

## **EKSTRAKTI I GJETHEVE TË EUKALIPTIT, NJË TJETËR INHIBITOR I GJELBËR PËR MBROJTJEN E ALUMINIT (Al) NGA KORROZIONI**

**\*JOLDA ZOTAJ., ARLINDA ÇAÇI., SADIK CENOLLI., ALKETA LAME., EFROSINI KOKALARI.**

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë

e-mail: joldazotaj@yahoo.com

### **Përmbledhje**

Korrozioni mbetet përherë një problem serioz, i cili shkakton shumë dëme në metalet dhe aliazhet e tyre, duke i shkakuar ekonomisë gjithashtu një kosto financiare të konsiderueshme. Shpejtësia e korrozionit rritet nëse metalet dhe aliazhet gjenden në mjedis agresiv. Për të zvogëluar këto dëme i kushtohet mjaft rëndësi, masave mbrojtëse të materialeve metalike nga korrozioni. Inhibitorët e gjelbër janë një zgjidhje efikase, për arsye se nuk janë toksikë as për mjedisin, as për jetët njerëzore. Ata kanë gjithashtu kosto të ulët prodhimi. Ky punim fokusohet në ekstraktimin e gjetheve të eukaliptit me ujë të bidistiluar, për t'u përdorur si inhibitor ndaj korrozionit të aluminit në mjedis acid. Si mjedis korrodues u përdor HCl 1M dhe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M në prani të joneve Cl<sup>-</sup> me përqendrim 10<sup>-3</sup> mol/L (NaCl). Eukaliptoli (1,8-cineoli) është terpeni primar më me shumicë në ekstraktin e gjetheve të eukaliptit. Eukaliptoli përbën afër 80% të vajrave esenciale të ekstraktuar prej gjetheve të eukaliptit. Ekstrakti u analizua me spektroskopi UV-VIS dhe u testua për efektivitetin si inhibitor korrozioni. Për testim u përdor metoda e humbjes në peshë dhe metoda potenciodinamike. Rezultatet e nxjerra prej të dy metodave tregojnë, se ekstrakti i gjetheve të eukaliptit, paraqet efektivitet më të madh si inhibitor korrozioni në mjedis acid (HCl 1M dhe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M) në përqendrimin 10 g/L.

**Fjalëkyçe:** Inhibitor i gjelbër, eukaliptol, korrozion, alumin.

### **Abstract**

Corrosion always remains a serious problem, which causes a lot of damage to the metals and alloys, causing the economy also a considerable financial cost. The corrosion rate increases if metals and alloys are found in aggressive environments. To mitigate these damage, metal corrosion protection measures are very important. Green inhibitors are an efficient solution because they are not toxic to the environment or to human lives. They also have low production costs. This paper focuses on the extraction of eucalyptus leaves with bidistilled water to be used as an inhibitor of aluminum corrosion in the acid environment. HCl 1M and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M were used as corrosive media in the presence of chloride ions 10<sup>-3</sup> mol/l Cl<sup>-</sup>, in form of NaCl. Eucalyptol (1,8-cineol) is the primary primary terpene in the extract of eucalyptus leaves. Eucalyptol makes up to 80% of essential oils extracted from eucalyptus leaves. The extract was analyzed by UV-VIS spectroscopy and tested for effectiveness as a corrosion inhibitor. Weight loss method and potentiodynamic method were used for testing. The results obtained from both methods show that the eucalyptus leaves extracts, exhibit greater effectiveness as a corrosion inhibitor in the acidic environment (HCl 1M and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M) at concentration 10 g /L.

**Keywords:** Green inhibitor, eucalyptol, corrosion, aluminum.

## Hyrje

Metalet shkatërrohen relativisht lehtë nën ndikimin e mjedisit të jashtëm për shkak të oksidimit të vetvetishëm të tyre si rezultat i bashkveprimit kimik ose elektrokimik me mjedisin e jashtëm, fenomen i quajtur korrozion. (Al-Qasmi Noha Mosa, 2010). Alumini është një metal mjaft reaktiv, por për shkak të cipës okside mbi të, që krijohet në kontakt me oksigjenin e ajrit dhe ujin, ai pasivizohet. Alumini i pastër gjen një përdorim të gjerë në jetën e përditëshme. Ai përdoret në konstruksione të ndryshme e më tej, në trajtë aliazhi duke u lidhur me metale të tjera si bakër, magnez, mangan apo zink. Aliazhet e aluminit shpesh janë të vendosura në mjedise mjaft korroduese, të cilat ju shkaktojnë atyre dëmtime serioze. Është e rëndësishme mbrojtja e aluminit dhe aliazheve të tij nga korrozioni, duke përdorur inhibitorë si shtesa në bojra apo llaqe me të cilat ato lyhen. Me interes është përdorimi i inhibitorëve të gjelbër të cilët ekstrahohen prej bimëve, për arsye se janë miqësorë si me mjedisin dhe me gjallesat (Sastri & Vedula, 1935) dhe kanë kosto të ulët prodhimi (Rafael Martines Palou *et al.*, 2014), (Buchweishaija. 2009).

Një inhibitor i gjelbër për mbrojtjen e aluminit prej korrozionit, është ekstrakti i gjetheve të eukaliptit (Mater, 2012), (Anjali Peter *et al.*, 2015). Eukaliptoli (1,8-cineoli) është terpeni primar i gjetur tek ekukalipti, nga ka marrë emrin. Ai përbën afërsisht 80% të vajrave esenciale tek gjethet e eukaliptit (Sebei, *et al.* 2015). Ai ka një përdorim të gjerë në farmaceutikë dhe në mjeksi, sidomos në trajtimin e sëmundjeve të sistemit respirator. Ai frenon rritjen e kërpudhave dhe të qelizave kanceroze, si dhe redukton inflamacionin (Behbahani, *et al.* 2013), (Bhowal & Gopal, 2015).

Vitet e fundit mjaft punime i referohen ekstraktit të gjetheve të eukaliptit si një inhibitor i gjelbër eficient për mbrojtjen e materialeve metalike nga korrozioni në mjedis acid (Mater., 2012). Për të testuar efektin inhibues të ekstraktit të eukaliptit ndaj korrozionit të aluminit në mjedis acid u përdorën dy metoda studimi, ajo e humbjes në peshë dhe metoda potenciodinamike. Ekstrakti fillimisht u analizua me spektroskopi UV-VIS, për të evidentuar substancat përbërëse në të, të cilave ju detyrohen vetitë inhibuese. Për mjedis korrodes u përdorën tretësisë HCl 1M dhe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

## Materiali dhe metodat

Përgatitja e ekstraktit të gjetheve të ekukaliptit:

Fillimisht gjethet e eukaliptit të pastuara paraprakisht u thanë në errësirë, u bluan imët. Më pas sasia e peshuar e materialit të bluar u vendos në termostat në 40°C deri në peshë konstante. Ekstrakti u përgatit me anën e ekstraktimit uxor (me ujë të bidistiluar). Në një gotë kimike u hodhën 20g pluhur eukalipti, u shtuan 200 ml ujë i bidistiluar dhe u vendosën për një orë

në vlim, duke kryer përzierje me anë të përziersit magnetik (Zotaj. *et al* 2017, Çaçi. *et al* 2017).



**Figura 1.** Përgatitja e ekstraktit

Rendimenti i ekstraktit i njehsuar rezultoi të jetë 26.0475 g lëndë e thatë/L. Duke u bazuar në këtë rezultat u përgatitën tretësirat me përqendrime të ndryshme të ekstraktit.

#### **Përgatitja e mostrave dhe tretësirave**

Mostrat e Al u përgatitën me anën e tornos në formë cilindrike me përmasa: gjatësi  $40 \pm 2$  mm dhe diametër  $5.5 \pm 0.3$  mm. Në secilën prej mostrave u hap një brimë në pjesën e sipërme dhe më pas mostrat u markuan, duke pasur parasysh që në çdo tretësirë korroduese vendosen paralelisht dy të tilla.



**Figura 2.** Mostra e Al e papoliruar



**Figura 3.** Mostra e Al e poliruar.

Mostrat u poliruan me letër poliruese të tipit P220-P1200 dhe i'u nënshtuan një procesi pastrimi me ultratinguj, në fillim me benzen ( $C_6H_6$ ) për 3-4 min, me ujë të bidistiluar ( $H_2O$ ) dhe në fund për 3-4 min me acetone ( $CH_3)_2CO$ ). Më pas mostrat u thanë për 30 min në  $60^\circ C$ . Mostrat u vendosën në eksikator deri në temperaturën e mjedisit dhe u peshuan në peshore analitike deri në peshë konstante.

Përsa i përket mjedisit korrodues (Blank) u përgatitën dy të tilla:

- acid sulfurik ( $H_2SO_4$ ) 1 M prej acidit me përqëndrim 96 % dhe densitet  $1.83 \text{ g/cm}^3$ , në prani të joneve  $Cl^-$  me përqëndrim  $10^{-3} \text{ mol/L}$  në formë të NaCl dhe
- acid klorhidrik (HCl) 1 M prej acidit me përqëndrim 37 % dhe densitet  $1.19 \text{ g/cm}^3$ , në prani të joneve  $Cl^-$  me përqëndrim  $10^{-3} \text{ mol/L}$

në formë të NaCl. (Zotaj, *et al* 2017), (Çaçi, *et al* 2017), (Rekkab, *et al.* 2012).

### Metoda e humbjes në peshë

Metoda e humbjes në peshë është një metodë e thjeshtë, me anën e së cilës bëhet vlerësimi i humbjes në peshë të materialit që studiohet, duke njehsuar më pas shpejtësinë e korrozionit në  $\text{g/m}^2\cdot\text{orë}$  dhe në  $\text{mm/vit}$ . U kryen dy prova në mjedise të ndryshme ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  dhe  $\text{HCl}$ ). Tretësirat korroduese u përgatitën në balona 200 ml (Zotaj, *et al* 2017), (Çaçi, *et al.* 2017).

**Tabela 1.** Përgatitja e tretësirave korroduese

Nr	Blank Prova1/prova 2	Përqendrimi i ekstraktit të eukaliptit (g/L)		
		6	8	10
1	+			
2	+	+		
3	+		+	
4	+			+

Mostrat e thara u vendosën në shishet me tretësirat korroduese, në njërën prej tyre në mungesë të inhibitorit dhe në tre të tjerat në prani të inhibitorit me përqendrime të ndryshme. Mostrat qëndruan për 72 orë në tretësirat korroduese. Pasi u nxorën prej mjedisit korrodues mostrat u shpëlanë me ujë të distiluar për të larguar produktet e korrozionit dhe më pas u thanë në termostat në temperaturën  $30^\circ\text{C}$  deri në peshë konstante.



**Figura 4.** Mostrat e Al në tretësirat korroduese



**Figura 5.** Mostrat e Al të nxjerra nga mjedisi korrodues.

Pas peshimit u njehsua diferenca e peshave dhe më pas u njehsua shpejtësia e korrozionit në  $\text{g/m}^2\cdot\text{orë}$ , si dhe në  $\text{mm/vit}$ . Gjithashtu u njehsua efektiviteti i inhibitorit (ekstrakti i gjethëve të eukaliptit) me anën e formulës:

$$EI\% = \frac{V^o - V}{V^o}$$

$V^o$ - shpejtësia e korrozionit pa inhibitor

$V$ - shpejtësia e korrozionit me inhibitor

EI% - efektiviteti i inhibitorit

### Metoda potenciodinamike

Metoda potenciodinamike konsiston në: matjen e intensitetit të rrymës së korrozionit me anë të një potenciostati, ndërtimin e lakoreve të Tafelit, gjetjen e densitetit të rrymës së korrozionit dhe njehsimin e shpejtësisë së korrozionit. Për testimin e inhibitorit me këtë metodë u përdor një potenciostat–galvanostat TACUSSEL TIPI PJT 24-1. Elektrodat e përdorura janë: elektroda referuese elektroda Hg/HgSO<sub>4</sub>, si kundër elektrodë u përdor elektrodë kalomeli dhe elektroda e punës ishte mostra e Al (në mjedis HCl 1M). Fillimisht u krye deajrim i tretësirave para matjeve me rrymë azoti për 30 minuta, në mënyre që të largohet oksigjeni i tretur. U mat potenciali i qetësisë pas 20-25 minutash nga momenti i mbylljes së qarkut dhe më pas me një shpejtësi skanimi prej 3 mV/min u krye polarizimi katodik (me -100 mV) dhe anodik (me +100 mV) (Zotaj, J. et al 2017), (Çaçi, A. et al 2017).

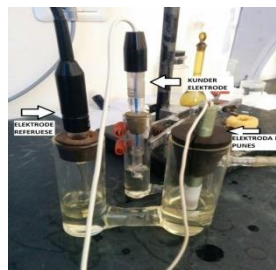
Me vlerat e potencialit të rregjistruara në potenciostat, u ndërtuan lakoret e polarizimit.



**Figura 6.** Potenciostati në gjendje pune.



**Figura 7.** Procesi i deajrimit të tretësirave.



**Figura 8.** Celula bashkë me tre elektrodë.

### Diskutime

Në Tabelat 2 dhe 3, si dhe në Grafikun 1 është paraqitur efektiviteti inhibues i ekstraktit si dhe shpejtësitë e korrozionit për Al në të dy mjediset korroduese (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dhe HCl 1 M).

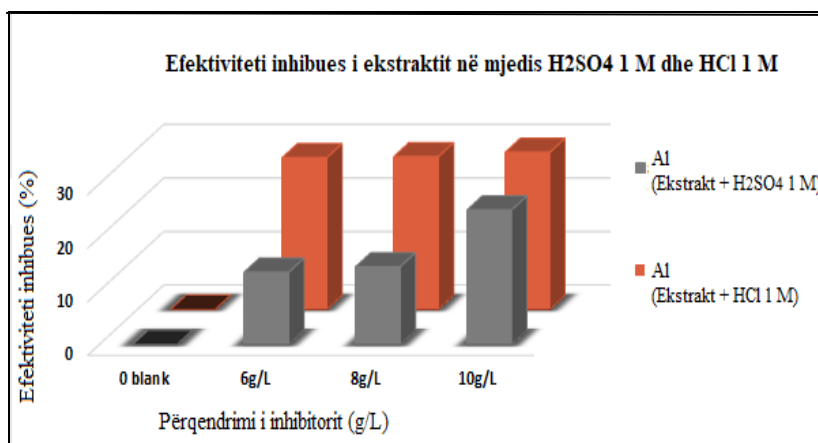
**Tabela 2.** Efektiviteti i inhibitorit në mjedis HCl 1M

Përqendrimi i ekstraktit (g/l)	V (g/m <sup>2</sup> ·orë)	V (mm/vit)	Efektiviteti i inhibitorit (%)
0 (blank)	1.7451	5.6651	0

6 g/l	1.2502	4.0622	28.35
8 g/l	1.2472	4.0466	28.53
10 g/l	1.2329	4.0014	<b>29.34</b>

**Tabela 3.** Efektiviteti i inhibitorit në mjedis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M

Përqendrimi i ekstraktit (g/l)	V (g/m <sup>2</sup> ·orë)	V (mm/vit)	Efektiviteti i inhibitorit në (%)
0 (blank)	0.1756	0.5698	-
6 g/l	0.1519	0.4996	13.52
8 g/l	0.1501	0.4868	14.54
10 g/l	0.1314	0.4265	<b>25.15</b>

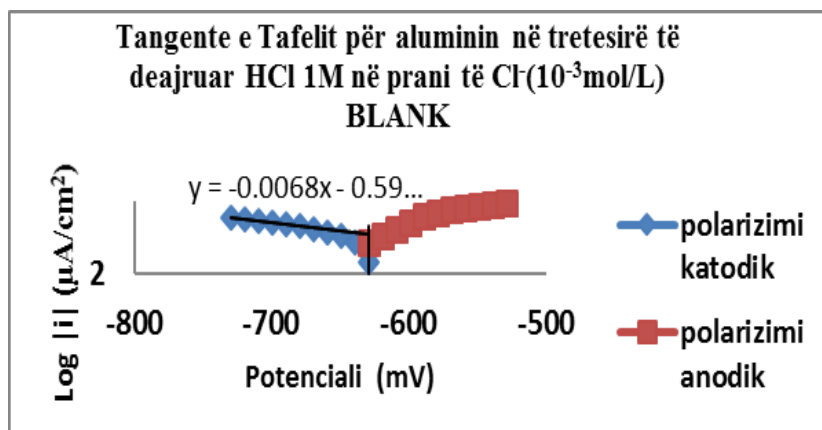


**Grafiku 1.** Efektiviteti inhibues i ekstraktit në mjedis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dhe HCl.

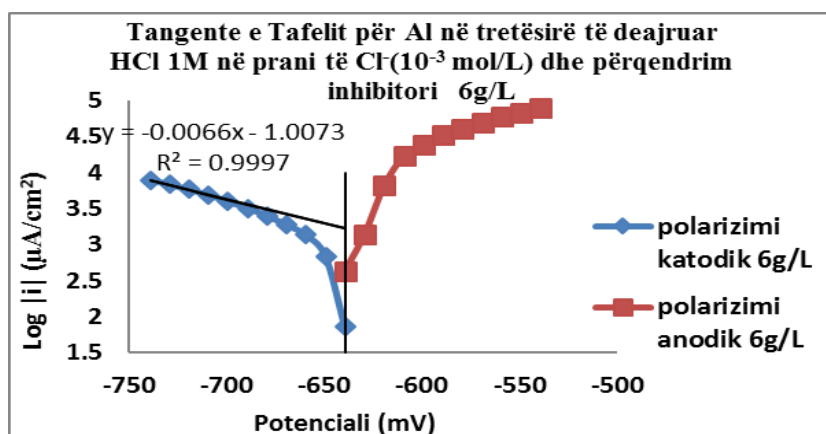
Siç shihet nga tabelat dhe nga grafiku, me rritjen e përqendrimit të ekstraktit, rritet aftësia inhibuese, pra ulet shpejtësia e korrozionit. Vlerat më të larta i paraqet ekstrakti i eukaliptit në mjedis HCl 1 M.

Në grafikët e mëposhtëm paraqiten lakoret e polarizimit dhe tangentet e Tafelit për Al në tretësirën pa inhibitor (Blank), si dhe në tretësirat me përqendrime të ndryshme (6 - 10 g/L) të inhibitorit në mjedis acid.

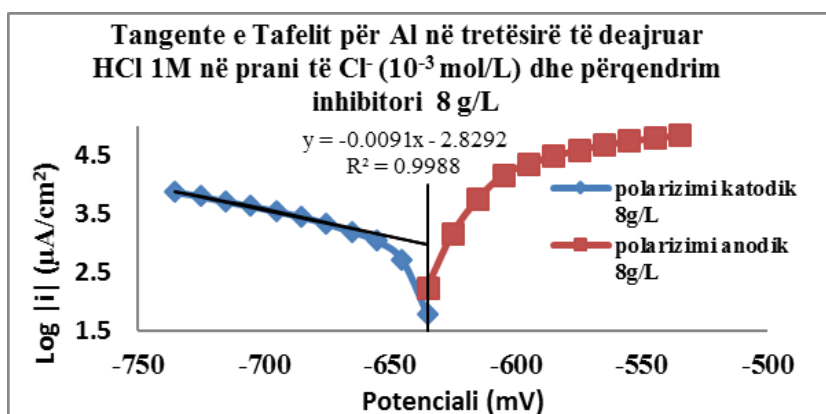
### Alumini në tretësirën Blank dhe me inhibitor në HCl 1M



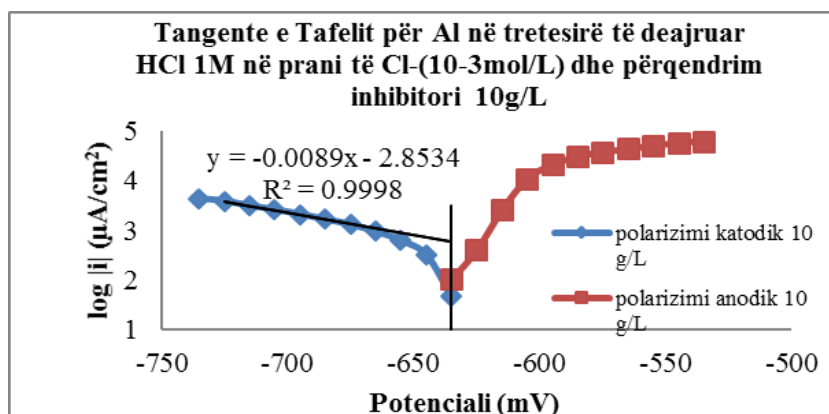
Grafiku 2. Tangentia e Tafelit për Al në tretësirën Blank



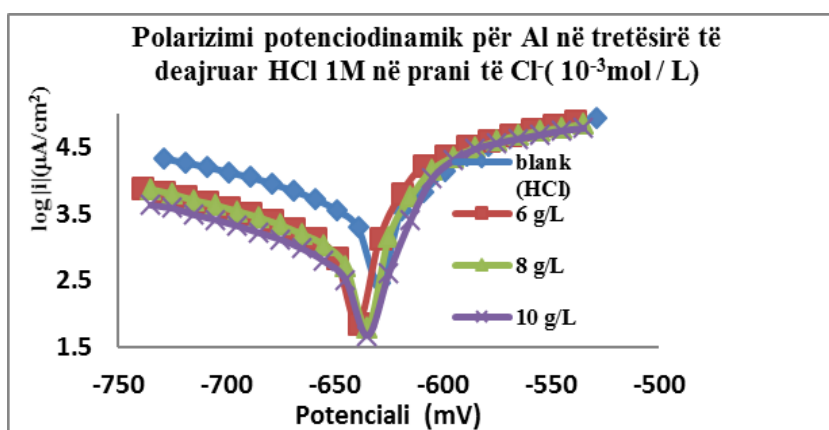
Grafiku 3. Tangentia e Tafelit për Al në tretësirë inhibitori 6 g/L



Grafiku 4. Tangentia e Tafelit për Al në tretësirë inhibitori 8g/L.

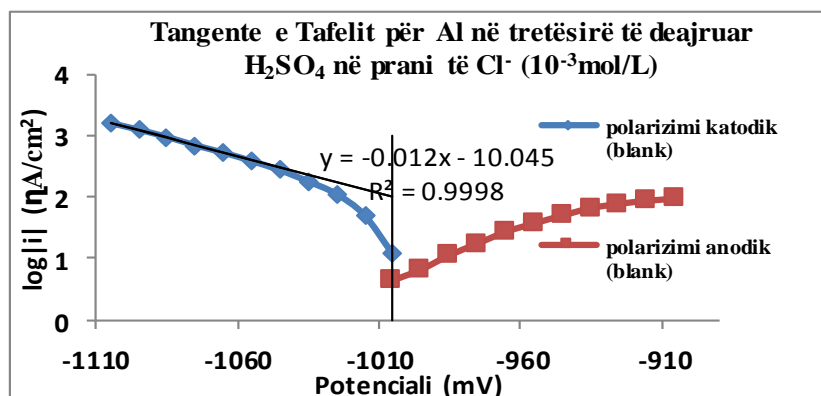


**Grafiku 5.** Tangentia e Tafelit për Al në tretësirë inhibitori 10g/L.



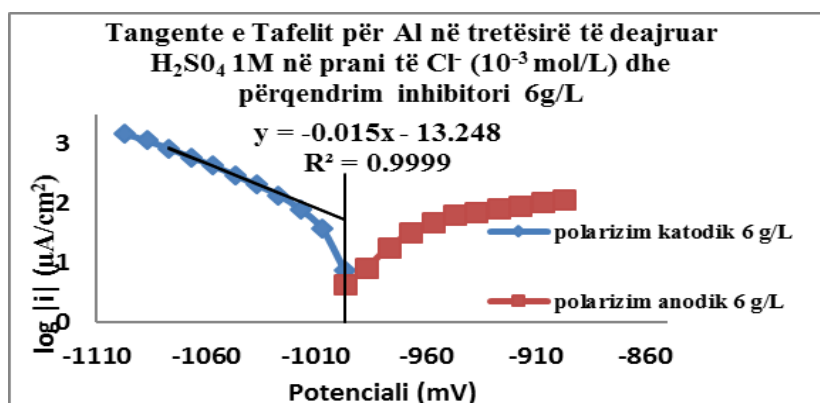
**Grafiku 6.** Polarizimi anodik dhe katodik për Al në tretësirën me inhibitor me përqendrime të ndryshme.

#### Alumini në tretësirën Blank dhe me inhibitor në H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M

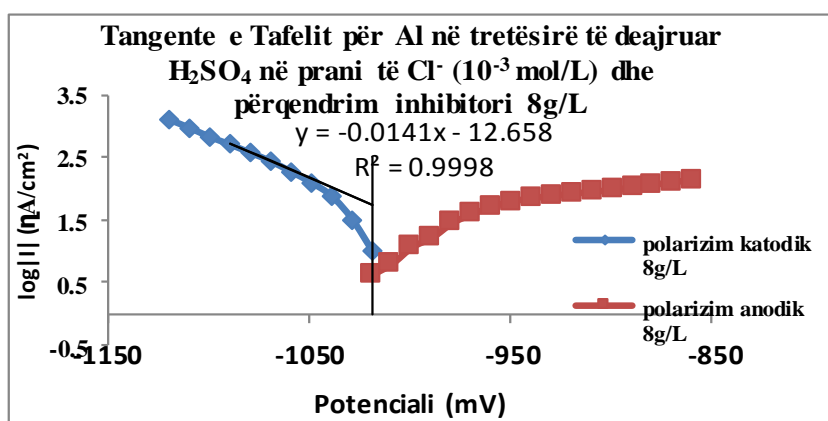


**Grafiku 7.** Tangentia e Tafelit për Al në tretësirën Blank.

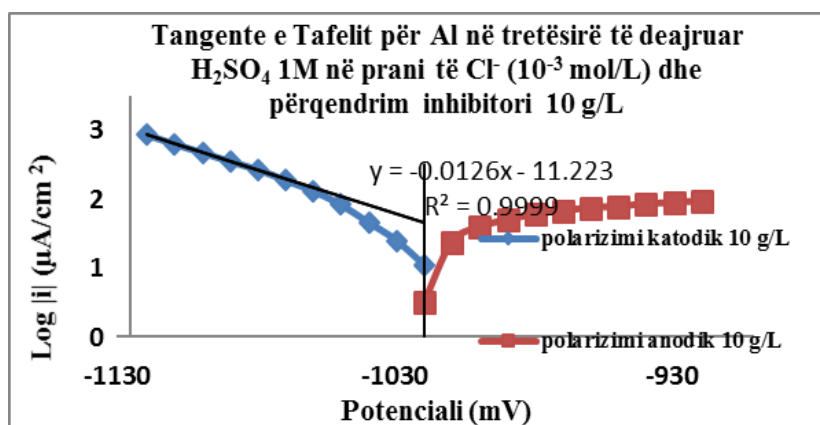




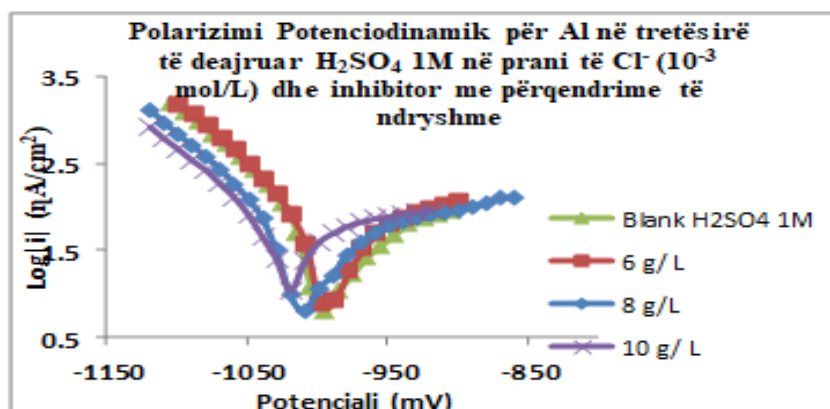
Grafiku 8. Tangentia e Tafelit për Al në tretësirën 6 g/L



Grafiku 9. Tangentia e Tafelit për Al tretësirë 8 g/l



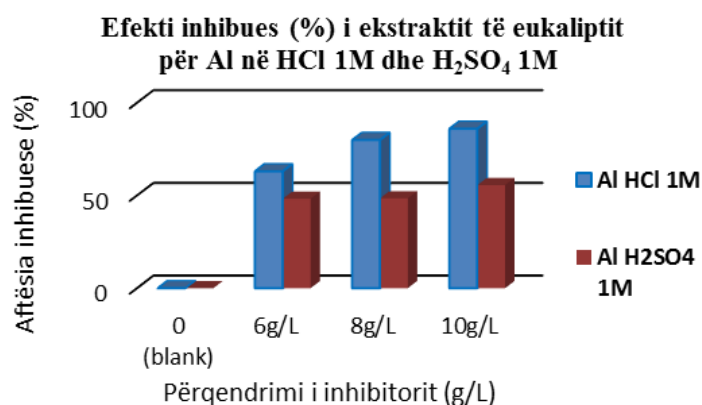
Grafiku 10. Tangentia e Tafelit për Al në tretësirën 10g/L



**Grafiku 11.** Polarizimi anodik dhe katodik për Al në tretësirën me inhibitor me përqendrime të ndryshme.

**Tabela 4.** Efektiviteti dhe shpejtësia e korrozionit për Al në mjedis acid me metodën potenciodinamike.

Inhibitori (ekstrakti)	Ekstrakti në (HCl 1 M)				Ekstrakti në (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M)			
	E.korr (mV)	i korr (μA/cm <sup>2</sup> )	V (mm/vit)	Efekt. %	E.korr (mV)	i korr (μA/cm <sup>2</sup> )	V (mm/vit)	Efekt. %
0 (Blank)	-629	4636.604	<b>50.5</b>	-	1005	102.6833	<b>1.12</b>	-
6 g/l	-639	1711.985	<b>18.65</b>	63.07	-997	53.161	<b>0.58</b>	48.2
8 g/l	-635	931.1079	<b>10.14</b>	80	-1019	52.91758	<b>0.57</b>	49.1
10 g/l	-635	609.9581	<b>6.64</b>	<b>86.8</b>	-1019	46.2487	<b>0.49</b>	<b>56.2</b>



**Grafiku 12.** Efekti inhibues i ekstrakteve për Al, në funksion të përqendrimit të tyre për metodën potenciodinamike.

Siç duket nga Tabela 4 dhe Grafiku 12 për ekstraktin në ambientin korrodues  $H_2SO_4$  1M me rritjen e përqendrimit, rritet efekti inhibues (vërtetohet metoda peshore). E njëjta gjë mund të thuhet edhe për ekstraktin në mjedisin korrodues HCl 1 M, i cili ka aftësi inhibuese mjaft të mirë për përqendrimin 10g/L (86.8%).

### Përfundime

- Ekstrakti i gjetheve të eukaliptit fitohet lehtë me ujë të bidistiluar dhe përmban në pjesën më të madhe të tij eukaliptol (1,8-cineol). Ky ekstrakt mund të përdoret mjaft mirë si inhibitor korrozioni për mbrojtjen e Al.
- Nga studimi i sjelljes së metalit të Al në mjedis korrodues acid, ( $H_2SO_4$  1M dhe HCl 1M) arrihet në përfundim se: sipas metodës peshore, shpejtësitë e korrozionit për Al janë 0.56 mm/vit në  $H_2SO_4$  1M dhe 5.66 mm/vit në HCl 1M, ndërsa sipas metodës potenciodinamike janë: 1.12 mm/vit në  $H_2SO_4$  1M dhe 50.50 mm/vit në HCl 1M. Prania e inhibitorit e ul ndjeshëm shpejtësinë e korrozionit, sidomos për përqendrimin 10 g/L, në të dy mjediset.
- Lakoret e polarizimit potenciodinamik tregojnë për veprimin kryesisht katodik të inhibitorit (krahët e lakoreve ulen më tepër në drejtimin katodik, po ashtu edhe potenciali i qetësisë).
- Diferenca e ndjeshme në efektivitetin e inhibitorit e përcaktuar me metodën potenciodinamike, krahasuar me metodën peshore, shpjegohet edhe me mekanizmin e adsorbimit si dhe me tipin e inhibitorit. I cilësuar si inhibitor katodik, polarizimi katodik sjell adsorbim dhe fiksion më të mirë të tij në sipërfaqe të metalit dhe sigurisht një efektivitet më të mirë në dukje të inhibitorit.

### Literatura

- Al-Qasmi, Noha Mosa, (2010): Natural Products as Corrosion Inhibitors of Some Metals in Aqueous Media. A Thesis Master: p.1-2
- Sastri, V. S. Vedula S., (1935): Green corrosion inhibitors:1-12
- Rafael Martines Palou, Octavio Olivares –Xomelt and Natalya V.Likhanova.,(2014): Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors: 432-461
- Mater, (2012): Green Corrosion Inhibitor Essential Oil of Eucalyptus Globulus for C38 Steel in Sulfuric Acid Solutions :613-627
- Anjali Peter., I.B.Obot., Sanjay K. Sharma., (2015): Use of Natyral gums as green corrosion inhibitors Vol 6, Issue 3, pp 153–164
- Buchweishaija, J. (2009): Phytochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media: a review”. Tanzania, J. Sci. Vol 35; 77-92
- Rekkab, S. et al.(2012): Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of Eucalyptus globulus (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution. J. Mater. Environ. Sci. 3 (4); 613-627

Ghalib, L. (2013): The Inhibitive Effect of *Eucalyptus Camaldulensis* Leaves Extract On The Corrosion Of Low Carbon Steel In Hydrochloric Acid. Journal of Engineering and Development, Vol. 17, No.3, ISSN 1813- 7822 155-169

Behbahani, B. A. et al. (2013): Effect of aqueous and ethanolic extract of *Eucalyptus Camaldulensis* L. on food infection and intoxication microorganisms in vitro; Journal of Paramedical Sciences (JPS) Vol.4, No.3 ISSN 2008-4978, 89-99

Sebei, K. et al. (2015): Chemical composition and antibacterial activities of seven *Eucalyptus* species essential oils leaves. Biological Research 48:7

Bhowal, M. and Gopal, M. (2015): Eucalyptol: Safety and Pharmacological Profile. RGUHS J Pharm Sci | Vol 5 | Issue 4; 125-131

Tezeghdentil, M. et al. (2015): Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M sulphuric acid solution by extract of *Eucalyptus Globulus* leaves cultivated in Tunisia Arid zones. J. Bio Tribo Corros 1:16

Zotaj, J., Çaçi, A., Tare, K., Kokalari, J., Lame, A., Kokalari, E. (2017): Quercetin extracted from onion skin is an efficient green inhibitor against the corrosion of metals. Albanian Journal Agricultural Sciences, (Special edition) ISSN: 2218-2020 :456-462

Çaçi, A., Lame, A., Kokalari, E., Zotaj, J., Cenolli, S. (2017): Quercetin as green corrosion inhibitor of iron B 500.” (Proceedings of 6-th International Multidisciplinary Conference on new advanced methodologies and techniques in scientific research. ICTEA, Ioanina Greece. ISBN: 978-9928-4374-7-1, 90-94

Zotaj, J.,Çaçi, A., Ylli, F., Tare, K., Cenolli, S., Kokalari, J., Lame, A., Kokalari, E. (2017): Piperine extracted from black pepper another propriate green inhibitor against the corrosion of metals. International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES) ISSN: 2224-4980. Volume 7/4,825-830

Çaçi, A., Lame, A., Kokalari, E., Zotaj, J., Cenolli, S., (2017): Use of natyral plants as green corrosion inhibitors” International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES) ISSN: 2224-4980. Volume 7/4, 677-682