplated by the sc-CO₂ Technique, *Materials (Basel)*, 10(4) 2017 428.
- [145] L.S. Sanches, S.H. Domingues, A. Carubelli, L.H. Mascaro, Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(4) (2003).
- [146] J. Naisbitt, *Megatendințe*, Editura Politică, (1989) București, 39.
- [147] H.H. Uhlig, *Corrosion, Corrosion et Protection*, Dunod, Paris, (1970), 1.
- [148] AMPP, <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf> accesat 29.01.2022
- [149] P.A. Schweitzer, *Fundamentals of Corrosion*, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, (2010) Timișoara, 1.
- [150] I. Rădoi, *Introducere în coroziunea și protecția metalelor și aliajelor*, Editura Facla, (1982) Timișoara, 11.
- [151] U. R. Evans, *An Introduction to Metallic Corrosion*, Edward Arnold Ltd, London, (1963), 52.
- [152] L. Oniciu, E. Constantinescu, *Electrochimie și coroziune*, Editura Didactică și Pedagogică, (1982) București, 280.
- [153] M. Nemeș, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *Electrochimie – Principii și Experiențe*, Editura Politehnica, (2009) Timișoara, 111.
- [154] K. Barouni, A. Kassale, A. Albourine, O. Jbara, B. Hammouti, L. Bazzi, Amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium: Experimental and theoretical study, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(2) (2014) 456-463.
- [155] M. Miadoková, M. Molnárová-Plchová, Kinetics and mechanism of the reaction of aluminium in aqueous solution of sodium hydroxide, *Chemical Papers*, 39 (2) (1985) 229-235.
- [156] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), (1974) Houston, Texas, USA, 312.
- [157] A. Lupu, M. Constantinescu, I. Drimuș, *Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor*, Editura Tehnică, (1982) București, 61-62, 79, 89.
- [158] P.R. Roberge, *Corrosion Engineering*, McGraw Hill, (2008) New York, 309.
- [159] H.H. Strehblow, P. Marcuse, *Fundamentals of Corrosion*, în *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Ed. P. Marcus, Third Edition, CRC Press, Taylor and Francis, (2012) Boca Raton, 87.
- [160] M. Bobină, *Teză de doctorat – Utilizarea produșilor naturali ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje*, Editura Politehnica (2014) Timișoara
- [161] L. Lazzari, M.P. Pedferri, *Corrosion Science and Engineering*, Springer, (2018) Cham, Switzerland, 370.

- [162] L.T. Popoola, Organic green corrosion inhibitors, *Corrosion Reviews*, (2019) 37(2) 71–102.
- [163] R. Winston Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3rd edition, John Wiley and Sons, Hoboken, (2011) New Jersey, 1026.
- [164] Y.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Springer Science, (1996) New York, 32.
- [165] K.H. Rashid, A.A. Khadom, 3-Methoxypropyl-amine as corrosion inhibitor for X80 steel in simulated saline water, *Journal of Molecular Liquids*, 319 (2020) 114326.
- [166] N.B. Iroha, C.U. Dueke-Eze, A.O. James, T.M. Fasina, Newly synthesized N-(5-nitro-2-hydroxybenzylidene)pyridine-4-amine as a high-potential inhibitor for pipeline steel corrosion in hydrochloric acid medium, *Egyptian Journal of Petroleum*, 30 (2021) 55–61.
- [167] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, M.A. Jafar Mazumder, S.A. Ali, N.A. Aljeaban, B.G. Alharbi, Design and synthesis of a novel corrosion inhibitor embedded with quaternary ammonium, amide and amine motifs for protection of carbon steel in 1 M HCl, *Journal of Molecular Liquids*, 317 (2020) 113917.
- [168] B. Jiang, W. Sun, J. Cai, S. Chen, B. Hou, Inhibition of carbon steel corrosion in HCl solution using N-oleyl-1,3-propanediamine based formulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 624 (2021) 126824.
- [169] H. Kumar, M. Kumari, Experimental and theoretical investigation of 3,3-diamino dipropyl amine: Highly efficient corrosion inhibitor for carbon steel in 2 N HCl at normal and elevated temperatures, *Journal of Molecular Structure*, 1229 (2021) 129598.
- [170] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R.A. Rikkouh, S. Chafaa, 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801 (2017) 425–438.
- [171] S.K. Saha, M. Murmu, N.C. Murmu, P. Banerjee, Synthesis, characterization and theoretical exploration of pyrene based Schiff base molecules as corrosion inhibitor, *Journal of Molecular Structure*, 1245 (2021) 131098.
- [172] C. Verma, M.A. Quraishi, A. Alfantazi, K.Y. Rhee, Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 184 (2021) 135–143.
- [173] C. Verma, M. A. Quraishi, Recent progresses in Schiff bases as aqueous phase corrosion inhibitors: Design and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 446 (2021) 214105.
- [177] F. Tezcan, G. Yerlikaya, A. Mahmood, G. Kardaş, A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 398–406.
- [175] M.A. Bedair, S.A. Soliman, M.F. Bakr, E.S. Gad, H. Lgaz, I-M. Chung, M. Salama, F.Z. Alqahtany, Benzidine-based Schiff base compounds for employing as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl aqueous media by chemical, electrochemical and computational methods, *Journal of Molecular Liquids*, 317 (2020) 114015.
- [176] A. El Aatiaoui, M. Koudad, T. Chelfi, S. Erkan, M. Azzouzi, A. Aouniti, K. Savas, M. Kaddouri, N. Benchat, A. Oussaid, Experimental and theoretical study of new Schiff bases based on imidazo(1,2-a)pyridine as corrosion inhibitor of mild steel in 1M HCl, *Journal of Molecular Structure*, 1226 (2021) 129372.
- [177] W. Guo, M. Talha, Yuanhua Lin, Xiangwei Kong, Schiff's base with center of symmetry as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium: Electrochemical & simulation studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615 (2021) 126234.
- [178] E. Barmatov, T. Hughes, Degradation of a schiff-base corrosion inhibitor by hydrolysis, and its effects on the inhibition efficiency for steel in hydrochloric acid, E. Barmatov, T. Hughes, *Materials Chemistry and Physics*, 257 (2021) 123758.
- [179] X-L. Li, B. Xie, J-S. Feng, C. Lai, X-X. Bai, Tao Li, D-L. Zhang, W-Y. Mou, L. Wen, Y-T. Gu, 2-Pyridinecarboxaldehyde-based Schiff base as an effective corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium: Experimental and computational studies, *Journal of Molecular Liquids*, 345 (2021) 117032.
- [180] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: Experimental and theoretical investigation, *Applied Surface Science*, 316 (2014) 582–589.

- [181] M.A. Quraishi, D.S. Chauhan, V.S. Saji, *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*, Elsevier, (2020) Amsterdam, 87, 159, 195, 225.
- [182] C. Verma, K.Y. Rhee, M.A. Quraishi, Eno E. Ebenso, Pyridine based N-heterocyclic compounds as aqueous phase corrosion inhibitors: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 117 (2020) 265, 277.
- [183] I. Obot, D. MacDonald, Z. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corrosion Science*, 99 (2015) 1-30.
- [184] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2981.
- [185] D. Kumar Verma, R. Aslam, J. Aslam, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, C. Verma, Computational Modeling: Theoretical Predictive Tools for Designing of Potential Organic Corrosion Inhibitors, *Journal of Molecular Structure*, 1236 (2021) 130294.
- [186] S.K. Saha, M. Murmu, N. C. Murmu, P. Banerjee, Evaluating electronic structure of quinazolinone and pyrimidinone molecules for its corrosion inhibition effectiveness on target specific mild steel in the acidic medium: a combined DFT and MD simulation study, *Journal of Molecular Liquids*, 224 (2016) 629-638.
- [187] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, W.B. Wan Nik, V. Srivastava, Triazines as a potential class of corrosion inhibitors: Present scenario, challenges and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, 321 (2021) 114747.
- [188] C. Verma, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Quinoline and its derivatives as corrosion inhibitors: A review, *Surfaces and Interfaces*, 21 (2020) 100634.
- [189] D. Singh Chauhan, P. Singh, M. A. Quraishi, Quinoxaline derivatives as efficient corrosion inhibitors: Current status, challenges and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, 320 (2020) 114387.
- [190] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Kyong Yop Rhee, Phthalocyanine, naphthalocyanine and their derivatives as corrosion inhibitors: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 334 (2021) 116441.
- [191] A. Mishra, J. Aslam, C. Verma, M.A. Quraishi, E. E. Ebenso, Imidazoles as highly effective heterocyclic corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 114 (2020) 341-358.
- [192] M. Ajmal, A.S. Mideen, M.A. Quraishi, 2-Hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an Effective Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Solutions, *Corrosion Science*, 36 (1994) 79-84.
- [193] Z. Hu, Y. Meng, X. Ma, H. Zhu, J. Li, C. Li, D. Cao, Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl, *Corrosion Science*, 112 (2016) 563-575.
- [194] H. Jafari, K. Akbarzade, I. Danaee, Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 1387-1394.
- [195] O. Benali, M. Zebida, U. Maschke, Synthesis and inhibition corrosion effect of two thiazole derivatives for carbon steel in 1 M HCl, *Journal of the Indian Chemical Society*, 98 (8) (2021) 100113.
- [196] A. Suhasaria, M. Murmu, S. Satpati, P. Banerjee, D. Sukul, Bis-benzothiazoles as efficient corrosion inhibitors for mild steel in aqueous HCl: Molecular structure-reactivity correlation study, *Journal of Molecular Liquids*, 313 (2020) 113537.
- [197] D.K. Verma, M. Kazi, M. S. Alqahtani, R. Syed, E. Berdimurodov, S. Kaya, R. Salim, A. Asatkar, R. Haldhar, N-hydroxybenzothioamide derivatives as green and efficient corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MC simulation approach, *Journal of Molecular Structure*, 1241 (2021) 130648.
- [198] J. Zhang, W. Li, X. Zuo, Y. Chen, W. Luo, Y. Zhang, A. Fu, B. Tan, S. Zhang, Combining experiment and theory researches to insight into anticorrosion nature of a novel thiazole derivatives, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 122 (2021) 190-200.
- [199] S. Varvara, L.M. Muresan, K. Rahmouni, H. Takenouti, Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution, *Corrosion Science*, 50, (2008) 2596-2604.
- [200] S. Varvara, R. Bostan, L. Găină, L.M. Muresan, Thiadiazole derivatives as inhibitors for acidic media corrosion of artificially patinated bronze, *Materials and Corrosion*, 65, 2014, 1202-1214.

- [201] I. Rotaru, S. Varvara, L.M. Muresan, Inhibition Effect of Some Thiadiazole Derivatives on Bronze Corrosion, *Studia UBB Chemia*, LX (3), 2015, 129-140.
- [202] 2-Mercapto-5-Acetylamino-1,3,4-Thiadiazole as Corrosion Inhibitor for a Naturally Patinated Monumental Bronze Artifact, J. D. Chelaru, L. M. Muresan, *Studia UBB Chemia*, LIX (3), 2014, 91-102.
- [203] B. Hammouti, A. Aouniti, M. Taleb, M. Brighli, S. Kertit, L-Methionine Methyl Ester Hydrochloride as a Corrosion Inhibitor of Iron in Acid Chloride Solution, *Corrosion*, 51 (1995) 51, 411-416.
- [204] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Corrosion Science*, 48 (2006) 2470-2479.
- [205] 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.
- [206] D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, V. Srivastava, J. Haque, B. El Ibrahim, Virgin and chemically functionalized amino acids as green corrosion inhibitors: Influence of molecular structure through experimental and in silico studies, *Journal of Molecular Structure*, 1226 (2021) 129259.
- [207] X.T. Xu, H.W. Xu, W. Li, Y. Wang, X.Y. Zhang, A combined quantum chemical, molecular dynamics and Monte Carlo study of three amino acids as corrosion inhibitors for aluminum in NaCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, 345 (2022) 117010.
- [208] B. El Ibrahim, A. Jmiai, L. Bazzi, S. El Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 740-771.
- [209] D. Kumar, N. Jain, V. Jain, B. Rai, Amino acids as copper corrosion inhibitors: A density functional theory approach, *Applied Surface Science*, 514 (2020) 145905.
- [210] Q. H. Zhang, B. S. Hou, Y.Y. Li, Y. Lei, X. Wang, H.F. Liu, G.A. Zhang, Two amino acid derivatives as high efficient green inhibitors for the corrosion of carbon steel in CO₂-saturated formation water, *Corrosion Science*, 189 (2021) 109596.
- [211] M. Bobinã, A. Kellenberger, J-P. Millet, C. Muntean, N. Vaszilcsin, Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor, *Corrosion Science*, 69 (2013) 389-395.
- [212] S. Varvara, M. Popa, L. M. Muresan, Corrosion Inhibition of Bronze by Amino Acids in Aqueous Acidic Solutions, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, LIV (3) (2009) 235.
- [213] S. Varvara, I. Rotaru, M. Popa, R. Bostan, M. Glevitzky, L. Muresan, Environmentally-Safe Corrosion Inhibitors for the Protection of Bronzes against Corrosion in Acidic Media, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*, 55 (69) (2010) 2.
- [214] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors - Theory and Practice*, Wiley, (2011) Hoboken, New Jersey, 257.
- [215] 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.
- [216] M.E.H. Naghi Tehrani, P. Ghahremani, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Theoretical and experimental assessment of a green corrosion inhibitor extracted from *Malva sylvestris*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105256.
- [217] A.M. Banu, B.A. Farzana, K.R. Ahamed, Evaluation of inhibitive performance of *Allamanda cathartica* leaves extract as a green corrosion inhibitor on mild steel in acid medium, *Materials Today: Proceedings*, 47 (9) (2021) 2036-2047.
- [218] A.A. Khadom, M.M. Kadhim, R.A. Anaee, H.B. Mahood, M.S. Mahdi, A.W. Salman, Theoretical Evaluation of *Citrus Aurantium* Leaf Extract as Green Inhibitor for Chemical and Biological Corrosion of Mild Steel in Acidic Solution: Statistical, Molecular Dynamics, Docking, and Quantum Mechanics Study, *Journal of Molecular Liquids*, (2021).
- [219] H. Li, Y. Qiang, W. Zhao, S. Zhang, A green Brassica oleracea L extract as a novel corrosion inhibitor for Q235 steel in two typical acid media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616 (2021) 126077.
- [220] M. Peirow Asfia, M. Rezaei, G. Bahlakeh, Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 315 (2020) 113679.
- [221] X. Zhang, W. Li, G. Yu, X. Zuo, W. Luo, J. Zhang, B. Tan, A. Fu, S. Zhang, Evaluation of *Idesia polycarpa* Maxim fruits extract as a natural green corrosion inhibitor for copper in 0.5 M sulfuric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*, 318 (2020) 114080.

- [222] S. Z. Salleh, A. H. Yusoff, S. K. Zakaria, M. A. A. Taib, A. A. Seman, M. N. Masri, M. Mohamad, S. Mamat, S. A. Sobri, A. Ali, P. T. Teo, Plant extracts as green corrosion inhibitors for ferrous metal alloys: A review, *Journal of Cleaner Production*, 304 (2021) 127030.
- [223] Hongyu Wei, B. Heidarshenas, L. Zhou, G. Hussain, Q. Li, K. Ostrikov, Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, *Materials Today Sustainability*, 10 (2020) 100044.
- [224] K. Khanari, M. Finsgar, M. K. Hrnčić, U. Maver, Z. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *Royal Society of Chemistry Advances*, 7 (2017) 27299-27330.
- [225] M. Abdallah, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1981-1996.
- [226] M. Abdallah, I. Zaaferany, S.O. Al-Karane, A. A. Abd El-Fattah, Antihypertensive drugs as corrosion inhibitors for aluminium and aluminum silicon alloys in aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 225-234.
- [227] S.M. Tamborin, S.L.P. Dias, S.N. Silva, L.F. P. Dick, D. S. Azambuja, Preparation and electrochemical characterization of amoxicillin-doped cellulose acetate films for AA2024-T3 aluminum alloy coatings, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1571-1580.
- [228] T. Arslan, F. Kandemirli, E. E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Some Sulphonamides on Mild Steel in Acidic Medium, *Corrosion Science*, 51 (2009) 35-47.
- [229] K.S. Sudhish, K.S. Ashish, A. Ishtiaque, M.A. Quraishi, Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Letters*, 63 (2009) 819-822.
- [230] A.K. Sing, M.A. Quraishi, Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corrosion Science* 52 (2010) 152-160.
- [231] M.S. Morad, Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential, *Corrosion Science*, 50 (2008) 436-448.
- [232] A.K. Singh, S.k. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2011) 68-76.
- [233] A. Samide, A pharmaceutical product as corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(2) (2013) 159-165.
- [234] T. Fallavena, M. Antonow, R. Simoes Goncalves, Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, *Applied Surface Science* 253 (2006) 566-571.
- [235] M.N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *International Journal of Biological Macromolecules*, 55 (2013) 142-149.
- [236] B. Minnoş, E. İlhan-Sungur, A. Çotuk, N. Doğruöz Güngör, N. Cansever, The corrosion behaviour of galvanized steel in cooling tower water containing a biocide and a corrosion inhibitor, *Biofouling*, 29 (2013), 223-235.
- [237] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3873-3898.
- [238] G. Shama, Comment on the paper "Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors" by G. Gece - A (corrosion-free) bridge too far?, *Corrosion Science*, 60 (2012) 1-2.
- [239] F.O. Edoziuno, A.A. Adediran, B.U. Odoni, C.C. Nwaeju, O.S. Adesina, M. Oki, Influence of wormin mebendazole on the corrosion of mild steel in 1.0 M sulphuric acid, *Results in Engineering*, 9 (2021) 100192.
- [240] N. Saini, R. Kumar, H. Lgaz, R. Salghi, Ill Min Chung, S. Kumar, S. Lata, Minified dose of urispas drug as better corrosion constraint for soft steel in sulphuric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 371-380.
- [241] E. Naseri, M. Hajisafari, A. Kosari, M. Talari, S. Hosseinpour, A. Davoodi, Inhibitive effect of Clopidogrel as a green corrosion inhibitor for mild steel; statistical modeling and quantum Monte Carlo simulation studies, *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 193 -202.
- [242] S. Hari Kumar, S. Karthikeyan, P.A. Vivekanand, P. Kamaraj, The inhibitive effect of cloxacillin on mild steel corrosion in 2 N Sulphuric acid medium, *Materials Today: Proceedings*, 36 (2021) 898-902.

- [243]. Golestani, M. Shahidi, D. Ghazanfari, Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution, *Applied Surface Science*, 308 (2014) 347-362.
- [244] A. Espinoza-Vázquez, F. J. Rodríguez-Gómez, G. E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, M. Palomar-Pardavé, A. Miralrion, M. Castro, Fluconazole and fragments as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel immersed in 1M HCl, *Corrosion Science*, 174 (2020) 108853.
- [245] A.A. Ayoola, O.S.I. Fayomi, S.O. Ogunkanmbi, Data on inhibitive performance of chlorphenicol drug on A315 mild steel in acidic medium, *Data in Brief*, 19 (2018) 804-809.
- [246] F.E. Abeng, M.E. Ikpi, O.A. Ushie, V.C. Anadebe, B.E. Nyong, M.E. Obeten, N.A. Okafor, V.I. Chukwuike, P.Y. Nkom, Insight into corrosion inhibition mechanism of carbon steel in 2 M HCl electrolyte by eco-friendly based pharmaceutical drugs, *Chemical Data Collections*, 34 (2021) 100722.
- [247] S.K. Shukla, M.A. Quraishi, Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 142-147.
- [248] G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadivelu, A comprehensive study of ondansetron hydrochloride drug as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl medium, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2017) 26, 705-719.
- [249] Mahmoud N. El-Haddad, A.S. Fouda, A.F. Hassan, Data from Chemical, electrochemical and quantum chemical studies for interaction between Cephapirin drug as an eco-friendly corrosion inhibitor and carbon steel surface in acidic medium, *Chemical Data Collections*, 22 (2019) 100251.
- [250] R. Farahat, S.M. Mousavi-Khoshdela, A. Ghaffrinejad, H. Behzadi, Experimental and computational study of penicillamine drug and cysteine as water-soluble green corrosion inhibitors of mild steel, *Progress in Organic Coatings*, 142 (2020) 105567.
- [251] S. Hari Kumar, S. Karthikeyan, P.A. Vivekanand, S. Rajakumari, Pioglitazone (PGZ) drug as potential inhibitor for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium, *Materials Today: Proceedings*, 36 (2021) 803-808.
- [252] V. C. Anadebe, O. D. Onukwuli, F. E. Abeng, N. A. Okafor, J. O. Ezeugod, C. C. Okoye, Electrochemical-kinetics, MD-simulation and multi-input single-output (MISO) modeling using adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) prediction for dexamethasone drug as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 2 M HCl electrolyte, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 115 (2020) 251-265.
- [253] M. Srivastava, P. Tiwari, S. Kumar Srivastava, R. Prakash, G. Ji, Electrochemical investigation of Irbesartan drug molecules as an inhibitor of mild steel corrosion in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 236 (2017) 184-197.
- [254] M.R. Gholamhosseinzadeh, H. Aghaie, M. Shahidi Zandi, M. Gahi, Rosuvastatin drug as a green and effective inhibitor for corrosion of mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (6) (2019) 5314-5324.
- [255] A.M. Farimani, H. Hassannejad, A. Nouri, A. Barati, Using oral penicillin as a novel environmentally friendly corrosion inhibitor for low carbon steel in an environment containing hydrogen sulfide corrosive gas, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 77 (2020) 103262.
- [256] M. Javidi, R. Omidvar, Synergistic inhibition behavior of sodium tungstate and penicillin G as an eco-friendly inhibitor on pitting corrosion of 304 stainless steel in NaCl solution using Design of Experiment, *Journal of Molecular Liquids*, 291 (2019) 111330.
- [257] M. Javidi, R. Omidvar, Evaluation of inhibitive performance of Ibuprofen drug on copper in 0.5 M H₂SO₄, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2 (2020) 100024.
- [258] H. Li, S. Zhang, B. Tan, Y. Qiang, W. Li, S. Chen, L. Guo, Investigation of Losartan Potassium as an eco-friendly corrosion inhibitor for copper in 0.5 M H₂SO₄, *Journal of Molecular Liquids*, 305 (2020) 112789.
- [259] Y. Li, H. Chen, B. Tan, B. Xiang, S. Zhang, W. Luo, Y. Zhang, J. Zhang, Three piperazine compounds as corrosion inhibitors for copper in 0.5 M sulfuric acid medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000 (2021) 1-13.
- [260] L. Zhou, S. Zhanga, B. Tana, L. Fenga, B. Xiang, F. Chen, W. Li, B. Xiong, T. Song, Phenothiazine drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 113 (2020) 253-263.

- [261] Y. Lu, L. Zhou, B. Tan, B. Xiang, S. Zhang, S. Weib, B. Wang, Q. Yao, Two common antihistamine drugs as high-efficiency corrosion inhibitors for copper in 0.5M H₂SO₄, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123 (2021) 11-20.
- [262] A.A. Aabid, S.A. Jafar, M.O. Ahmed, J. I. Humadi, Inhibitory effect of ceftriaxone sodium on corrosion of copper in 1M nitric acid, *Materials Today: Proceedings*, (RETRAS)
- [263] Ž.Z. Tasić, M.B. Petrović Mihajlović, M.B. Radovanović, A.T. Simonović, M.M. Antonijević, Experimental and theoretical studies of paracetamol as a copper corrosion inhibitor, *Journal of Molecular Liquids*, 327 (2021) 114817.
- [264] FM. Abdallah, E. A. M. Gad, M. Sobhi, J. H. Al-Fahemi, M. M. Alfakeer, Performance of tramadol drug as a safe inhibitor for aluminum corrosion in 1.0 M HCl solution and understanding mechanism of inhibition using DFT, *Egyptian Journal of Petroleum*, 28 (2019) 173-181.
- [265] T. Chen, H. Gan, Z. Chen, M. Chen, C. Fu, Eco-friendly approach to corrosion inhibition of AA5083 aluminum alloy in HCl solution by the expired Vitamin B1 drugs, *Journal of Molecular Structure*, 1244 (2021) 130881.
- [266] M. Abdallah, I. Zaafarany, S. O. Al-Karane, A. A. Abd El-Fattah, Antihypertensive drugs as an inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum silicon alloys in aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 225-234.
- [267] O. S. I. Fayomi, I. G. Akande, A. P. I. Popoola, H. Molifi, Potentiodynamic polarization studies of Cefadroxil and Dicloxacillin drugs on the corrosion susceptibility of aluminium AA6063 in 0.5 M nitric acid, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3) (2019) 3088-3096.
- [268] A. M. Guruprasad, H. P. Sachin, G. A. Swetha, B. M. Prasanna, Corrosion inhibition of zinc in 0.1 M hydrochloric acid medium with clotrimazole: Experimental, theoretical and quantum studies, *Surfaces and Interfaces*, 19 (2020) 100478.
- [269] G. A. Swetha, H. P. Sachin, A study on use of Telmisartan drug for corrosion inhibition of zinc in 0.1M hydrochloric acid: Surface characterization and Quantum studies, *Chemical Data Collections*, 32 (2021) 100668.
- [270] I. Rotaru, S. Varvara, L. Gaina, L. M. Muresan, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for bronze surfaces in acidic solutions, *Applied Surface Science*, 321 (2014) 188-196.
- [271] C. Verma, M. A. Quraishi, K.Y. Rhee, Present and emerging trends in using pharmaceutically active compounds as aqueous phase corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids*, 328 (2021) 115395.
- [272] I. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag, (2008) Weinheim, 156.
- [273] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley Interscience, (2006) Hoboken, 321.
- [274] S. Srinivasan, *Fuel Cells – From Fundamentals to Applications*, Springer, (2006), 209.
- [275] B. Mernari, H. El Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild steel in 1 M HCl medium, *Corrosion Science*, 40 (2-3) (1998) 391-399.
- [276] E. S. H. El Ashry, A. El Nemr, S. A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors: Part II: Quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives, *Electrochimica Acta*, 51 (19) 2006 3957-3968.
- [19] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3873-3898.
- [277] D. S. Chauhan, A. A. Sorour, M. A. Quraishi, A review on corrosion inhibitors for high-pressure supercritical CO₂ environment: Challenges and opportunities *International Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 4 (2016) 680.
- [278] R. S. A. Hameed, Al-Azhar Bull, Expired Ranitidine drugs as corrosion inhibitor for aluminum 1M Hydrochloric acid, *Al-Azhar Bull, Science*, 20 (2009) 151.
- [279] R. S. A. Hameed, Expired drugs as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Physical Chemistry – An Indian Journal*, 8(4) (2013) 146.
- [280] F. H. Ali, T. A. M. Al-Shimiesawi, K. K. Hammud, S. A. A. Rahman, Carbon steel corrosion inhibition in acidic medium by expired drugs, The Fifth Scientific Conference of the College of Science University of Kerbala, (2017) 115.
- [281] R. S. A. Hameed, H. I. Al Shafey, A. H. Abu-Nawwas, 2-(2, 6-Dichloranilino) phenyl acetic acid drugs as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 6006.

- [282] 15. N. K. Gupta, C. S. A. Gopal, V. Srivastava, M. A. Quraishi, Application of expired drugs in corrosion inhibition of mild steel, *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis*, 4 (2017) 8.
- [283] 16. P. Dohare, D. S. Chauhan, A. A. Sorour, M. A. Quraishi, DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Materials Discovery*, 9 (2017) 30.
- [284] 17. A. K. Singh, B. Chugh, S. K. Saha, P. Banerjee, E. E. Ebenso, S. Thakur, B. Pani, Evaluation of anti-corrosion performance of an expired semi synthetic antibiotic cefdinir for mild steel in 1M HCl medium: An experimental and theoretical study, *Results in Physics*, 14 (2019) 102383.
- [285] 18. R. S. A. Hameed, Ranitidine drugs as non-toxic corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29 (2011) 273.
- [286] 19. R. A. Anaee, I. H. R. Tomi, M. H. Abdulmajeed, S. A. Naser, M. M. Kathem, Expired Etoricoxib as a corrosion inhibitor for steel in acidic solution, *Journal of Molecular Liquids*, 279 (2019) 594.
- [287] 20. V. B. Terrones, C. M. Campos, M. R. Romo, J. M. Esparza Schutz, A. Dominguez, J. Uruchurtu Chavarin, Electrochemical Evaluation of an Outdated Antifungal Drug as Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Neutral Chloride Media, *Innovations in Corrosion and Materials Science*, 5 (2015) 31.
- [288] 21. I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, S. A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1868.
- [289] 22. A. Srinivasulu, P. K. Kasthuri, Study of Inhibition and Adsorption Properties of Mild Steel Corrosion by Expired Pharmaceutical Gentamicin Drug in Hydrochloric Acid Media, *Oriental Journal of Chemistry*, 33 (2017) 2616.
- [290] 23. A. S. Fouda, M. A. El Morsi, T. El Mogy, Studies on the inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by expired Carvedilol drug, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10 (2017) 336.
- [291] 24. P. Geethamani, P. K. Kasthuri, Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in acidic media by expired pharmaceutical drug, *Cogent Chemistry*, 1 (2015) 1091558.
- [292] 25. A. S. Fouda, H. Ibrahim, S. Rashwaan, A. El-Hossiany, R.M. Ahmed, Expired Drug (pantoprazole sodium) as a Corrosion Inhibitor for High Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 6327.
- [293] 26. A. H. I. Al-Shafey, R. S. A. Hameed, F. A. Ali, A. E. S. Aboul-Magd, M. Salah, Effect of Expired Drugs as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1M HCL Solution, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 27 (2014) 146.
- [294] 27. K. F. Khaled, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 4120.
- [295] 28. A. Samide, P. Ilea, A-C. Vladu, Inhibitory Properties of Neomycin Thin Film Formed on Carbon Steel in Sulfuric Acid Solution: Electrochemical and AFM Investigation, *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (2017) 5964.
- [296] 30. D. A. Duca, M. L. Dan, N. Vaszilcsin, Expired Domestic Drug - Paracetamol - as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Media, *Materials Science and Engineering*, 416 (2018) 012043.
- [297] 31. A. S. Fouda, W. M. Mahmoud, K. M. A. Elawaye, Unused clopidogrel drug as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous media, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53 (2017) 139.
- [298] 32. P. Dohare, D. S. Chauhan and M. A. Quraishi, Expired Podocip drug as potential corrosion inhibitor for carbon steel in acid chloride solution, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 7 (2018) 25.
- [299] 33. N. Raghavendra, The Corrosion Inhibition Study of Expired Doxercalciferol Drug as Nontoxic Inhibitor for Mild Steel (MS) in 3M HCl Medium, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 10 (2018) 1.
- [300] 34. P. Singh, D. S. Chauhan, S. S. Chauhan, G. Singh, M. A. Quraishi, Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process, *Journal of Molecular Liquids*, 286 (2019) 110903.

- [301] 35. A. K. Singh, A. K. Pandey, P. Banerjee, S. K. Saha, B. Chugh, S. Thakur, B. Pani, P. Chaubey, G. Singh, Eco-friendly disposal of expired anti-tuberculosis drug isoniazid and its role in the protection of metal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 102971.
- [302] 36. S. Dahiya, N. Saini, N. Dahiya, H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, S. Lata, Corrosion Inhibition Activity of an Expired Antibacterial Drug in Acidic Media amid Elucidate DFT and MD Simulations, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36 (2018) 213-230.
- [303] 37. P. Singh, D. S. Chauhan, K. Srivastava, V. Srivastava, M. A. Quraishi, Expired atorvastatin drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *International Journal of Industrial Chemistry*, 8 (2017) 363.
- [304] 38. V. Rajeswari, K. Devarayan, P. Viswanathamurthi, Expired pharmaceutical compounds as potential inhibitors for cast iron corrosion in acidic medium, *Research on Chemical Intermediates*, 43 (2017) 3893.
- [305] 39. N. Raghavendra, L. V. Hublikar, A. S. Bhinge, P.J. Ganiger, Evaluation Of Expired Varenicline As Corrosion Inhibitor For Mild Steel In 5 % HCl Solution, *International Journal of Research in Advent Technology*, 7 (4) (2019) 675-678.
- [306] 40. N. Raghavendra, L. V. Hublikar, P. J Ganiger and A. S Bhinge, Expired Ganciclovir Drug as Sustainable Corrosion Inhibitor on Mild Steel (MS) in 3 M HCl Solution: Atomic Absorption Spectroscopy, Potentiodynamic Polarization, Nyquist plot and Scanning Electron Microscopy Studies, *International Journal of Green and Herbal Chemistry - Section A*, 8 (2019) 610.
- [307] 41. N. Raghavendra, Expired Amitriptyline Drug as a New Nontoxic Inhibitor Protecting Mild Steel Corrosion in HCl Solution, *Science Letters*, 7 (2019) 26.
- [308] 42. N. Raghavendra, Expired Fluoxymesterone Drug as Sustainable Corrosion Inhibitor for Mild Steel (MS) in 3 M HCl Solution: Experimental Investigations towards Mitigation of Metal Dissolution, *International Journal of Chemistry and Materials Research* 6 (2018) 1.
- [309] 43. N. O. Eddy, S. R. Stoyanov. E. E. Ebenso, Fluoroquinolones as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium; Experimental and Theoretical Studies *International Journal of Electrochemical Science*, 5 (2010) 112.
- [310] 45. A. Samide, B. Tutunaru, Quinine sulfate: a pharmaceutical product as effective corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution, *Central European Journal of Chemistry*, 12 (2014) 901.
- [311] 46. N. Raghavendra, Expired Lorazepam Drug: A Medicinal Compound as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid System, *Chemistry Africa*, (2019).
- [312] 47. A. S. Fouda, W. M. Mahmoud, H. A. A. Mageed, Evaluation of an Expired Nontoxic Amlodipine Besylate Drug as a Corrosion Inhibitor for Low-Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2 (2016) 7.
- [313] 48. L. P. Chaudhari, S. N. Patel, Corrosion Inhibition Study of Expired Acetazolamide on Mild Steel in Dilute Hydrochloric Acid Solution, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 (2019) 20.
- [314] 49. L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Verzin, F. Bentiss, Adsorption Properties and Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Solution by Some Newly Synthesized Diamine Derivatives: Experimental and Theoretical Investigations, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3042.
- [315] 50. J. Aljourani, K. Raeissi, M. A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.
- [316] 51. P. Geethamani, M. Narmatha, R. Dhanalakshmi, S. Aejitha, P. K. Kasthuri, Corrosion inhibition and adsorption properties of mild steel in 1 M hydrochloric acid medium by expired ambroxol drug, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 (2019) 16.
- [317] 52. A. Kumar, S. Bashir, Ethambutol: A new and effective corrosion inhibitor of mildsteel in acidic medium, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (2016) 1158.
- [318] 53. A. S. Fouda, A. M. El-Azaly, Expired concor drug as potential nontoxic corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Zastita Materijala*, 59 (2018) 226.
- [319] 54. N. Raghavendra, Application of Expired Alprazolam Drug as Corrosion Inhibitor for Aluminum in 3 M HCl Environment, *Journal of Science, Engineering and Technology*, 6 (2018) 35.
- [320] 55. M. M. Motawea, H. S. Gadow, A. S. Fouda, Expired Cidamex Drug as Corrosion Inhibitor for Aluminum in Acidic Solution, *Global Journal of Researches in Engineering: C Chemical Engineering*, 16 (2016) 1.

- [321] 56. R. S. Nathiya, S. Perumal, V. Murugesan, V. Raj, Expired Drugs: Environmentally Safe Inhibitors for Aluminium Corrosion in 1 M H₂SO₄, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4 (2018) 4.
- [322] 57. K. Rezaei Jahromi, and C. Dehghanian, Effect of pantoprazole drug and pantoprazole expired drug as a corrosion inhibitor for aluminum in acid solutions, *International Journal of Current Research*, 9 (2017) 44630.
- [323] 58. R. S. Abdel Hameed, E. A. Ismail, A. H. Abu-Nawwas, and H. I. Al-Shafey, Expired Voltaren Drugs as Corrosion Inhibitor for Aluminium in Hydrochloric Acid, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 2098.
- [324] 61. N. Raghavendra, L. V. Hublikar, A. S. Bhingre, P. J. Ganiger, Expired Famotidine as an Effective Corrosion Inhibitor for Copper in 3 M HCl Solution: Weight Loss and Atomic Absorption Spectroscopy Investigations, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 7 (2019) 2289.
- [325] 62. N. Raghavendra, Use of Expired Naftifine Drug as Corrosion Inhibitor for Copper in Hydrochloric Acid, *Journal of Advanced Electrochemistry*, 5 (2019) 177.
- [326] N.A. Badarulzaman, A.A. Mohamad, S. Puwadaria, Z.A. Ahmad, The evaluation of nickel deposit obtained via Watts electrolyte at ambient temperature, *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 (2010) 815-820.
- [327] M.A. Pasquale, L.M. Gassa, A.J. Arvia, Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives, *Electrochimica Acta*, 53 (20) (2008) 5891-5904.
- [328] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, *Electrochimia stării solide*, Editura Politehnica, (2013) Timișoara.
- [329] R. Holze, *Experimental Electrochemistry: A Laboratory Textbook*, Wiley-VCH Verlag (2009) Weinheim.
- [330] M. Palomar-Pardavé, J. Aldana-González, L.E. Botello, E.M. Arce-Estrada, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Romero-Romo, Influence of temperature on the thermodynamics and kinetics of cobalt electrochemical nucleation and growth, *Electrochimica Acta*, 241 (2017) 162-169.
- [331] R. Crețu, *Teză de doctorat – Intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului prin cataliză cu vectori de protoni*, Editura Politehnica (2015) Timișoara.
- [332] J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, Principles of electrochemistry, 2nd Edition, John Wiley and Sons, (1993) West Sussex 246-409.
- [333] M.A. Kiani, M.F. Mousavi, S. Ghasemi, M. Shamsipur, S.H. Kazemia, Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, 50 (4) (2008) 1035-1045.
- [334] M.A. Amina, M.M. Ibrahim, Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative, *Corrosion Science*, 53 (3) (2011) 873-885.
- [335] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al, GAUSSIAN 09; Revision B.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2010.
- [336] R.G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness Correlated with Molecular Orbital Theory. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 83 (1986) 8440-8441.
- [337] N. Kovacevic, A. Kokalj, Analysis of molecular electronic structure of imidazole- and benzimidazole-based inhibitors: A simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3225-3234.
- [338] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry, Vol. 2A, Second edition*, Kluwer Academic Publishers, (2000) New York, 1479.
- [339] E.E. Farndon, F.C. Walsh, S.A. Cambell, Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8 disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1994) 574-583.
- [340] C.C. Wan, H.Y. Cheh, H.B. Linford, A study of electrochemical kinetics of copper deposition under pulsed current conditions, *Journal of Applied Electrochemistry* 9 (1979) 29-35.
- [341] D-A. Duca, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Recycling of expired ceftamil drug as additive in the copper and nickel electrodeposition from acid baths, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (2021) 9476.

- [342] A. Kellenberger, D.A. Duca, M.L. Dan, M. Medeleanu, Recycling Unused Midazolam Drug as Efficient Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Solution, *Materials*, 15 (2022) 2918.
- [343] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, (2008).
- [344] R. Andersin, Solubility and acid-base behaviour of midazolam in media of different pH, studied by ultraviolet spectrophotometry with multicomponent software, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 9 (1991) 451-455.
- [345] J.H. Kanto, Midazolam: The First Water-soluble Benzodiazepine. Pharmacology, pharmacokinetics and efficacy in insomnia and anesthesia, *Pharmacotherapy*, 5 (1985) 138-155.
- [346] N. Benzbiria, S. Echihi, M.E. Belghiti, A. Thoume, A. Elmakssoudi, A. Zarrouk, M. Zertoubi, M. Azzi, Novel synthesized benzodiazepine as efficient corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution. *Materials Today: Proceedings*, 37 (2021) 3932–3939.
- [347] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent Inhibition of Copper Corrosion in Neutral Chloride Media by Novel Non-Toxic Thiadiazole Derivatives, *Corrosion Science*, 73 (2013) 281–291.
- [348] G. Karthik, M. Sundaravadivelu, Investigations of the Inhibition of Copper Corrosion in Nitric Acid Solutions by Levetiracetam Drug, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2016) 481-493.
- [349] G.-H. Liang, Electrochemical Corrosion Behavior of API X120 Steel at Different Temperatures in CO₂ Saturated NaCl Solution in Presence of 2-[2-(Dimethylamino)Ethoxy]Ethanol as Inhibitor, *International Journal of Electrochemical Science*, 16 (2021) 21093.
- [350] T.L. Yusuf, T.W. Quadri, G.F. Tolufashe, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, W.E. Van Zyl, Synthesis and Structures of Divalent Co, Ni, Zn and Cd Complexes of Mixed Dichalcogen and Dipnictogen Ligands with Corrosion Inhibition Properties: Experimental and Computational Studies, *RSC Advances*, 10 (2020) 41967-41982.
- [351] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids—A combined experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3225–3234.
- [352] B. Tan, S. Zhang, X. Cao, A. Fu, L. Guo, R. Marzouki, W. Li, Insight into the anti-corrosion performance of two food flavors as eco-friendly and ultra-high performance inhibitors for copper in sulfuric acid medium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 609 (2022) 838-851.
- [353] Brug, G.J.; van den Eeden, A.L.G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J.H. The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 176 (1984) 275–295.
- [354] J. Sebhaoui, Y. El Bakri, Y. El Aoufir, E.H. Anouar, A. Guenbour, A.A. Nasser, E. Mokhtar Essassi, Synthesis, NMR Characterization, DFT and Anti-Corrosion on Carbon Steel in 1M HCl of Two Novel 1,5-Benzodiazepines, *Journal of Molecular Structure*, 1182 (2019) 123-130.
- [355] T.; Laabaissi, M. Rbaa, F. Benhiba, Z. Rouifi, U.P. Kumar, F. Bentiss, H. Oudda, B. Lakhrissi, I. Warad, A. Zarrouk, Insight into the Corrosion Inhibition of New Benzodiazepine Derivatives as Highly Efficient Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl: Experimental and Theoretical Study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 629 (2021) 127428.
- [356] L.H. Madkour, I.H. Elshamy, Experimental and Computational Studies on the Inhibition Performances of Benzimidazole and Its Derivatives for the Corrosion of Copper in Nitric Acid, *International Journal of Industrial Chemistry*, 7 (2016) 195–221.
- [357] J. Turnbull, R. Szukalo, D. Zagidulin, M. Biesinger, D. Shoesmith, The Kinetics of Copper Corrosion in Nitric Acid, *Materials and Corrosion*, 72 (2021) 348-360.
- [358] M. Sahin, G. Gece, F. Karci, S. Bilgiç, Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 809-815.
- [359] A. Samide, B. Tutunaru, A. Dobritescu, P. Ilea, A.-C. Vladu, C. Tigae, Electrochemical and Theoretical Study of Metronidazole Drug as Inhibitor for Copper Corrosion in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (2016) 5520-5534.
- [360] Z.Z. Tasic, M.B.P. Mihajlovic, A.T. Simonovic, M.B. Radovanovic, M.M. Antonijevic, Ibuprofen as a Corrosion Inhibitor for Copper in Synthetic Acid Rain Solution, *Scientific Reports*, 9 (2019) 14710.
- [361] A. El Asri, A. Jmiai, M. Mohamed Rguiti, R. Oukhrib, K. Abbiche, H. Zejli, M. Hilali, H. Bourzi, L. Bazzi, S. El Issami, Computational and Experimental Studies of the Inhibitory Effect of Imidazole Derivatives for the Corrosion of Copper in an Acid Medium, *Journal of Molecular Liquids*, 345 (2022) 117813.

- [362] K. Shalabi, E. Abdel-Galil, A.H. El-Askalany, Y.M. Abdallah, Adsorption, Electrochemical Behavior, and Theoretical Studies for Copper Corrosion Inhibition in 1 M Nitric acid Medium using Triazine Derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 348 (2022) 118420.
- [363] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, M. Bouachrine, K.F.Khaled, S.S. Al-Deyab, Corrosion Inhibition of Copper in Nitric Acid Solutions Using a New Triazole Derivative, *International Journal of Electrochemical Science*, Sci. 7 (2012) 89-105.
- [364] A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Touzani, M. Bouachrine, I. Warad, T.B. Hadda, A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 6353-6364. H.S. Gadow, T.A. Farghaly, [365] H.S. Gadow, T.A. Farghaly, A.M. Eldesoky, Experimental and theoretical investigations for some spiropyrazoles derivatives as corrosion inhibitors for copper in 2 M HNO₃ solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 294 (2019) 111614.
- [366] M. Zidan, T.W. Tee, A.H. Abdullah, Z. Zainal and G.J. Kheng, Electrochemical oxidation of paracetamol mediated by nanoparticles bismuth oxide modified glassy carbon electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 279-288.
- [367] D. Nematollahi, H. Shayani-Jam, M. Alimoradi, S. Niroomand, Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7407-15.
- [368] 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.
- [369] M.L. Dan, N. Vaszilcsin, M.A. Labosel, B. Pancan, Expired Zosyn Drug as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sodium Chloride Solution, *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara*, 73 (2014) 13-18.
- [370] S. Andreani, M. Znini, J. Paolini, L. Majidi, B. Hammouti, J. Costa, A. Muselli, Study of Corrosion Inhibition for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Limbarda crithmoides (L.) Essential Oil of Corsica, *Journal of Materials and Environmental Science*, 7 (2016) 187-95.
- [371] A.A. Al-Amiery, A.A.H. Kadhum, A. Kadhum, A.B. Mohamad, C.K. How, S. Junaedi, Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Solution by New Schiff Base, *Materials*, 7 (2014) 787-804.
- [372] M. Galai, M. El Gouri, O. Dagdag, Y. El Kacimi, A. Elharfi, M. Ebn Touhami, New Hexa Propylene Glycol Cyclotriphosphazene As Efficient Organic Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Medium, *Journal of Materials and Environmental Science*, 7 (2016) 1562-75.
- [373] A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, L.A. Hamed, A.A. Al-Amiery, N.H. San and A.Y. Musa, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by new coumarin, *Materials*, 7 (2014) 4335-48.
- [374] F. El-Taib Heikal, A.S. Fouda, S.S. Zahran, Environmentally Safe Protection of Carbon Steel Corrosion in Sulfuric Acid by Thiouracil Compounds, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 1595-1615.
- [375] L. Porojan, C.E. Savencu, L.V. Costea, M.L. Dan, S.D. Porojan, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 410-423.
- [376] E.S.M. Sherif, Electrochemical and Gravimetric Study on the Corrosion and Corrosion Inhibition of Pure Copper in Sodium Chloride Solutions by Two Azole Derivatives, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 1482-1495.
- [377] 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.
- [378] X.H. Pang, M. Gong, Y.X. Zhang, Q. Wei, B.R. Hou, Corrosion inhibition and mechanism of mild steel in hydrochloric acid by ceftriaxone and amoxicillin, *Science China Chemistry*, 54(9) (2011) 1529-1536.
- [379] A.S. Fouda, H. Tawfik, N.M. Abdallah, A.M. Ahmd, Corrosion Inhibition of Nickel in HCl Solution by Some Indole Derivatives, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 3390-3405.

ANEXE

Anexa 1. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat publicate în reviste indexate ISI

1. 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, **IF: 3,748**.
2. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Recycling of Expired Cefotaxime Drug as Additive in the Copper and Nickel Electrodeposition from Acid Baths, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(18), (2021) 9476, **IF: 4,614**.
3. 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, **IF: 0,558**.
4. **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.

Anexa 2. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat publicate în volumele unor manifestări științifice indexate ISI Proceedings

1. **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, M.L. Dan: Recycling of Expired Midazolam as Levelling Agent in a Watts Electroplating Bath, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2016)*, 4 (2) (2016) 105-112.

Anexa 3. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat publicate în volumele unor manifestări științifice indexate BDI

1. **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.
2. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Ceftriaxone as Corrosion Inhibitor for Nickel in Acid Solutions, *Advanced Engineering Forum*, 27 (2018) 74-82.
3. **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.

4. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Studies on the Possibility of using Caffeine as Additive in a Watts Electroplating Bath, *Analele Universității din Oradea*, 25 (2015) 177-184.

Anexa 4. Lucrări științifice în domeniul tezei de doctorat comunicate la conferințe internaționale și naționale

1. A. Kellenberger, **D.A. Duca**, M.L. Dan, M. Medeleanu: Recycling Unused Midazolam Drug as Efficient Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Solution, *8th Regional Symposium on Electrochemistry S – E Europe*, July 2022, Graz, Austria.

2. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Recycling of Domestic Drug – Paracetamol – as Additive in Nickel and Copper Electrodeposition Baths, *10th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, September 2017, Poiana Brasov, Romania.

3. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Expired Ceftamil as Additive in Copper and Nickel Electrodeposition from Acid Baths, *International U.A.B. – B.EN.A. Conference Environmental Engineering and Sustainable Development*, May 2017, Alba-Iulia, Romania.

4. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Reuse of Expired Cefort Drug in Nickel Electrodeposition from Watts Bath, *6th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, March 2017, Chisinau, Republic of Moldova.

5. **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, M.L. Dan: Studies on the Possibility of Using Expired Ceftriaxone Drug as Additive in Acid Electroplating Baths, *22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, October 2016, Szeged, Hungary.

6. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Reuse of Expired Ceftriaxone Drug as Additive in a Watts Nickel Electroplating Bath, *9th Edition of symposium with international participation – New trends and strategies on the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, June 2016, Timisoara, Romania.

7. **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, M.L. Dan: Recycling of Expired Drugs as Additive in a Watts Nickel Electroplating Bath, *21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, September 2015, Szeged, Hungary.

8. N. Vaszilcsin, M. Dan, **D. Duca**, L. Bunduc, Expired Streptomycin as Additive in a Watts Nickel Electroplating Bath, *5th Regional Symposium on Electrochemistry S – E Europe*, June 2015, Pravets, Bulgaria.

9. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin, Expired Midazolam as Additive in a Watts Nickel Electroplating Bath, *8th Edition of symposium with international participation – New trends and strategies on the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, June 2015, Timisoara, Romania.

Anexa 5. Alte lucrări științifice publicate în reviste indexate ISI

1. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, **D. Duca**, M.L. Dan, N. Duteanu, S. Stiber, T. Morawietz, I. Biswas, S.A. Ansar, P. Gazdzicki, F.J. Wirkert, J. Roth, U. Rost, M. Brodmann, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Towards Replacing Titanium with Copper in the Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolysis, *Materials* 15(5) (**2022**) 1628, IF: **IF: 3,748**.
2. A. Kellenberger, **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, C. Crăciunescu: Electrochemical evaluation of Nb corrosion resistance in simulated anodic PEM electrolyzer environment, *International Journal of Electrochemical Science*, 15 (**2020**) 10664-10673, **IF: 1.542**.

Anexa 6. Alte lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice indexate ISI Proceedings

1. M-A. Labosel, G. Dima, **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, M.L. Dan, Anodic sulphite oxidation on lead electrode in a neutral environment, *Materials Today Proceedings*, (**2022**), in press, corrected proof.
2. M-A. Labosel, **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, M.L. Dan: Electrochemical oxidation of sulphite in neutral media on graphite, *Materials Today Proceedings*, 45(5) (**2021**) 4233-4236.
3. **D.A. Duca**, L. Lupa, L. Coheci, R. Pode: Reclaiming of Zinc Ash as Zincite and Layered Double Hydroxide, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2016)*, 4 (2) (**2016**) 97-104.

Anexa 7. Alte lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice indexate BDI

1. **D.A. Duca**, M.L. Dan, A.Z. Vidinaru, R. Muntean, N. Vaszilcsin: Enhancement of Hydrogen Evolution Reaction on Pt-Co Layer Deposited on Copper, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 416 (**2018**) 012033.
2. D-V Craia-joldes, M.L. Dan, **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin: Calcium-Doped Y114 Layered Cobalt Perovskite, a Promising Anodic Material for Direct Methanol Fuel Cell, *Advanced Engineering Forum*, 27 (**2018**) 63-73.
3. **D.A. Duca**, M.L. Dan, N. Vaszilcsin: Voltammetric Studies of Methanol Electrooxidation in Alkaline Solutions on Skeletal Nickel Based 6 Layers Platinum Nanoparticles Electrode, *Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series*, 42 (3) (**2016**) 350-354.
4. M.L. Dan, **D.A. Duca**, N. Vaszilcsin, V.D. Craia Joldes: Voltammetric Studies of Ca Doped Y-114 Layered Cobalt Perovskite Electrodes with Catalytic Effect for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Solutions, *Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series*, 42 (3) (**2016**) 340-344.

5. C.G. Vasilcsin, M.L. Dan, **D.A. Duca**, M.A. Labosel: Inhibitory Effect of Resveratrol on Aluminum Corrosion in Alcoholic Solutions, *Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series*, 42 (3) (2016) 355-359.

6. M.L. Dan, **D.A. Duca**, N. Vasilcsin: Voltammetric Studies of Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media on Skeletal Nickel Electrode, *Analele Universității din Oradea*, 27 (2016) 221-228.

7. M.L. Dan, N. Vasilcsin, **D.A. Duca**, V.D. Craia-Joldes: Ca Doped Y-114 Layered Cobalt Perovskite Electrodes with Catalytic Effect for Methanol Electrooxidation in Alkaline Solutions. I. Voltammetric studies, *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, Romania, Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 61(75) (2016) 1-6.

Anexa 8. Cărți publicate

1. M.L. Dan, **D.A. Duca**, N. Vasilcsin, *Introducere în Tehnologia Proceselor Electrochimice*, Editura Politehnica, 2018, ISBN 978-606-35-0196-8, 183 pag.

Anexa 9. Brevete de invenție

1. L. Coheci, L. Lupa, M. Gheju, **D.A. Duca**, P. Negrea, R. Pode, *Procedeu de preparare a hidroxizilor dubli stratificați, de tipul ZnAl-Co*, RO132138 (A0) - 2017-09-29, 2017.

Anexa 10. Proiecte de cercetare

1. *Nou design modular al electrolizorului pentru tehnologia PEM de electroliză a apei la presiune ridicată cu o gamă largă de operare și cost redus*; PN-III-P3-3.6-H2020-2020-0049 - membru.

2. *Combinatorial Design of Novel Bipolar Plate Coatings for Proton Exchange Membrane Electrolyzers (CoDe-PEM)* EEA-0502-CTR. 2/2019 - membru.

3. *Novel modular stack design for high pressure PEM water electrolyzer technology with wide operation range and reduced cost (PRETZEL)*; 779478/2017/FCH2-JU - membru.

4. *Valorificarea eco-eficientă a deșeurilor de la zincare termică sub formă de argile anionice aplicabile în eliminarea compușilor indezirabili din ape* - Research projects for the stimulation of the funding of young independent research teams (TE); PN-II-RU-TE-2014-4-0771 - membru.