

Karbon Ayak İzinin Azaltılması için Korozyon İnhibitörü Olarak Son Kullanma Tarihi Geçmiş Depakin Tabletın İncelenmesi

Mehmet Erman MERT¹, Başak DOĞRU MERT^{2*}

¹Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Adana

²Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Adana

¹<https://orcid.org/0000-0002-0114-8707>

²<https://orcid.org/0000-0002-2270-9032>

*Sorumlu yazar: bdogrumert@atu.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 26.05.2022

Kabul tarihi: 07.07.2022

Online Yayınlanma:08.03.2023

Anahtar Kelimeler

DFT

EIS

Farmakolojik kimyasallar

Valproik asit

Karbon ayak izinin azaltılmasına yönelik çalışmalar, çevre ve enerji sorunları nedeniyle hız kazanmaktadır. Bu nedenle, korozyonu önleme amacıyla ilaç etken maddesi olarak kullanılan raf ömrünü tamamlamış farmakolojik kimyasalların inhibisyon potansiyelinin araştırılması önem kazanmıştır. Çünkü ilaç geri kazanımı bertaraf, nakliye ve depolama maliyetlerini ortadan kaldırır, tüm bu işler için harcanacak enerji azalır ve buna bağlı olarak karbon ayak izi azaltılmış olur. Bu çalışmada son kullanma tarihi geçmiş "Depakin" kapsülün yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkileri incelenmiştir. Etken madde olan valproik asitin kuantum kimyasal parametreleri DFT yaklaşımıyla saptanmıştır. Elektrokimyasal davranışlar 0,5 M HCl çözeltisinde EIS ve polarizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre potansiyel inhibitör kapasitesi belirlenen Depakin'in koruma etkinliği %79 olarak tespit edilmiştir.

Investigation of Expired Depakin Tablet as Corrosion Inhibitor for Decreasing Carbon Footprint

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 26.05.2022

Accepted: 07.07.2022

Available online:08.03.2023

Keywords:

DFT

EIS

Pharmacological chemicals

Valproic acid

Efforts to reduce carbon footprint are gaining momentum due to environmental and energy problems. For this purpose, it has gained importance to investigate the inhibition potential of pharmacological chemicals used as drug active substances that have completed their shelf life in order to prevent corrosion. Because drug recovery eliminates disposal, transportation and storage costs, the energy to be spent for all these works is reduced and accordingly the carbon footprint is reduced. In this study, the effects of expired "Depakin" capsule on the corrosion behavior of mild steel were investigated. Quantum chemical parameters of the active ingredient, valproic acid, were determined by DFT approach. Electrochemical behaviors were investigated in 0.5 M HCl solution by EIS and polarization methods. According to the results obtained, the protection efficiency of Depakin, whose potential inhibitory capacity was determined, was determined as 79%.

To Cite: Mert ME, Mert BD., 2023. Karbon ayak izinin azaltılması için korozyon inhibitörü olarak son kullanma tarihi geçmiş depakin tabletin incelenmesi. Kadirli Uygulamalı Bilimler Fakültesi Dergisi, 3(1): 56-66.

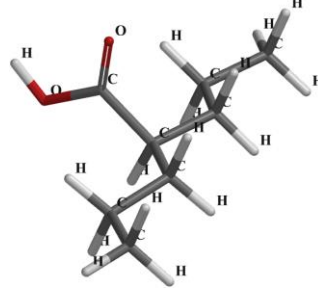
Giriş

Karbon ayak izi; insan faaliyetlerinin sonucu olarak atmosfere salınan sera gazlarının, birim CO_{2(g)} cinsinden ölçülen ve çevreye verilen zararın ölçüsünü niteleyen bir kavramdır. Karbon ayak izi, sıfır atık yaklaşımıyla azaltılmaya çalışılmaktadır (Lal ve ark., 2019; Trevino-Martinez ve ark., 2022). Özellikle farmakolojide kullanılan kimyasalların üretimi sırasında hassas analitik tekniklerin seçim zorunluluğu maliyetleri, enerji tüketimini ve karbon ayak izini arttırmaktadır. Son kullanma tarihi (SKT) geçen ilaçların toplatılması ve imhası da sentezleri kadar enerji gereksinimi doğurmaktadır. İkincil enerji sarflarının azaltılması için bu maddelerin imhası yerine farklı uygulamalarda kullanımının araştırılması önemli bir konudur. Bu çalışmada iki temel gereklilik bulunmaktadır; ilki SKT'si geçen ilaçların imhası yerine değerlendirilmesi, ikincisi ise ülke ekonomisine zarar veren korozyon ile mücadeledir. Korozyon bir çok metalurjik işlem yapılarak ve enerji harcanarak doğal formlarından saflaştırılıp şekil verilen metal ve alaşımlarının çevreleri ile temas ederek yükseltgenmesi, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişikliğe uğramasıdır (Sundaram ve ark., 2021; Sorkh ve ark., 2022; Tajabadipour ve ark., 2022). Bu dönüşüm tersinmez olduğu için iş gücü, ham madde ve enerjinin de kaybına neden olarak karbon ayak izini arttırmaktadır. Bu sebeple korozyon ile mücadele edilmelidir.

Korozyonun önlenmesinde etkin yöntemlerden biri de inhibitör kullanımıdır (Bobby ve ark., 2022; Xue ve ark., 2021). İnhibitör maddelerinin seçiminde farmakolojik kimyasallar tercih edilmektedir çünkü, yapılarında oksijen, flor, kükürt vb. elektronegatif atomlar içerdikleri için metal yüzeyine adsorpsiyonları istemli ve kolaylıkla gerçekleşmektedir (Gece, 2011). Bu adsorpsiyonun şiddetine bağlı olarak korozyona karşı koruma etkinliği değişmektedir. Literatür çalışmalarında korozyon inhibitörü olarak, β -laktam antibiyotikler, tetrasiklinler, makrolitler, amfenikoller, antifungaller, kas gevşeticiler, histaminler ve hipertansiyon ilaçları, vb. kullanılmıştır (Gece, 2011). Söz konusu ilaçların deneysel olarak inhibisyon karakteristikleri uzun zaman alan ve maliyetli işlemler olduğu için bu aşama öncesinde kuantum kimyasal hesaplamalar ile teorik olarak etkinlik belirlenmesinde fayda vardır (Almashhadani ve ark., 2021; Lu ve ark., 2021). Bu yöntemlerden kabul gören, hızlı sonuç veren ve deneysel çalışmalarla uyumlu olan “yük yoğunluğu fonksiyonel teorisi (DFT)”, bir çok farklı baz seti ile kullanılmaktadır (Abeng ve ark., 2021). Teorik hesaplamalar ile belirlenen parametreler (dipol moment, E_{HOMO} , E_{LUMO} , vb.) yol yardımıyla metal ve inhibitör arasındaki etkileşimler daha iyi anlaşılabilir.

Bu çalışmada SKT'si geçmiş olan “Depakin” tabletin yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyon davranışına inhibisyon etkisi araştırılmıştır. İlaç seçimi yapılırken Depakin tablet

içeriğindeki etken madde olan “valproik asit” moleküler yapısı ve adsorpsiyon merkezi olarak davranma potansiyeline sahip olan, ortaklanmamış elektron taşıyan elektronegatif oksijen içeriğinden dolayı tercih edilmiştir. Söz konusu molekülün kimyasal yapısı Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Valproik asitin moleküler yapısı (O: oksijen, C: karbon; H: hidrojen atomlarını temsil etmektedir.)

Şekil 1’de yer alan valproik asit yapısındaki oksijen atomları ve özellikle C=O sayesinde metal yüzeyine adsorpsiyon gerçekleştirme potansiyeli olduğu, molekülün C-C ve C-H terminallerinin ise hidrofobik karakteri sayesinde metal yüzeyi ile temas halinde olan su moleküllerini uzaklaştırıcı etkisi olduğu düşünülmektedir.

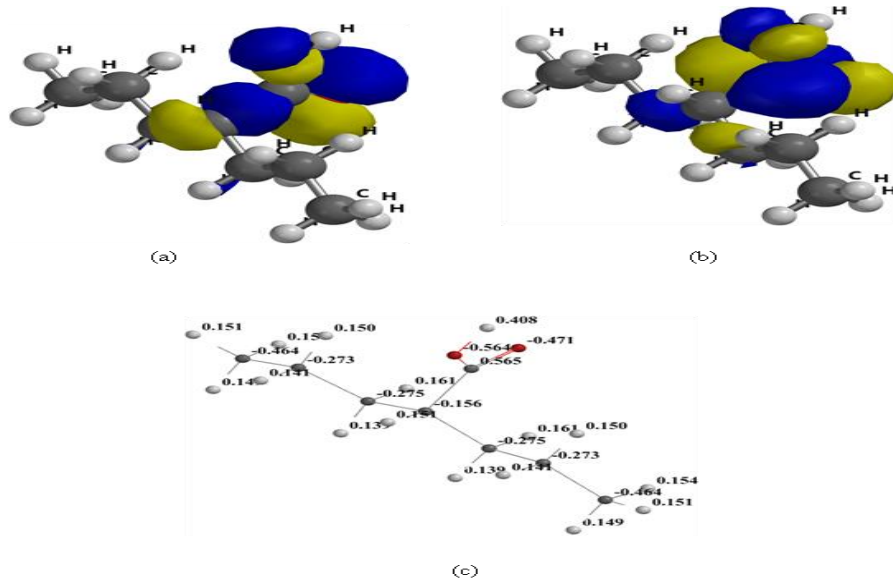
Materyal ve Metod

Valproik asidin yapısal analizi kuantum teorik yöntemle DFT/B3LYP (6-31G++) temel setinde, Gaussian 03W programıyla elde edilmiştir. En yüksek dolu moleküler orbitalin enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbitalin enerjisi (E_{LUMO}), LUMO ile HOMO arasındaki enerji boşluğu (ΔE), atomlar üzerindeki Mulliken yükleri ve elektrostatik potansiyelleri belirlendi. Elektrokimyasal testleri gerçekleştirmek için Ivium stat elektrokimyasal analiz cihazı kullanıldı. Karşı elektrot olarak platin levha (2 cm² yüzey alanına sahip) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak yüzey alanı yaklaşık 0,5 cm² olan yumuşak çelik elektrot (0.09645 C, 0.22423 Si, 0.41797 Mn, 0.02095 P, 0.04229 S, 0.02533 Cu, 0.03594 Ni, 0.01396 Cr, 0.00271 Mo, 0.00591 V , 0.00216 Sn ve kalan Fe) kullanıldı. Her deneyden önce, çalışma elektrotları yüzeyini temizlemek için 320-1200’lük zımpara kağıdı ile mekanik olarak ardından, etil alkol ve saf su kullanıldı. Korozif ortam olarak 0,5 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Depakin tabletin tamamı ile etken madde derişimi prospektüste belirtilen (500 mg sodyum valproat aktivitesine eşdeğer: Sodyum valproat 333 mg+Valproik asit 145 mg /tablet) miktar göz önünde bulundurularak son derişimi 5mM valproik asit olacak şekilde stok çözelti hazırlanmış ve ardışık seyreltmeler ile 4;3;2 ve 1 mM çözeltiler elde edilmiştir. Tüm işlem basamaklarında

çözücü olarak 0,5 M HCl kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal deneyler Nüve marka sirkülasyonlu su banyosu ile 293K'de gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri açık devre potansiyelleri değerinde 100 kHz den başlayarak 10 mHz'e kadar 5 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ZView eşdeğer devre modelleme programı ile analiz edilmiştir. Ayrıca elektrotların polarizasyon ölçümleri 0 ve 5mM valproik asit içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde $1 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu değerleri ve korozyon hızı Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Valproik asitin kuantum kimyasal verileri Şekil 2'de görülmektedir.

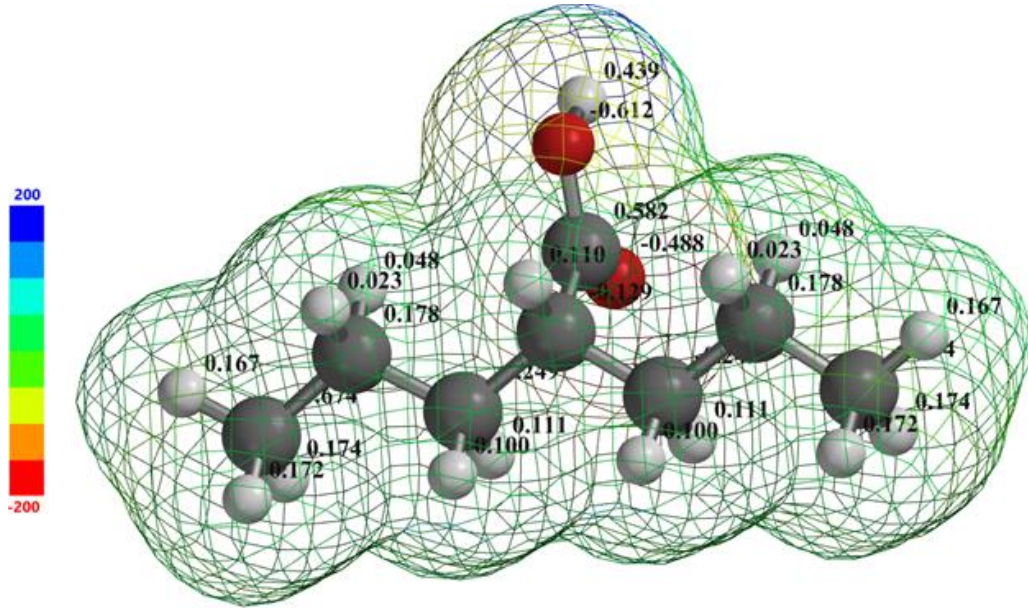


Şekil 2. Valproik asit HOMO (a), LUMO (b) enerjileri ve Mulliken yükleri (c).

Şekil 2'de HOMO ve LUMO orbitallerinin çift ve tek bağlı oksijen atomları üzerinde dağıldığı ve oksijen atomlarının Mulliken yüklerinin (-0,564 au ve -0,471 au) diğer atomlara göre daha negatif olduğu görülmektedir. Tablo 1'de görüldüğü gibi, LUMO ve HOMO orbitallerinin enerjileri 0,20 eV ve -7,15 eV olarak belirlenmiştir. İnhibitör molekülünün kararlılığının göstergesi olan enerji farkı 7,35 eV ve dipol momentini 1,36 Debye dir. Oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronların yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu kuvvetlendirdiği düşünülebilir.

Tablo 1. Valproik asit molekülü için hesaplanan kuantum teorik parametreler.

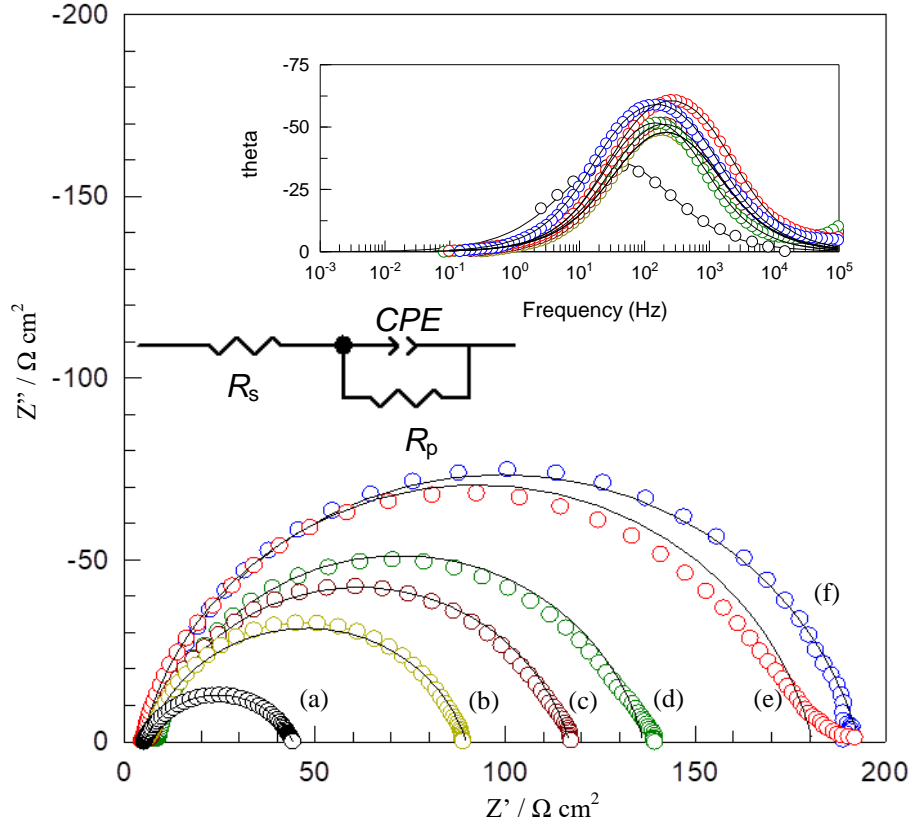
Formül	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$
E_{HOMO} (eV)	-7,15
E_{LUMO} (eV)	0,20
Dipol Moment (Debye)	1,36
ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) (eV)	7,35



Şekil 3. Valproik asitin $V(r) = 0,001$ au üzerinde eşlenen elektrostatik potansiyeller, -200 (kırmızı) ile +200 (mavi) arasında değişen izodensite yüzeyi.

Şekil 3’de DFT/B3LYP (6-31G++) temel setinde Valproik asite ait elektrostatik potansiyeller görülmektedir. İnhibitör moleküllerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bu yöntem ile molekülün yük dağılımları, kimyasal tepkimeler verebilme olasılığı, pozitif yüklü (elektronca zengin) bölgeler ve tam tersi bölgeler tespit edilebilmektedir (Abdallah ve ark., 2021). Şekil 3’de atom çekirdeğinin protonları itmesi sonucu oluşan bölgeler mavi renk (+) ile çekmesi sonucu oluşan bölgeler kırmızı renk (-) ile gösterilmiştir. Bu bölgelerin belirlenmesi, inhibitör molekülündeki atomların birbirleriyle ve çözelti içerisindeki diğer moleküllerle etkileşimlerini anlayabilmek için önemlidir (Singh ve ark., 2019). İnhibitör molekülünün yapısında bulunan çift bağlı ve tek bağlı oksijen atomlarının negatif yüklü olduğu görülmektedir. Elde edilen teorik veriler doğrultusunda Valproik asit ile yumuşak çeliğin etkileşiminin bu bölgelerden olma ihtimalinin yüksek olduğu söylenebilir.

Gerçekleştirilen teorik çalışmalar Depakin’in uygun bir korozyon inhibitörü olabileceğini düşündürmektedir. Bu sebeple deneysel çalışmalar başlatılmıştır, elde edilen bulgular Şekil 4 ve 5’de sunulmuştur.



Şekil 4. Yumuşak çelik elektrotun 1 saat bekleme süresinin ardından farklı derişimlerde 0 (a); 1 mM (b); 2 mM (c); 3 mM (d); 4 mM (e); 5 mM (f) valproik asit içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist eğrileri, Bode eğrileri ve eşdeğer devre modeli (R_s : çözelti direnci; CPE: sabit faz elemanı; R_p : polarizasyon direnci).

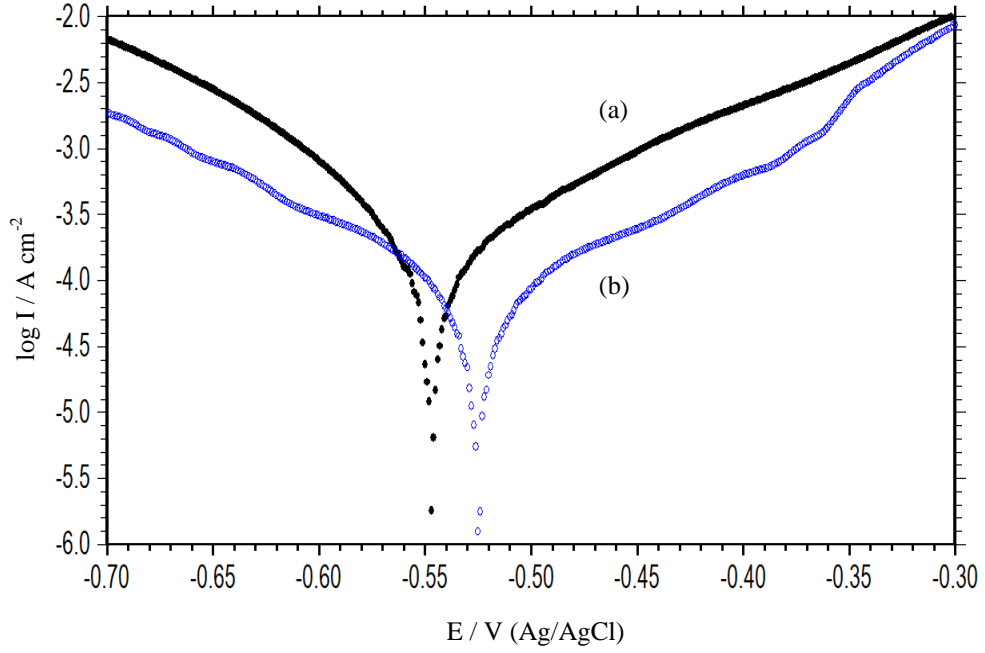
Şekil 4’de artan etken madde derişimine bağlı olarak polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir. Elde edilen eşdeğer devre parametreleri Tablo 2’de sunulmuştur. 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin polarizasyon direnci 39 ohm cm^2 iken 5 mM valproik asit varlığında bu değer 188,2 ohm cm^2 olduğu görülmektedir. Korozyon inhibisyon etkinliği (% η) yaklaşık %79 olarak belirlenmiştir. Al Safey ve ark. (2014), son kullanma tarihi dolmuş Fenitoin sodyum ilacının düşük karbon çeliğinin 1 M HCl çözeltisindeki korozyon dayanımına etkilerini incelemiştir. 500 ppm etken madde içeren çözeltide 72 saatlik daldırma süresi sonunda %79,1 inhibisyon tespit etmişlerdir. Abdel Hameed ve ark. (2021), megavit çinko ilaçlarının korozyon inhibisyon etkinliğini araştırmıştır. 50 ppm ve 300 ppm etken madde varlığında, 1 M HCl çözeltisine daldırılan çelik elektrot için koruma etkinliğini sırasıyla %75,8 ve %91,7 olarak tespit etmiştir. Iroha ve Upke (2020), glimepirid’in 1 M HCl çözeltisinde X70 karbon çeliğinin korozyonu üzerindeki etkisini araştırmıştır. 0,1 mM etken madde derişiminde etkinlik %52 iken, artan derişim ile artış göstermiş ve 0,5 mM için %95 olmuştur. Literatür bilgileri ve bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre SKT’si geçmiş olan

bir çok ilacın asidik ortamda korozyona karşı inhibitör olarak kullanımı etkili sonuçlar vermiştir. Söz konusu etkinliğin polarize koşullarda incelenebilmesi için yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilerek Şekli 5’de sunulmuştur.

Tablo 2. EIS sonuçlarına ait eşdeğer devre elemanları.

Derişim / mM	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE 10^6 / s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	% η
0	39,0	690,1	-
1	84,3	135,6	54
2	110,5	100,5	65
3	128	89,4	69
4	176,3	62,6	78
5	188,2	60,6	79

Valproik asitin yumuşak çeliğin korozyon davranışına polarize koşullardaki etkisi, akım yoğunluğu- potansiyel eğrisi ile incelenmiştir. Bu amaçla açık devre potansiyelinden itibaren katodik ve anodik yönlerde polarize edilen yumuşak çelik elektrotun elektrokimyasal davranışları Şekil 5’de verilmiştir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile belirlenen korozyon akım yoğunluğu değerleri 5 mM valproik asit içermeyen ve içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde sırasıyla yaklaşık $6,3 \times 10^{-4}$ ve $7,2 \times 10^{-5}$ A cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Valproik asitli çözeltilerdeki akım yoğunluğu değerlerinin 8,8 kat düşük olduğu ayrıca yumuşak çeliğin korozyon potansiyelinin her iki ortamdaki kıyaslaması yapıldığında etken madde olan valproik asitin “karma inhibitör” gibi davrandığı düşünülmektedir. Özellikle korozyon potansiyellerindeki değişimin 85 mV’dan az olması bu düşüncüyü desteklemektedir (Abeng ve ark., 2021). Valproik asit içermeyen 0,5 M HCl ortamında yumuşak çelik için B değeri yaklaşık 0,026 olarak kabul edilerek Stearn Geary eşitliğine göre hesaplama yapıldığında ise; korozyon akım yoğunluğu değeri ($B/R_p = 0,026/39 \Omega \text{ cm}^2$) yaklaşık $6,6 \times 10^{-4}$ A cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Bu değer, Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilen sonuçla ($6,3 \times 10^{-4}$ A cm^{-2}) uyum içerisindedir.



Şekil 5. Yumuşak çelik elektrotun 1 saat bekleme süresinin ardından farklı derişimlerde 0 (a); ve 5 mM (b) valproik asit içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde elde edilen polarizasyon

Şekil 5’den belirlenen korozyon akım yoğunluğu değerleri kullanılarak korozyon hızı aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir;

$$\text{Hız} = [\text{akım yoğunluğu} * \text{mol kütlesi}] / [\text{transfer edilen e- mol sayısı} * \text{Faraday sabiti} * \text{yoğunluk}] \quad (1)$$

Eşitlikte akım yoğunluğu A cm^{-2} ; mol kütlesi $55,845 \text{ g mol}^{-1}$; Faraday sabiti 96485 C mol^{-1} ; yoğunluk $7,874 \text{ g cm}^{-3}$ ‘dür. Yumuşak çelik için belirlenen korozyon hızları valproik asit içermeyen ve 5 mM valproik asit içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde sırasıyla $2,3 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ ve $2,6 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ olarak hesaplanmıştır. Yumuşak çeliğin korozyon hızının 5 mM valproik asit içeren 0,5 M HCl ortamında 1 saat bekleme süresinin ardından yaklaşık 10 kat azaldığı görülmektedir.

Sonuç ve Öneriler

Son kullanma tarihini (SKT) doldurduğu için raf ömrünü tamamlamış, bertarafı gereken ilaçların yeniden kazanımı ile karbon ayak izinin azaltılması ve korozyona karşı koruma sağlanarak metalurjik kıymeti olan çeliğin korunması hedeflenmiştir. Bu amaçla; “Depakin” marka ilaç tableti ile hazırlanan çeşitli derişimlerde (1-5 mM) valproik asit içeren 0,5 M HCl çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Elde edilen bulgulara göre; etken madde dar LUMO-HOMO bant aralığı, sahip olduğu negatif Mulliken yüklü oksijen atomları ve dipol momenti

nedeniyle teorik olarak ümit verici bulunmuştur. Teorik çalışmanın ardından gerçekleştirilen elektrokimyasal deneylerde; EIS tekniği ile yaklaşık %79'luk korozyon inhibisyonu tespit edilmiştir. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen, gerek anodik gerekse katodik akım yoğunlukları etken madde varlığında azalmıştır. Bu durum valproik asitin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu ile ilişkilendirilebilir. Korozyon potansiyelindeki değişim göz önüne alındığında ise “karma inhibitör” davranışı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak SKT'si geçmiş olan “Depakin” marka ilacın yumuşak çeliğin asidik ortamda korozyona karşı korunması için uygun bir inhibitör olduğu tespit edilmiştir. Bu ilacın kullanımının ülke ekonomisinde bertaraf maliyetlerini ve korozyon giderlerini azaltarak katkı sağlayacaktır.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Kaynaklar

Abdallah M, Al Bahir A, Altass HM, Fawzy A, El Guesmi N, Al-Gorair AS, Benhiba F, Warad I, Zarrouk A., 2021. Anticorrosion and adsorption performance of expired antibacterial drugs on Sabic iron corrosion in HCl solution: Chemical, electrochemical and theoretical approach. *Journal of Molecular Liquids*, 330: 115702.

Abeng FE, Ikpi ME, Ushie OA, Anadebe VC, Nyong BE, Obeten ME, Okafor NA, Chukwuike VI, Nkom PY., 2021. Insight into corrosion inhibition mechanism of carbon steel in 2 M HCl electrolyte by eco-friendly based pharmaceutical drugs. *Chemical Data Collections*, 34: 100722.

Al-Shafey HI, Hameed RSA, Ali FA, Aboul-Magd AAS, Salah M., 2014. Effect of expired drugs as corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCL solution. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 27(1): 146-152.

Almashhadani HA, Alshujery MK, Khalil M, Kadhem MM, Khadom AA., 2021. Corrosion inhibition behavior of expired diclofenac Sodium drug for Al 6061 alloy in aqueous media: Electrochemical, morphological, and theoretical investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 343: 117656.

Bobby KM, Rahuma M, Khakbaz H, Melchers R., 2022. Antipsychotic drug waste: A potential corrosion inhibitor for mild steel in the oil and gas industry. *Waste Manag*, 145: 38-47.

Gece G., 2011. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 53(12): 3873-3898.

Hameed RSA, Aljohani MM, Essa AB, Khaled A, Nassar AM, Badr MM, Al-Mhyawi SR, Soliman MS., 2021. Electrochemical techniques for evaluation of expired megavit drugs as corrosion inhibitor for steel in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 16: 1-12.

Iroha NB, Ukpe RA., 2020. Investigation of the inhibition of the corrosion of carbon steel in solution of HCl by glimepiride. *Communication in Physical Sciences*, 5(3): 246-256.

Lal B, Gautam P, Nayak AK, Panda BB, Bihari P, Tripathi R, Shahid M, Guru PK, Chatterjee D, Kumar U, Meena BP., 2019. Energy and carbon budgeting of tillage for environmentally clean and resilient soil health of rice-maize cropping system. *Journal of Cleaner Production*, 226: 815-830.

Lu Y, Zhou L, Tan B, Xiang B, Zhang S, Wei S, Wang B, Yao Q., 2021. Two common antihistamine drugs as high-efficiency corrosion inhibitors for copper in 0.5M H₂SO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123: 11-20.

Singh P, Chauhan DS, Chauhan SS, Singh G, Quraishi MA., 2019. 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: 110903.

Sorkh KZA, Shahidi ZM, Kazemipour M., 2022. Corrosion protection of carbon steel in acidic media by expired bupropion drug; experimental and theoretical study. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(7): 100522.

Sundaram RG, Vengatesh G, Sundaravadelu M., 2021. Surface morphological and quantum chemical studies of some expired drug molecules as potential corrosion inhibitors for mild steel in chloride medium. *Surfaces and Interfaces*, 22: 100841.

Tajabadipour H, Mohammadi-Manesh, H, Shahidi-Zandi M., 2022. Experimental and theoretical studies of carbon steel corrosion protection in phosphoric acid solution by expired lansoprazole and rabeprazole drugs. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(1): 100285.

Trevino-Martinez S, Sawhney R, Shylo O., 2022. Energy-carbon footprint optimization in sequence-dependent production scheduling. *Applied Energy*, 315: 118949.

Xue K, Liang LX, Cheng SC, Liu HP, Cui LY, Zeng RC, Li SQ, Wang ZL., 2021. Corrosion resistance, antibacterial activity and drug release of ciprofloxacin-loaded micro-arc oxidation/silane coating on magnesium alloy AZ31. *Progress in Organic Coatings*, 158: 106357.