

**IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI**

**Școala Doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești**



## **Rezumatul Tezei de Doctorat**

# **CONTRIBUȚII PRIVIND VALORIFICAREA ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR CERAMICE PENTRU GLAZURI A IONILOR METALICI EXTRAȘI DIN NĂMOLURI REZULTATE DIN PROCESE DE REALIZARE A ACOPERIRILOR METALICE**

**Doctorand,**

**Maria-Iuliana HOLOHAN (MĂRCUȘ)**

**Conducător științific,**

**Prof.univ.dr.ing. Maria VLAD**

**Seria I 5: Ingineria materialelor Nr 17**

**GALAȚI**

**2020**



**IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI**

**Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești**



# **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**CONTRIBUȚII PRIVIND VALORIFICAREA ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR  
CERAMICE PENTRU GLAZURI A IONILOR METALICI EXTRAȘI DIN NĂMOLURI  
REZULTATE DIN PROCESE DE REALIZARE A ACOPERIRILOR METALICE**

**Doctorand**

**Maria-Iuliana HOLOHAN (MĂRCUȘ)**

**Președinte**

Prof.univ.dr.ing. Elena SCUTELNICU

**Conducător științific,**

Prof.univ.dr.ing. Maria VLAD

**Referenți științifici**

Prof.univ.dr.ing. Corneliu MUNTEANU

Cercet.șt.gr.I dr.ing.habil. György DEÁK

Prof.univ.dr.chim. Lidia BENEĂ

**Seria I 5: Ingineria materialelor Nr. 17**

**GALAȚI**

**2020**

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

**Domeniul fundamental ȘTIINTE INGINEREȘTI**

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

**Domeniul fundamental ȘTIINTE SOCIALE**

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

**Domeniul fundamental ȘTIINTE UMANISTE ȘI ARTE**

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

**Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINTE ALE NATURII**

- Seria C: **Chimie**

**Domeniul fundamental ȘTIINTE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE**

- Seria M: **Medicină**

## CUPRINS

CUPRINS .....	I
INTRODUCERE .....	V
<b>CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND EXTRAȚIA DE IONI METALICI DIN NĂMOLURI PROVENITE DIN FLUXUL DE REALIZARE A ACOPERIRILOR METALICE ȘI VALORIFICAREA ACESTORA ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR CERAMICE PENTRU GLAZURI .</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Deșeuri ce pot rezulta pe fluxul realizării unor acoperiri metalice.....</b>	<b>1</b>
<b>1.3. Formarea nămolului cu conținut de metale grele în urma epurării apelor uzate bazată pe procese fizico-chimice .....</b>	<b>1</b>
<b>1.5. Studii privind metodele de extracție a metalelor grele din nămoluri de galvanizare .....</b>	<b>1</b>
1.5.2. Metode hidrometalurgice de extracție a metalelor grele din nămoluri de galvanizare .....	1
<b>1.6. Valorificarea compușilor metalici recuperați din nămoluri de galvanizare ca pigmenți în industria ceramică pentru glazuri .....</b>	<b>2</b>
1.6.3. Etapele fabricării produselor ceramice.....	2
1.6.4. Comportamentul masei ceramice la încălzirea progresivă .....	2
1.6.6. Factorii care influențează acțiunea pigmenților de crom și fier în glazurile ceramice.....	2
1.6.7. Stadiul actual privind sinteza de pigmenți din nămoluri de galvanizare și valorificarea lor în industria ceramică pentru glazuri .....	2
<b>1.7. Toxicitatea cromului și fierului și a pigmenților anorganici pe bază de crom și fier .....</b>	<b>3</b>
1.7.6. Toxicitatea glazurilor cu pigmenți de crom și fier sintetizați din nămoluri de galvanizare.....	3
<b>1.8. Concluzii parțiale.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPITOLUL 2. MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Generalități.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Materiale și echipamente utilizate pentru extracția ionilor metalici.....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Nămoluri de galvanizare.....	4
2.2.2. Reactivi chimici utilizați pentru extracția ionilor metalici.....	4
2.2.3. Descrierea instalației experimentale pentru extracția ionilor metalici .....	4
<b>2.3. Pregătirea nămolurilor pentru extracția ionilor metalici .....</b>	<b>5</b>
2.3.1. Uscarea probelor de nămol.....	5
2.3.2. Măcinarea și sitarea probelor de nămoluri .....	5
<b>2.4. Proceduri experimentale de extracție a ionilor metalici din nămoluri de galvanizare.....</b>	<b>5</b>
2.4.1. Extracția ionilor de crom.....	5
2.4.2. Extracția ionilor de fier.....	5
<b>2.5. Procedura experimentală de sinteză a pigmenților anorganici pe bază de crom și fier .....</b>	<b>6</b>
2.5.1 Metoda de sinteză a pigmenților anorganici.....	6
<b>2.6. Materiale utilizate în vederea realizării glazurilor ceramice colorate .....</b>	<b>6</b>
2.6.1. Masa ceramică .....	6
2.6.2. Glazuri .....	6
2.6.3. Pigmenți sintetizați din nămolurile de galvanizare .....	6
<b>2.7. Pregătirea materialelor ceramice.....</b>	<b>6</b>
2.7.2. Pregătirea rețetelor pentru obținerea glazurilor .....	6
2.7.3. Tratarea termică a probelor ceramice .....	7
<b>2.8. Metode de caracterizare chimică a materialelor .....</b>	<b>7</b>
2.8.1. Spectrometria de absorbție atomică în flacără (FAAS).....	7

2.8.2. Fluorescența de raze X (XRF) .....	7
<b>2.9. Caracterizarea structurală a pigmentilor sintetizați din nămoluri de galvanizare și a glazurilor tratate termic.....</b>	<b>8</b>
2.9.1. Difracția de raze X (XRD).....	8
2.9.2. Analiza termică simultană (TG/DSC) .....	8
2.9.3. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) .....	8
2.9.4. Microscopia optică (OM) .....	8
<b>2.10. Determinarea toxicității glazurilor tratate termic .....</b>	<b>9</b>
2.10.1. Verificarea toxicității glazurilor prin teste de levigare .....	9
2.10.2. Determinarea emisiei (migrării) de plumb și cadmiu din plăcile ceramice .....	9
<b>2.11. Concluzii parțiale.....</b>	<b>9</b>
<b>CAPITOLUL 3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EXTRAȚIA SELECTIVĂ A IONILOR METALICI DIN NĂMOLURI DE GALVANIZARE ÎN VEDEREA OBȚINERII DE PIGMENȚI.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1. Planul experimental.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2. Extracția ionilor de crom hexavalent din nămoluri de galvanizare .....</b>	<b>10</b>
3.2.1. Stabilirea parametrilor procesului de extracție .....	10
3.2.2. Solubilizarea cromului trivalent prin oxidare alcalină .....	10
3.2.3. Studiul influenței temperaturii și timpului de reacție asupra randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent în soluție.....	10
3.2.4. Studiul influenței variației cantității de agent de oxidare asupra randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent.....	11
3.2.5. Treapta a doua de extracție a ionilor de crom hexavalent din proba de nămol depozitat N2.....	13
<b>3.3. Extracția ionilor de fier trivalent .....</b>	<b>13</b>
3.3.1. Pregătirea turtelor de nămol pentru extracția ionilor de fier .....	13
3.3.2. Solubilizarea ionilor de fier din turtele de nămol în mediu acid.....	13
3.3.3. Oxidarea fierului bivalent la fier trivalent .....	13
3.3.4. Studiul influenței parametrilor de extracție asupra randamentului de extracție a ionilor de fier trivalent .....	13
<b>3.4. Concluzii parțiale.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR PIGMENȚI AI IONILOR DE CROM ȘI FIER EXTRAȘI DIN NĂMOLURI DE GALVANIZARE .....</b>	<b>15</b>
<b>4.1. Planul experimental.....</b>	<b>15</b>
<b>4.2. Sinteza și caracterizarea hidroxidului cromic [Cr(OH)<sub>3</sub>] .....</b>	<b>15</b>
4.2.1. Sinteza hidroxidului cromic .....	15
4.2.2. Influența agentului reducător asupra randamentului de recuperare a hidroxidului cromic .....	15
4.2.3. Caracterizarea chimică a hidroxidului cromic prin fluorescență de raze X (XRF).....	16
4.2.4. Caracterizarea hidroxidului cromic prin difracție de raze X (XRD).....	16
4.2.5. Caracterizarea termică a hidroxidului cromic prin analiză termică simultană (TG/DSC).....	17
4.2.6. Caracterizarea morfologică a hidroxidului cromic prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	17
<b>4.3. Sinteza și caracterizarea cromatului de plumb (PbCrO<sub>4</sub>).....</b>	<b>18</b>
4.3.1. Sinteza cromatului de plumb.....	18
4.3.2. Influența agentului de precipitare asupra randamentului de recuperare a cromatului de plumb din soluție.....	18
4.3.3. Caracterizarea chimică a cromatului de plumb prin fluorescență de raze X (XRF) .....	19
4.3.4. Caracterizarea cromatului de plumb prin difracție de raze X (XRD).....	19
4.3.5. Caracterizarea termică a cromatului de plumb prin analiză termică simultană (TG/DSC) .....	20

4.3.6. Caracterizarea morfologică a cromatului de plumb prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	20
<b>4.4. Sinteza și caracterizarea cromatului de bariu (<math>BaCrO_4</math>).....</b>	<b>21</b>
4.4.1. Sinteza cromatului de bariu.....	21
4.4.2. Influența agentului de precipitare asupra randamentului de recuperare a cromatului de bariu din soluție .....	21
4.4.3. Caracterizarea chimică a cromatului de bariu prin fluorescență de raze X (XRF).....	22
4.4.4. Caracterizarea cromatului de bariu prin difracție de raze X (XRD).....	22
4.4.5. Caracterizarea termică a cromatului de bariu prin analiză termică simultană (TG/DSC) .....	23
4.4.6. Caracterizarea morfologică a cromatului de bariu prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	23
<b>4.5. Sinteza și caracterizarea hidroxidului feric [<math>Fe(OH)_3</math>] .....</b>	<b>24</b>
4.5.1. Sinteza hidroxidului feric .....	24
4.5.2. Caracterizarea chimică a hidroxidului feric prin fluorescență de raze X (XRF) .....	24
4.5.3. Caracterizarea hidroxidului feric prin difracție de raze X (XRD).....	25
4.5.4. Caracterizarea termică a hidroxidului feric prin analiză termică simultană (TG/DSC).....	25
4.5.5. Caracterizarea morfologică a hidroxidului feric prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	26
<b>4.6. Concluzii parțiale.....</b>	<b>27</b>
<b>CAPITOLUL 5. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA GLAZURILOR COLORATE PENTRU MATERIALE CERAMICE DECORATIVE PRIN UTILIZAREA PIGMENȚILOR STUDIAȚI .....</b>	<b>29</b>
<b>5.1. Planul experimental.....</b>	<b>29</b>
<b>5.2. Pregătirea eșantioanelor de masă ceramică .....</b>	<b>29</b>
<b>5.3. Tratarea termică a masei ceramice uscate .....</b>	<b>29</b>
<b>5.4. Pregătirea glazurilor colorate cu pigmenți .....</b>	<b>29</b>
<b>5.5. Tratarea termică a glazurilor colorate .....</b>	<b>30</b>
<b>5.6. Caracterizarea structurală a glazurilor tratate termic .....</b>	<b>30</b>
5.6.1. Caracterizarea glazurilor tratate termic prin difracție de raze X (XRD).....	30
5.6.2. Caracterizarea structurală prin microscopie electronică (SEM) a materialului ceramic de bază și a glazurilor tratate termic .....	33
5.6.3. Analiza suprafețelor glazurilor tratate termic prin metoda microscopiei optice .....	35
<b>5.7. Determinarea toxicității glazurilor tratate termic .....</b>	<b>36</b>
5.7.1. Determinarea toxicității glazurilor prin teste de levigare .....	36
5.7.2. Determinarea emisiei de plumb și cadmiu din plăcile ceramice .....	38
<b>5.8. Concluzii parțiale.....</b>	<b>39</b>
<b>CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE .....</b>	<b>40</b>
<b>6.1. Concluzii generale.....</b>	<b>40</b>
<b>6.2. Contribuții originale .....</b>	<b>45</b>
<b>6.3. Perspective .....</b>	<b>47</b>
REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE.....	48
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	51

## **CUVINTE CHEIE**

Nămol galvanizare

Extracție

Crom

Fier

Pigmenți

Ceramică

Glazuri

Caracterizare structurală



## **INTRODUCERE**

Industria reprezintă o parte fundamentală a societății moderne, producția de deșeuri industriale în cantități semnificative fiind rezultatul inevitabil al activităților de dezvoltare din ultimii ani. Printre cei mai periculoși poluanți anorganici pentru mediu, metalele grele provenite din surse antropice și care se regăsesc în anumite categorii de deșeuri, joacă un rol special. Poluarea datorată metalelor grele reprezintă o problemă globală importantă încă de la începutul anilor 1970 datorită efectului lor extrem de toxic chiar și la concentrații scăzute. Unul dintre cele mai mari riscuri pentru mediu este omniprezența metalelor grele datorită toxicității, persistenței și lipsei biodegradării.

Metalele grele sunt evacuate în mediul înconjurător din mai multe activități industriale, cum ar fi acoperirea și tratarea suprafețelor metalice, industria metalurgică, industria minieră, industria textilă sau electronică. Prelucrarea suprafețelor metalice reprezintă unul dintre cele mai periculoase domenii de activitate industrială. Această activitate impune folosirea unor substanțe chimice periculoase care ulterior sunt evacuate sub formă de soluții uzate tehnologice și ape de spălare uzate cu conținut de metale grele cum ar fi: crom, fier, cupru, cadmiu, nichel, zinc precum și solvenți organici, cianuri, acizi, baze. Toate aceste ape uzate care au în compoziție metale grele, cianuri, sunt tratate în comun, rezultând un nămol cu compoziție chimică complexă, acesta fiind un amestec de hidroxizi ai următoarelor metale grele: cupru, fier, nichel, crom, cadmiu și zinc. Datorită compoziției chimice, acest tip de deșeu este încadrat în categoria deșeurilor periculoase ecotoxice, deoarece conține substanțe care prezintă riscuri imediate sau riscuri întârziate pentru mediul înconjurător. Nămolurile de galvanizare pot reprezenta o sursă importantă de materii prime secundare, în special de metale valoroase, utilizate pentru a înlocui resurse naturale [1-6].

În literatura de specialitate se specifică următoarele procedee de neutralizare și valorificare a nămolurilor de galvanizare, și anume: procedee de încorporare/inertizare a nămolului (implicit a metalelor grele periculoase) în matrici stabile și procedee de extracție a componentelor valoroase (ioni metalici) și valorificarea acestora în diverse industrii.

Pornind de la aceste considerații pot fi realizate materiale vitroase și vitroceramice utilizând deșeuri periculoase cu conținut de metale încorporate, ale căror proprietăți fizico-chimice și mecanice să le recomande ca fiind foarte stabile, astfel încât să poată fi utilizate în industria materialelor de construcții. Vitrifierea acestora ca atare sau alături de alte materii prime constituie o soluție tehnologică promițătoare deoarece la temperaturi ridicate se pot distruge poluanții organici (dioxinele și furanii se transformă în dioxid de carbon și apă), matricea vitroasă încorporând în structura sa metalele grele.

Cercetările din ultimii ani privind inertizarea deșeurilor periculoase sau toxice prin vitrifiere s-au axat în special pe obținerea unor produse utile cum ar fi: glazuri pentru materiale ceramice decorative, fibre de sticlă, sticlă celulară, sticlă decorativă, plăci pentru pavaje, pardoseli, agregate pentru drumuri etc.

Teza de doctorat intitulată "**Contribuții privind valorificarea în industria materialelor ceramice pentru glazuri a ionilor metalici extrași din nămoluri rezultate din procese de realizare a acoperirilor metalice**" abordează o problemă actuală privind reducerea impactului negativ al nămolurilor cu compoziție chimică complexă (în special metale grele), rezultate din epurarea apelor uzate provenite din procesele de tratare și acoperire a suprafețelor metalice prin extracția ionilor metalici și utilizarea lor sub formă de compuși ai metalelor grele la fabricarea glazurilor ceramice.

Obiectivul principal al cercetărilor a fost obținerea unor compuși utili, prin procedee de extracție selectivă specifice fiecărui compus, care pot fi reintroduși în circuitul economic sub formă de hidroxizi sau săruri metalice în matrici vitroase stabile de tipul glazurilor ceramice, realizându-se astfel și denocvizarea nămolurilor periculoase.

Obiectivele specifice au avut drept scop sinteza și caracterizarea unor pigmenți pe baza de ioni metalici extrași selectiv din nămoluri de galvanizare și obținerea, caracterizarea unor glazuri pentru materiale ceramice decorative, colorate cu pigmenții studiați.

Cercetările experimentale efectuate în vederea realizării obiectivelor tezei s-au realizat în cadrul laboratoarelor Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului București (INCDPM) și în cadrul laboratoarelor Centrului de Cercetări și Expertizări Eco-Metalurgice (ECOMET), Universitatea Politehnică București și la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Teza de doctorat este structurată în **6 capitole** distincte după cum urmează:

**Capitolul 1** intitulat "**Stadiul actual al cunoașterii privind extracția de ioni metalici din nămoluri provenite din fluxul de realizare a acoperirilor metalice și valorificarea acestora în industria materialelor ceramice pentru glazuri**" prezintă stadiul actual al cunoașterii privind valorificarea ionilor metalici extrași din nămoluri de galvanizare în industria materialelor ceramice pentru glazuri. Sunt prezentate deșeurile lichide și solide rezultate din procesele de realizare a acoperirilor metalice precum și stadiul actual privind extracția și valorificarea în diverse industrii a ionilor metalici extrași din nămoluri de galvanizare. Sunt prezentate, de asemenea, noțiuni privind ceramica decorativă, obținerea și caracterizarea glazurilor precum și toxicitatea metalelor grele și a compușilor acestora.

**Capitolul 2** intitulat "**Materiale, metode și proceduri experimentale**" constituie o introducere în secțiunea de cercetare experimentală a lucrării de doctorat. Capitolul sintetizează toate elementele referitoare la condițiile de desfășurare a studiilor experimentale: sunt prezentate materiile prime utilizate pentru obținerea materialelor ceramice, caracterizarea lor chimică și structurală, reactivi utilizați, precum și metode de analiză, proceduri experimentale și mijloacele de investigare utilizate pentru caracterizarea fizică, chimică, termică și structurală a materialelor obținute.

În **Capitolul 3** intitulat "**Cercetări experimentale privind extracția selectivă a ionilor metalici din nămoluri de galvanizare în vederea obținerii de pigmenți**" sunt prezentate cercetările experimentale privind procedeele de extracție selectivă a ionilor metalici de tip crom și fier din nămoluri de galvanizare precum și stabilirea parametrilor tehnologici optimi de extracție (temperatura de reacție, timpul de reacție, exces de reactiv față de consumul stoichiometric). S-a urmărit obținerea unor randamente de extracție a metalelor cât mai ridicate. Rezultatele cercetărilor au scos în evidență randamente de extracție a metalelor cuprinse între 84,2% - 93,19% pentru crom și 95,20% - 98,5% pentru fier.

**Capitolul 4** intitulat **"Cercetări experimentale privind sinteza și caracterizarea unor pigmenți ai ionilor de crom și fier extrași din nămoluri de galvanizare"**, conține cercetările experimentale privind sinteza pigmentilor pe bază de ioni metalici extrași din nămoluri de galvanizare. Pigmenții obținuți în cadrul experimentărilor sunt hidroxizi/săruri ai metalelor grele, de tipul crom trivalent, crom hexavalent și fier trivalent și anume: hidroxid cromic - pigment verde de crom  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ , cromat de plumb - pigment galben de crom ( $\text{PbCrO}_4$ ), cromat de bariu - pigment galben de crom ( $\text{BaCrO}_4$ ) și hidroxid feric - pigment roșu-brun de fier  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ . Pentru determinarea compoziției chimice oxidice a pigmentilor sintetizați din nămolurile de galvanizare a fost utilizată metoda spectrometriei de fluorescență de raze X (XRF). Analiza structurală a pigmentilor și puritatea lor au fost determinate prin analize de difracție de raze X (XRD). Stabilitatea pigmentilor la temperaturi înalte a fost studiată prin analiza termică simultană TG/DSC. Deoarece varietatea compozițională a pigmentilor anorganici sintetizați precum și procedeul diferit de extracție a acestora din nămoluri au condus la morfologii și microstructuri cu particularități diferite, caracterizarea pigmentilor înainte și după tratarea lor termică a fost realizată prin metoda microscopiei electronice de baleiaj (SEM).

În **Capitolul 5 "Rezultate experimentale privind obținerea și caracterizarea glazurilor colorate pentru materiale ceramice decorative prin utilizarea pigmentilor studiați"** sunt prezentate cercetările experimentale privind obținerea glazurilor colorate cu pigmenții studiați pentru materiale ceramice decorative. Au fost utilizate cantități variate de pigmenți care au fost introduși în compoziția unor glazuri diferite (opacă și transparentă). Caracterizarea structurală a glazurilor tratate termic a fost realizată utilizând diferite metode precum: difracția de raze X (XRD) și microscopia electronică de baleiaj (SEM). Aspectul suprafețelor probelor după tratarea termică a fost analizat prin metoda microscopiei optice (OM). În acest capitol se abordează, de asemenea, problematica toxicității glazurilor aflate în stare solidă, astfel că acestea au fost supuse unor teste de stabilitate în diferite condiții. Au fost realizate teste de levigare pentru verificarea toxicității glazurilor și teste pentru determinarea emisiei de plumb și cadmiu a probelor ceramice glazurate. Rezultatele obținute au indicat o bună stabilitate a probelor ceramice glazurate analizate și au scos în evidență faptul că metalele au fost fixate în structura vitroasă a glazurii ceramice solidificate cu randamente de fixare de peste 99%.

**Capitolul 6**, intitulat **"Concluzii generale, contribuții originale și perspective"** prezintă concluziile generale rezultate în urma cercetărilor efectuate și se evidențiază contribuțiile originale la soluționarea și dezvoltarea temei de cercetare a tezei de doctorat, precum și perspectivele și direcțiile noi de cercetare.

Diseminarea rezultatelor obținute a fost realizată prin participarea la diferite manifestări științifice, în special conferințe naționale și internaționale organizate în domeniul tematicii studiate. Autorul a publicat o parte din rezultatele experimentale în reviste de specialitate indexate în baze de date internaționale (BDI), volume ISI Proceedings și în reviste indexate WoS (Web of Science).



## CAPITOLUL 1.

# STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND EXTRAȚIA DE IONI METALICI DIN NĂMOLURI PROVENITE DIN FLUXUL DE REALIZARE A ACOPERIRILOR METALICE ȘI VALORIFICAREA ACESTORA ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR CERAMICE PENTRU GLAZURI

### 1.1. Deșeuri ce pot rezulta pe fluxul realizării unor acoperiri metalice

Procesele de tratare a suprafețelor metalice conduc la generarea a două tipuri principale de deșeuri periculoase:

- *deșeuri lichide*: provenite de la băile de decapare, degresare, tratare și spălare și soluții tehnologice epuizate;
- *deșeuri solide*: nămolul rezultat de la tratarea deșeurilor lichide, diverse deșeuri solide provenite de la pre-tratarea suprafețelor, nămol anodic, etc.

### 1.3. Formarea nămolului cu conținut de metale grele în urma epurării apelor uzate bazată pe procese fizico-chimice

Dintre procesele de tratare a apelor uzate rezultate din activitatea de acoperiri metalice utilizate în prezent, precipitarea chimică necesită o cantitate mare de substanțe chimice pentru a reduce metalele la un nivel acceptabil pentru evacuare. Unul din dezavantajele procedurii este generarea unor cantități mari de nămol ecotoxic, cu compoziție chimică complexă (amestec de apă, săruri solubile, aditivi de proces și în special specii metalice) care necesită tratamente de neutralizare/denocivizare în vederea eliminării prin depozitare.

### 1.5. Studii privind metodele de extracție a metalelor grele din nămoluri de galvanizare

#### 1.5.2. Metode hidrometalurgice de extracție a metalelor grele din nămoluri de galvanizare

Metodele hidrometalurgice utilizate pentru extracția metalelor grele se bazează pe leșiere (solubilizarea ionilor metalici) în soluții acide sau alcaline, urmată de separarea selectivă a metalelor din aceste soluții prin metode de extracție cu solvent, prin metode electrochimice, precum și prin procedee de precipitare corespunzătoare. Una din cele mai studiate tehnici de recuperare a metalelor grele (crom, cupru, fier, zinc etc) din nămolurile de galvanizare este tehnica de recuperare prin solubilizare acidă cu acid sulfuric [143,144] sau acid clorhidric și precipitare, obținându-se randamente bune de recuperare, sau prin solubilizare în mediu acido-amoniacal și combinat, mediu alcalin și mediu acid [145,146].

## **1.6. Valorificarea compușilor metalici recuperați din nămoluri de galvanizare ca pigmenți în industria ceramică pentru glazuri**

### **1.6.3. Etapele fabricării produselor ceramice**

Procesul fabricării unui produs ceramic include, în general, următoarele etape: pregătirea materiilor prime (uscate sau umede), modelarea, uscarea, șlefuirea, decorarea, glazurarea și arderea. Arderea produselor ceramice tradiționale se poate realiza fie într-o singură etapă (monoardere) sau în mai multe etape (ardere dublă, triplă).

### **1.6.4. Comportamentul masei ceramice la încălzirea progresivă**

În procesul de ardere a masei ceramice, materialul suferă atât transformări exoterme cât și endoterme. Acestea trebuie să aibă loc treptat și într-un mod controlat pentru a evita apariția unor defecte permanente în produsul final. În urma arderii, intervin în masa ceramică transformări fizice, chimice și mineralogice, care sunt ireversibile și care conferă acestora o rezistență mărită [165].

### **1.6.6. Factorii care influențează acțiunea pigmenților de crom și fier în glazurile ceramice**

Pentru utilizarea compușilor metalici de tip crom și fier ca și pigmenți la colorarea glazurilor ceramice este foarte important ca aceștia să fie compatibili cu glazura și, implicit, cu temperatura de ardere. Culoarea și calitatea glazurii solidificate depinde de mai mulți factori: compoziția glazurii, proporția oxidului în masa glazurii, acțiunea pigmenților, temperatura de ardere, atmosfera de ardere a cuptorului, culoarea probei din materialul ceramic brut, modul de aplicare a stratului de glazură, tipul de structură a glazurii (cristalină sau amorfă).

### **1.6.7. Stadiul actual privind sinteza de pigmenți din nămoluri de galvanizare și valorificarea lor în industria ceramică pentru glazuri**

În ultimii ani, au fost descrise în literatura de specialitate o serie de metode pentru obținerea de pigmenți din nămoluri cu conținut ridicat de ioni metalici, cum ar fi: pigmenți roz și verzi sintetizați din nămol de galvanizare cu conținut ridicat de crom [169]; pigmenți negri pentru ceramică pe bază de crom-fier-nichel-spinel negru  $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ , prin utilizarea nămolului de galvanizare ca sursă de nichel și crom și nămolurilor de epurare de la producția de sârmă ca sursă de fier [170]; pigment roșu din nămol rezultat de la neutralizarea soluțiilor acide uzate de la decapare [171]; pigmenți roșu, verde, roz testați în glazură ceramică, sintetizați din două nămoluri rezultate de la diverse procese de acoperiri metalice și care au avut conținut ridicat de aluminiu și crom [167]; pigmenți roșu-marou și negru obținuți din nămoluri cu conținut ridicat de crom și fier rezultate de la tratarea apelor uzate de la acoperiri metalice prin electrocoagulare și testați în ceramică transparentă [172]; pigmenți ceramici gri-negri sintetizați din nămol rezultat din activități de acoperiri metalice cu Cr/Ni/Cu [173], pigmenți

galbeni și maro obținuți din praf metalurgic și testați în glazuri și angobe [174]. Cele mai recente cercetări în domeniu s-au concentrat pe sinteza de pigmenți ceramici din nămoluri rezultate de la epurarea apelor uzate din tăbăcării [175-177].

## **1.7. Toxicitatea cromului și fierului și a pigmenților anorganici pe bază de crom și fier**

### **1.7.6. Toxicitatea glazurilor cu pigmenți de crom și fier sintetizați din nămoluri de galvanizare**

În conformitate cu informațiile existente în literatura de specialitate, aproape toate produsele ceramice, în special cele decorate cu glazură colorată cu pigmenți rezultați din compușii extrași din nămoluri de galvanizare sau din alte deșeuri similare, conțin metale grele în concentrații variate care pot reprezenta un pericol pentru sănătatea umană și pentru mediul înconjurător [207]. Acest lucru se datorează atât compoziției glazurilor cât și pigmenților utilizați.

Materialele și obiectele ceramice, în special cele care pot avea contact cu produsele alimentare intră sub incidența unei legislații specifice la nivelul Uniunii Europene (Directiva Consiliului 84/500/CEE modificată de Directiva 2005/31/EC) care impune limite specifice privind potențialele emisii de substanțe periculoase. Pentru ceramică, există limite pentru plumb (Pb) și cadmiu (Cd) [207, 209].

## **1.8. Concluzii parțiale**

Nămolurile galvanice conțin, în diverse concentrații, o varietate de elemente potențial valoroase și cu importanță comercială, cum ar fi cromul, nichelul, cobaltul, cuprul, zincul, cadmiul, dar și elemente impure fără valoare comercială, dar care trebuie să fie eliminate deoarece acestea ar contamina produsele valoroase recuperate, cum ar fi fierul și calciul.

În literatura de specialitate sunt raportate numeroase studii privind neutralizarea și valorificarea nămolurilor prin încorporarea/inertizarea acestora în matrici stabile, precum și studii privind diverse tehnologii de extracție a metalelor din compoziția lor, bazate pe metode hidrometalurgice, pirometalurgice sau cele două metode combinate și valorificarea ionilor metalici în diverse industrii.

Oxizii metalici recuperați din nămolul de galvanizare pot fi utilizați ca pigmenți pentru colorarea glazurilor ceramice, în literatura de specialitate fiind descrise studii privind atât obținerea de pigmenți din deșeuri industriale periculoase cât și studii privind utilizarea acestor pigmenți în industria ceramică.

## CAPITOLUL 2. MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

### 2.1. Generalități

În cadrul Capitolului 2 sunt prezentate materialele utilizate (nămoluri de galvanizare, reactivi chimici, pigmenți, glazuri), modul de pregătire a acestora în vederea realizării experimentărilor, precum și caracterizarea fizico-chimică și structurală a lor. De asemenea, sunt prezentate metodele și procedurile de investigare a materiilor prime utilizate și a materialelor obținute, aparatura de laborator și alte echipamente necesare realizării cercetărilor experimentale.

### 2.2. Materiale și echipamente utilizate pentru extracția ionilor metalici

#### 2.2.1. Nămoluri de galvanizare

Pentru realizarea studiilor experimentale au fost utilizate două tipuri de nămoluri rezultate de la epurarea apelor uzate provenite din diverse procese de prelucrare chimică și electrochimică a suprafețelor metalice, prezentate în Figura 2.1 a,b.

- *Nămol proaspăt (cod probă: N1)*, colectat de la epurarea, prin procedeul de tip Lancy, a apelor uzate (ape de spălare și soluții tehnologice uzate) rezultate de la o instalație pentru tratarea suprafețelor metalice prin folosirea procedeelor electrolitice pentru protecția anticorozivă a metalelor, din România.
- *Nămol depozitat (cod probă: N2)*: a fost prelevat dintr-un decantor al unei stații de epurare dezafectate din țară și provine din tratarea fizico-chimică a apelor uzate (ape de spălare și soluții tehnologice uzate) rezultate din diverse procese de acoperire a suprafețelor metalice (zincare, cuprare, cadmiere etc), aparținând unui atelier de galvanizare dezafectat. Nămolul a fost depozitat peste 20 ani în decantor.

#### 2.2.2. Reactivi chimici utilizați pentru extracția ionilor metalici

În vederea realizării experimentărilor pentru extracția ionilor metalici din nămolurile de galvanizare au fost utilizați reactivi de puritate analitică, având rol de agenți de neutralizare, oxidare sau solubilizare.

#### 2.2.3. Descrierea instalației experimentale pentru extracția ionilor metalici

Pentru realizarea solubilizării și extracției ionilor de crom și fier, a fost concepută o instalație experimentală compusă din următoarele elemente:



- baie de apă, Model GFL, termoreglabilă, dotată cu regulator de temperatură gradat și sensor pentru fiecare bazin, plasată în nișă chimică cu exhaustare
- pahare Berzelius cu capacitatea de 1000 de mL pentru probe
- agitatoare situate pe stative cu clemă de prindere
- termometre pentru controlul temperaturii în vederea stabilirii parametrilor optimi pentru extracție

### **2.3. Pregătirea nămolurilor pentru extracția ionilor metalici**

#### **2.3.1. Uscarea probelor de nămol**

În vederea înlăturării umidității nămolurilor și pentru a obține materiale concentrate, prima operație pentru pregătirea nămolurilor în vederea extracției ionilor metalici a constat în uscarea celor două probe N1 și N2, în etuvă Binder la 105 °C până la masă constantă, circa 6 ore.

#### **2.3.2. Măcinarea și sitarea probelor de nămoluri**

Măcinarea probelor de nămoluri a fost efectuată într-o moară cu bile de tip Planetary Mill PULVERISETTE 5. În urma măcinării au fost obținute pudre care au avut particule cu diametre medii de circa 20 μm. Sitarea probelor s-a realizat manual, la dimensiunea de 20 μm cu sită analitică standardizată de oțel inox, cu diamentru de 150 mm și înălțime de 50 mm.

### **2.4. Proceduri experimentale de extracție a ionilor metalici din nămoluri de galvanizare**

#### **2.4.1. Extracția ionilor de crom**

Extracția ionilor de crom s-a efectuat din probele de nămoluri deshidratate, uscate, măcinate și rehidratate într-un raport S/L=1/1, prin metoda de solubilizare a ionilor de crom trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) cu hipoclorit de sodiu ( $\text{NaOCl}$  12%) în mediu puternic alcalin, la un pH=12,0-12,5 asigurat prin adaos de hidroxid de sodiu sub formă de soluție cu concentrație procentuală 20% ( $\text{NaOH}$  20%), obținându-se o soluție de cromat de sodiu conținând crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) și o turtă de nămol umedă, prelucrată ulterior în vederea extracției ionilor de fier.

#### **2.4.2. Extracția ionilor de fier**

Extracția ionilor de fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) s-a realizat din turta ramasă după recuperarea cromului hexavalent, prin solubilizarea acestora cu acid sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%), la pH=1,0-1,5, urmată de oxidarea cu apă oxigenată ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) a fierului bivalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ) la fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) și precipitarea acestuia cu hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$  20%), în vederea obținerii pigmentului de fier [15,17].

## 2.5. Procedura experimentală de sinteză a pigmentilor anorganici pe bază de crom și fier

### 2.5.1 Metoda de sinteză a pigmentilor anorganici

Pentru sinteza de pigmenți pe baza de ioni de crom și fier extrași din nămoluri de galvanizare, s-a utilizat o metodă convențională și anume precipitarea, obținându-se compuși de tipul hidroxizilor și sărurilor metalice.

## 2.6. Materiale utilizate în vederea realizării glazurilor ceramice colorate

### 2.6.1. Masa ceramică

Pentru realizarea cercetărilor a fost utilizată o masă ceramică fină cu următoarele caracteristici prestabilite de către producător, prezentate în Tabelul 2.1.

**Tabel 2.1.** Caracteristici principale ale masei ceramice (Sursă: Interceram)

Caracteristici	Valoare
Conținut de șamotă	25%
Granulometrie șamotă	< 0,5 mm
Temperatură de ardere	1000–1240 °C

### 2.6.2. Glazuri

Glazurile utilizate în cadrul experimentărilor au fost sticle ușor fuzibile, depuse în straturi subțiri pe suprafața produselor ceramice. În cadrul experimentărilor au fost utilizate două tipuri de materiale sub formă de pudră: glazură opacă și glazură transparentă.

### 2.6.3. Pigmenți sintetizați din nămolurile de galvanizare

Pigmenții sintetizați din nămolurile de galvanizare și utilizați la realizarea glazurilor ceramice colorate sunt: hidroxidul cromatic, denumit și pigment verde de crom  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ ; cromatul de plumb, denumit și pigment galben de crom ( $\text{PbCrO}_4$ ); cromatul de bariu, pigment galben de crom ( $\text{BaCrO}_4$ ) și hidroxidul feric, denumit și pigment roșu-brun de fier  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ . Sinteza și caracterizarea lor sunt prezentate în cadrul Capitolului 4.

## 2.7. Pregătirea materialelor ceramice

### 2.7.2. Pregătirea rețetelor pentru obținerea glazurilor

Cercetările au vizat utilizarea unor cantități variabile de pigmenți uscați și mojarăți care au fost introduși în compoziții vitrificabile de glazuri pentru obținerea glazurilor colorate. Au fost

utilizate două tipuri de glazuri: glazură albă (opacă) și transparentă. Pentru obținerea eșantioanelor ceramice colorate, au fost introduse în masa de glazură transparentă și în cea opacă cantități de 3%, 5%, respectiv 10 % din fiecare pigment.

### 2.7.3. *Tratarea termică a probelor ceramice*

Materialele ceramice glazurate au fost obținute prin ardere în două etape succesive (ardere dublă): arderea eșantioanelor de ceramică crudă și obținerea biscuiților ceramici, urmată de arderea biscuiților ceramici cu glazura aplicată. În timpul ambelor procese de ardere a ceramicii realizate în cadrul cercetărilor experimentale, cuptorul a urmat un program de creștere treptată a temperaturii în primele ore, menținând-o apoi un anumit timp la temperatura maximă, răcirea efectuându-se lent, în cuptor timp de 15-17 ore.

## 2.8. Metode de caracterizare chimică a materialelor

### 2.8.1. *Spectrometria de absorbție atomică în flacără (FAAS)*

Pentru determinarea metalelor grele din probele de nămoluri s-a utilizat Spectrometrul de absorbție atomică tip GBS AVANTA PM cu flacără aer-acetilenă din cadrul Departamentului "Gestiunea Deșeurilor" al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului – București. Analizele efectuate au evidențiat următoarea compoziție chimică a probelor de nămoluri, exprimată în procente (%) față de substanța uscată (SU), prezentată în Tabelul 2.3.

**Tabel 2.3.** *Compoziția chimică a nămolului N1 (proaspăt) și a nămolului N2 (depozitat)*

PROBĂ	Compoziția chimică a nămolului raportată la substanța uscată (SU) (%)								
	Cr	Fe	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	Mn	Ca, Mg, Na
N1	0,27	9,10	18,10	0,05	0,009	0,004	SLD*	SLD*	SLD*
N2	8,00	21,3	2,44	0,22	0,93	0,71	0,13	0,24	SLD*

\*sub limita de detecție

### 2.8.2. *Fluorescența de raze X (XRF)*

Analiza calitativă a compoziției oxidice a materialelor menționate mai sus prin tehnica XRF s-a realizat cu ajutorul analizorului X-Ray Fluorescence Supermini din cadrul Laboratorului din Departamentul "Impactul Mediului Construit și Nanomateriale" al Institutului de Cercetare-Dezvoltare pentru protecția Mediului București.

## **2.9. Caracterizarea structurală a pigmentilor sintetizați din nămoluri de galvanizare și a glazurilor tratate termic**

### **2.9.1. Difracția de raze X (XRD)**

Caracterizarea structurală a pigmentilor sintetizați din nămoluri de galvanizare s-a efectuat utilizând un difractometru Bruker D8 ADVANCE, în configurație  $\theta-2\theta$ , cu radiație de Cu K $\alpha$ 1 cu lungimea de undă  $\lambda = 0.154060$  Å. Echipamentul se află în Laboratorul din cadrul Departamentului "Impactul Mediului Construit și Nanomateriale" al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului București (INCDPM). Identificarea fazelor s-a realizat prin intermediul pachetului de programe Match!® (Crystal Impact GbR, Bonn, Germania), susținută de date din baza de date PDF-2 (ICDD-International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA). Caracterizarea structurală a glazurilor tratate termic s-a realizat cu un difractometru de raze X'Pert PRO MPD X, PANalytical, echipament ce se află în laboratorul din cadrul Centrului de Cercetări și Expertizări Eco-Metalurgice (ECOMET UPB).

### **2.9.2. Analiza termică simultană (TG/DSC)**

Comportarea la încălzire a probelor (analiza termică simultană) s-a studiat utilizând un aparat Netzsch STA 449 F5A, echipament care se află în Laboratorul din cadrul Departamentului "Impactul Mediului Construit și Nanomateriale" al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului București (INCDPM). Curbele TG și DSC au fost înregistrate în atmosferă de azot, utilizând creuzete de alumină. Domeniul de temperatură investigat a fost 25-850 °C, viteza de încălzire fiind de 20 °C/minut.

### **2.9.3. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)**

În cadrul tezei de doctorat, caracterizarea pigmentilor înainte și după tratarea termică s-a efectuat prin analize de microscopie electronică de baleiaj (SEM). Pentru realizarea analizelor s-a utilizat microscopul electronic de baleiaj model HITACHI SU-70 FE-SE din Laboratorul din cadrul Departamentului "Impactul Mediului Construit și Nanomateriale" al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului București (INCDPM)

### **2.9.4. Microscopia optică (OM)**

Analiza defectelor și imperfecțiunilor provenite în urma procesului de tratare termică a glazurilor cu conținut de pigmenti sintetizați din nămolurile de galvanizare a fost realizată prin utilizarea unui microscop Olympus BX 51M. Echipamentul se află în dotarea Centrului de Cercetări și Expertizări Eco-metalurgice (ECOMET UPB). Echipamentul utilizat este echipat cu posibilitate de investigații în câmp luminos sau intunecat și un domeniu de mărire de 50x până la 1000x.

## **2.10. Determinarea toxicității glazurilor tratate termic**

### **2.10.1. Verificarea toxicității glazurilor prin teste de levigare**

Verificarea toxicității produselor elaborate, s-a efectuat după metodologia utilizată pentru determinarea gradului de pericolozitate al deșeurilor, deoarece sunt prevăzute limitele pentru metalele grele utilizate ca pigmenți pentru materiale inerte. Metoda folosită pentru determinarea levigării, așa cum se recomandă în Ordinul nr. 95/2005, a fost preluată din SR EN 12457/1-4: Levigare - Test de conformare pentru levigarea deșeurilor granulare și nămolurilor.

### **2.10.2. Determinarea emisiei (migrării) de plumb și cadmiu din plăcile ceramice**

Determinarea cantităților de plumb și de cadmiu care pot migra din materialele ceramice glazurate a fost realizată conform standardului internațional SR ISO 10545-15: Plăci și dale ceramice, Partea 15: Determinarea emisiei de plumb și de cadmiu a plăcilor și dalelor ceramice. Extragerea plumbului și a cadmiului de pe suprafața articolelor de ceramică s-a realizat prin expunerea eșantioanelor glazurate la acțiunea acidului acetic, soluție cu concentrație procentuală de 4 %, preparată în laborator prin amestecul a 40 mL acid acetic glacial cu 960 mL apă distilată, obținând astfel 1 L de soluție.

## **2.11. Concluzii parțiale**

Materiile prime utilizate pentru extracția ionilor metalici au fost două tipuri de nămoluri galvanice, cu compoziție diferită în funcție de proveniența lor: nămol proaspăt cod N1 colectat de la epurarea apelor uzate provenite de la o instalație de acoperire a suprafețelor metalice, prin procedeul de tip Lancy și nămol depozitat cod N2, prelevat dintr-un decantor al unei stații de epurare dezafectate.

Caracterizarea chimică a materialelor s-a realizat prin metoda spectrometriei de absorbție atomică în flacără (FAAS) pentru determinarea compoziției chimice a probelor de nămoluri și ulterior a conținutului de metale grele din soluțiile obținute în urma procedurii de solubilizare a ionilor metalici și metoda fluorescenței de raze X (XRF) pentru determinarea compoziției chimice elementale a materiilor prime: nămoluri, masă ceramică, glazuri dar și a pigmentilor ceramici sintetizați. Caracterizarea structurală a pigmentilor s-a realizat prin difracție de raze X (XRD), stabilitatea pigmentilor la temperaturi ridicate a fost determinată prin analize termice simultane (TG/DSC) și caracterizarea morfologică a acestora a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Caracterizarea structurală a glazurilor tratate termic a fost realizată utilizând diferite metode precum: difracția de raze X (XRD) și microscopia electronică de baleiaj (SEM). Aspectul suprafețelor probelor după tratarea termică a fost analizat prin metoda microscopiei optice (OM).

Testele de laborator pentru determinarea toxicității glazurilor solidificate au constatat în: verificarea toxicității probelor ceramice glazurate prin teste de levigare și determinarea emisiei de plumb și cadmiu a probelor ceramice glazurate, toate testele fiind realizate în conformitate cu standardele internaționale SR ISO specifice.

## CAPITOLUL 3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EXTRAȚIA SELECTIVĂ A IONILOR METALICI DIN NĂMOLURI DE GALVANIZARE ÎN VEDEREA OBȚINERII DE PIGMENTI

### 3.1. Planul experimental

În cadrul cercetărilor au fost efectuate experimentări pentru stabilirea randamentelor optime de extracție a ionilor de crom ( $\text{Cr}^{6+}$ ) și fier ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din nămolurile de galvanizare N1 (nămol proaspăt) și N2 (nămol depozitat). Nămolurile utilizate au avut o compoziție chimică complexă și un conținut preponderent de crom, fier și zinc. În compoziția nămolului N2 prelevat din decantorul unei stații de epurare dezafectate s-a observat prezența cianurilor în procent de 0,5%.

### 3.2. Extracția ionilor de crom hexavalent din nămoluri de galvanizare

#### 3.2.1. Stabilirea parametrilor procesului de extracție

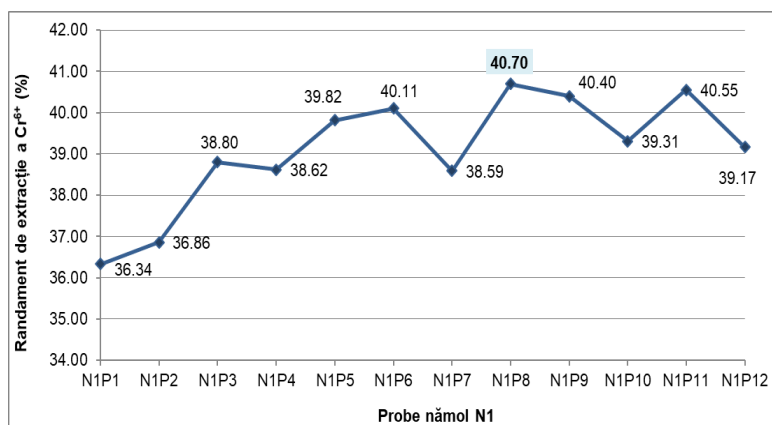
Analizele efectuate pentru determinarea compoziției chimice a nămolurilor au scos în evidență prezența cianurilor, în proporție de 0,5%, în compoziția nămolului N2, drept urmare cercetările experimentale pentru extracția ionilor metalici au fost orientate spre utilizarea unui procedeu hidrometalurgic de extracție a acestora, în mediu puternic alcalin, evitându-se astfel eliberarea ionului cian ( $\text{CN}^-$ ) și formarea de acidul cianhidric ( $\text{HCN}$ ) gazos.

#### 3.2.2. Solubilizarea cromului trivalent prin oxidare alcalină

Solubilizarea cromului a fost realizată prin oxidarea acestuia de la crom trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) la crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ), adăugându-se în nămolul hidratat cu apă bidistilată ca agent de oxidare – hipoclorit de sodiu ( $\text{NaOCl}$  12%) și ca agent de neutralizare – hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$  20%), în vederea asigurării mediului puternic alcalin ( $\text{pH}=12,0-12,5$ ). În urma filtrării umede a rezultat o soluție cu cromat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), cu conținut de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) care, ulterior, a fost supusă procedurii de sinteză a pigmenților pe bază de crom.

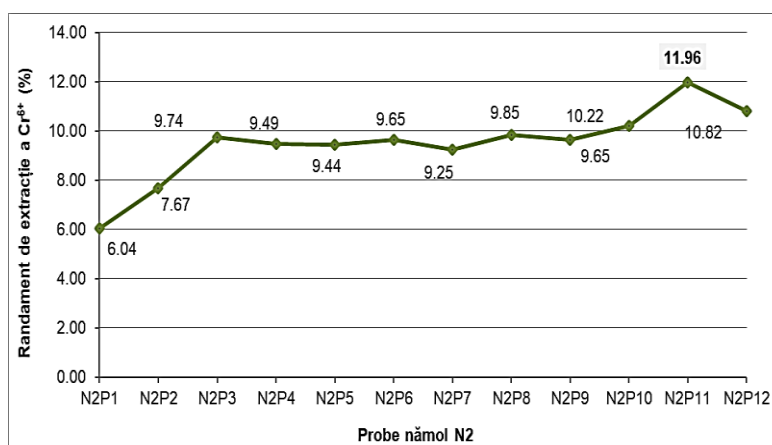
#### 3.2.3. Studiul influenței temperaturii și timpului de reacție asupra randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent în soluție

În prima fază de extracție au fost variați doar doi parametri și anume: *temperatura de reacție* și *timpul de reacție*. Variația randamentului de extracție  $\text{Cr}^{6+}$  din nămolul proaspăt N1 în faza de solubilizare prin oxidare alcalină, este prezentată în Tabelul 3.3 și în Figura 3.3 [17].



**Figura 3.3.** Randamentul de extracție a ionilor de crom hexavalent în prima fază de solubilizare, pentru probele de nămol proaspăt N1 (parametri variați - temperatură și timp de reacție)

Variația randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent (Cr<sup>6+</sup>) din nămolul N2 în faza de solubilizare prin oxidare alcalină este prezentată în Tabelul 3.4 și în Figura 3.4 [17].



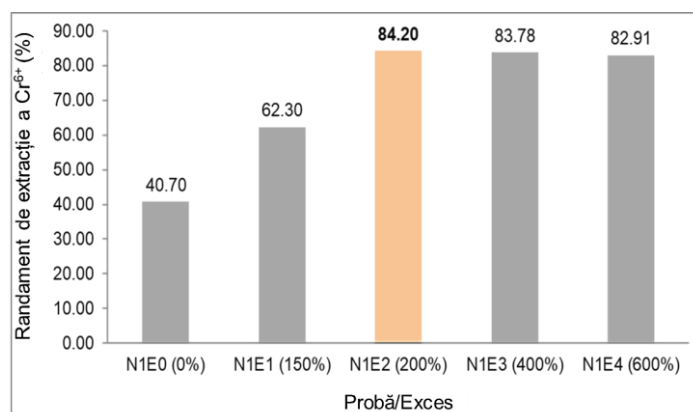
**Figura 3.4.** Randamentul de extracție a ionilor de crom hexavalent în prima fază de solubilizare, pentru probele de nămol depozitat N2 (parametri variați - temperatură și timp de reacție)

Analizând rezultatele prezentate anterior se observă ca randamentul cel mai mare de extracție a ionilor de crom hexavalent (Cr<sup>6+</sup>), a fost de 40,70% pentru N1 – obținut la un consum stoichiometric de reactivi, temperatura de reacție 80 °C, timp de reacție 30 de minute și 11,96% pentru N2 – obținut la un consum stoichiometric de reactivi, temperatura de reacție 90 °C, timp de reacție 30 de minute.

### 3.2.4. Studiul influenței variației cantității de agent de oxidare asupra randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent

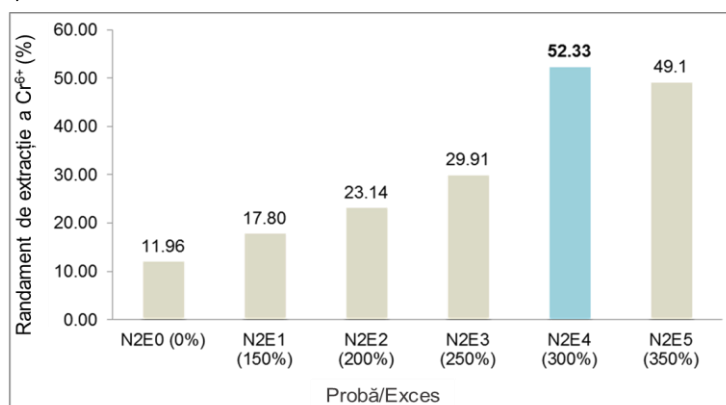
Deoarece alți componenți ai nămolului analizat și o parte din fierul bivalent (Fe<sup>2+</sup>) existent în nămol oxidează la fier hexavalent (Fe<sup>6+</sup>) și pentru ca reacția de oxidare a cromului

trivalent să fie completă, experimentările au continuat cu variația cantității de agent de oxidare, hipocloritul de sodiu (NaOCl 12%). Se menționează că parametrii stabiliți anterior ca fiind optimi (temperatura de reacție și timp de reacție) au fost păstrați. Rezultatele obținute privind randamentul de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) din probele de nămol sunt prezentate în Tabelul 3.6 și Figura 3.9 pentru nămolul N1, respectiv Tabelul 3.7 și Figura 3.10 pentru nămolul N2.



**Figura 3.9.** Variația randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent în funcție de excesul de agent de oxidare din nămolul N1

Din analiza rezultatelor se observă ca randamentul de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) crește odată cu creșterea cantității de agent de oxidare adăugată, cea mai mare valoare fiind fost obținută la un exces de hipoclorit de sodiu (NaOCl 12%) de 200% ( $\eta_{\text{Cr}}(\text{N1}) = 84,20\%$ ).



**Figura 3.10.** Variația randamentului de extracție a ionilor de crom hexavalent în funcție de excesul de agent de oxidare din nămolul N2

Din analiza rezultatelor se observă că randamentul de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) din nămolul N2 crește odată cu creșterea cantității de agent de oxidare, cea mai mare valoare fiind obținută la un exces de reactiv NaOCl 12% de 300% ( $\eta_{\text{Cr}}(\text{N2}) = 52,33\%$ ).



### **3.2.5. Treapta a doua de extracție a ionilor de crom hexavalent din proba de nămol depozitat N2**

Destabilizarea nămolului în prima treaptă de extracție a permis ca, în a doua treaptă de extracție, randamentul să crească. Randamentul total de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) din nămolul N2, în cele două trepte de extracție, a fost de 93.19%.

## **3.3. Extracția ionilor de fier trivalent**

### **3.3.1. Pregătirea turtelor de nămol pentru extracția ionilor de fier**

Fierul se regăsește sub formă de compuși de fier bivalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ), fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) și fier hexavalent ( $\text{Fe}^{6+}$ ) în turtele de nămol rămase după extracția ionilor de crom hexavalent.

### **3.3.2. Solubilizarea ionilor de fier din turtele de nămol în mediu acid**

Solubilizarea ionilor de fier din turtele de nămol a fost realizată cu adaos de acid sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%), pentru a asigura un  $\text{pH}=1,0-1,5$ , temperaturi de reacție și timpuri de reacție care au variat și cu agitare continuă pe toată perioada reacției [232].

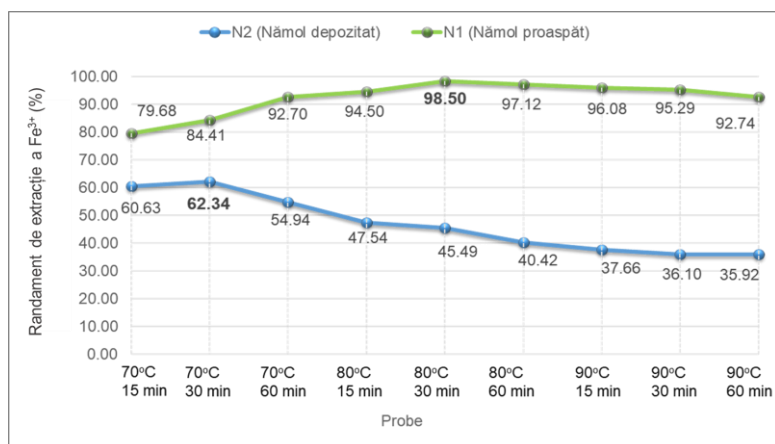
### **3.3.3. Oxidarea fierului bivalent la fier trivalent**

Pentru recuperarea ionilor de fier din soluție sub formă de hidroxid a fost necesară oxidarea fierului bivalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ) la fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ). În prima fază a recuperării ionilor de crom, o parte din fierul bivalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a fost oxidat la fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) cu hipoclorit de sodiu ( $\text{NaOCl}$  12%) și hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$  20%).

În a doua etapă, oxidarea fierului bivalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ) la fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) s-a realizat prin adăugarea de apă oxigenată ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30%), în acord și cu alte studii realizate anterior [233].

### **3.3.4. Studiul influenței parametrilor de extracție asupra randamentului de extracție a ionilor de fier trivalent**

Variația randamentelor de extracție a ionilor de fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) în funcție de parametrii variați: *temperatură de reacție* și *timp de reacție* – pentru cele două nămoluri analizate este prezentată în Figura 3.12.



**Figura 3.12.** Variația randamentelor de extracție a ionilor de fier trivalent din nămolurile N1 și N2

- randamentul cel mai mare de extracție a a ionilor de fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din nămolul N1 a fost de obținut la temperatura de reacție 80 °C și timp de reacție de 30 minute,  $\eta_{\text{Fe}}(\text{N1}) = 98,50\%$ ;
- randamentul cel mai mare de extracție a a ionilor de fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din nămolul N2, a fost obținut la temperatura de reacție 70°C și timp de reacție 30 minute,  $\eta_{\text{Fe}}(\text{N2}) = 62,34\%$ .  
În cea de-a doua treaptă de extracție, randamentul de extracție a ionilor de Fe a fost de 32,87%. Randamentul total de extracție a Fe din nămolul N2 a fost  $\eta_{\text{Fe}}(\text{N2}) = 95,20\%$ .

### 3.4. Concluzii parțiale

Cel mai bun randament de extracție a ionilor de crom hexavalent din nămolul N1 ( $\eta_{\text{Cr}}(\text{N1}) = 84,20\%$ ) a fost obținut într-o singură treaptă de extracție, la temperatura de reacție 80 °C, timp de reacție 30 minute și un exces de agent oxidat NaOCl 12% de 200%.

Pentru nămolul N2, cel mai bun randament de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\eta_{\text{Cr}}(\text{N2}) = 93,19\%$ ) a fost obținut în două trepte de extracție, la temperatura de reacție 90 °C, timp de reacție 30 minute și un exces de agent oxidat NaOCl 12% de 300%.

Cel mai bun randament de extracție a ionilor de fier trivalent ( $\eta_{\text{Fe}}(\text{N1}) = 98,50\%$ ) din nămolul N1 a fost obținut la temperatura de reacție 80 °C și timp de reacție 30 minute.

Extracția ionilor de fier trivalent din nămolul N2 s-a realizat în două trepte, randamentul total de extracție fiind  $\eta_{\text{Fe}}(\text{N2}) = 95,20\%$  la o temperatură de reacție 70 °C și timp de reacție 30 minute.

## CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR PIGMENTI AI IONILOR DE CROM ȘI FIER EXTRAȘI DIN NĂMOLURI DE GALVANIZARE

### 4.1. Planul experimental

Planul experimental a urmărit recuperarea cromului și fierului prin precipitarea acestora, din soluțiile obținute în etapa de solubilizare a ionilor metalici, sub formă de hidroxizi și săruri metalice cu potențial valorificabil ca pigmenți pentru colorarea glazurilor ceramice. Randamentul de recuperare a metalelor prin precipitare a variat în funcție de concentrațiile de metal din soluție, de pH-ul asigurat dar și de cantitatea de reactiv de precipitare utilizată.

### 4.2. Sinteza și caracterizarea hidroxidului cromic $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$

#### 4.2.1. Sinteza hidroxidului cromic

Deoarece cromul se găsește prezent în forma de oxidare hexavalentă în soluția de cromat de sodiu obținută în urma procesului de solubilizare, pentru sinteza hidroxidului cromic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , denumit și pigment verde de crom, au fost necesare două faze, și anume: reducerea cromului hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) la crom trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) și precipitarea ionului trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ), cu formare de hidroxid cromic. În prima etapa, reducerea cromului hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) la crom trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) s-a realizat cu piro-sulfid de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  20%). Reacția de reducere a avut loc în mediu acid, la un  $\text{pH}=2,0$  care a fost asigurat prin adaos de acid sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%). Precipitarea cromului trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) s-a realizat cu hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$  20%), la un  $\text{pH}=7,0$ .

#### 4.2.2. Influența agentului reducător asupra randamentului de recuperare a hidroxidului cromic

Pentru a testa influența cantității de piro-sulfid de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  20%) asupra randamentului de recuperare a pigmentului din soluție, au fost utilizate diferite excese de reactiv. Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că randamentul cel mai mare de recuperare a pigmentului verde de crom din soluție, și anume 98.53%, a fost obținut la un exces de piro-sulfid de sodiu de 30%.

#### 4.2.3. Caracterizarea chimică a hidroxidului cromic prin fluorescență de raze X (XRF)

Compoziția chimică oxidică a hidroxidului cromic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , denumit și pigment verde de crom, obținut din nămolurile de galvanizare notate cu N1 și N2, determinată prin metoda de analiză de fluorescență de raze X (XRF), este prezentată în Tabelul 4.3.

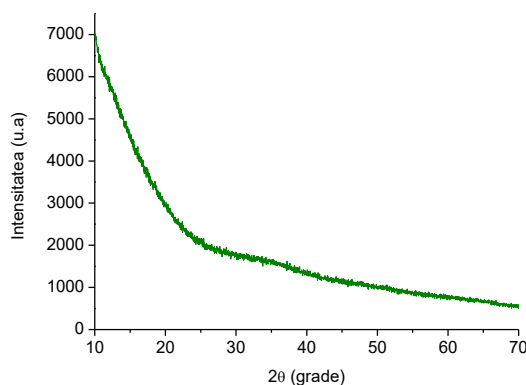
**Tabel 4.3.** Compoziția chimică oxidică a hidroxidului cromic sintetizat din nămolurile de galvanizare

Hidroxid cromic $\text{Cr}(\text{OH})_3$	
Oxid	(%)
$\text{Na}_2\text{O}$	6,0779
$\text{MgO}$	0,8805
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1654
$\text{SiO}_2$	0,6525
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,1500
$\text{SO}_3$	0,2649
$\text{Cl}^-$	0,1133
$\text{CaO}$	0,4089
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	89,3540
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,2335
$\text{CdO}$	0,1835
$\text{WO}_3$	0,5156

Spectrul de fluorescență al pigmentului verde de crom  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  evidențiază prezența în cantitate mare a oxidului de crom  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (89,354%), urmat de cantități mici de oxid de sodiu  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\approx 6\%$ ). Acesta din urmă provine, cel mai probabil, din procedeul de extracție a ionilor de crom. De asemenea se observă prezența oxidului feric  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a cărui cantitate este de 1,233%, precum și prezența altor oxizi minoritari.

#### 4.2.4. Caracterizarea hidroxidului cromic prin difracție de raze X (XRD)

În Figura 4.3 este prezentat spectrul de difracție al probei de pigment analizată.



**Figura 4.3.** Spectrul de difracție al hidroxidului cromic sintetizat din nămoluri de galvanizare

Spectrul de difracție al hidroxidului cromic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  evidențiază faptul că acest compus obținut în procesul de sinteză din nămolurile de galvanizare este un compus în totalitate amorf, lipsa peakurilor de difracție și prezența haloului în intervalul  $2\theta = 25\text{-}40^\circ$  evidențiind această caracteristică.

#### 4.2.5. Caracterizarea termică a hidroxidului cromic prin analiză termică simultană (TG/DSC)

În Figura 4.4 sunt prezentate spectrele TG/DSC obținute în urma analizei termice simultane a unei probe de hidroxid cromic (pigment verde de crom), sintetizat din nămolurile de galvanizare.

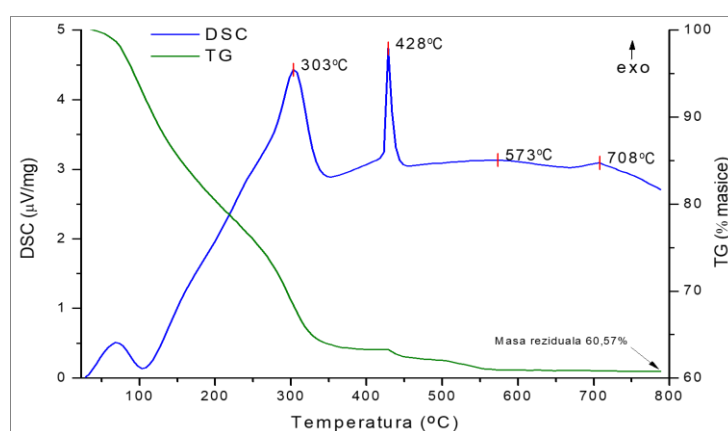
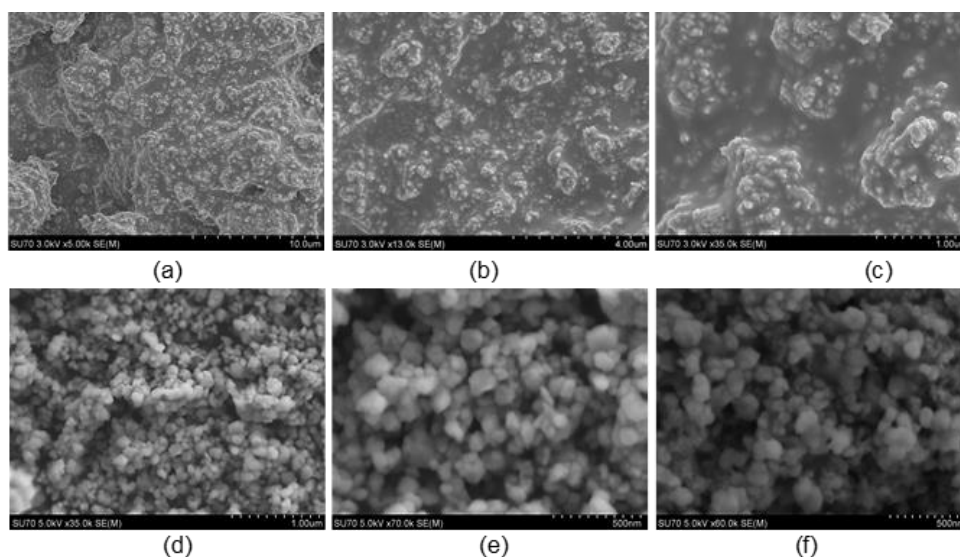


Figura 4.4. Curbele TG/DSC ale hidroxidului cromic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Efectul exoterm înregistrat la temperatura  $430^\circ\text{C}$  corespunde dehidroxilării  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  cu schimbarea stării de oxidare a cromului din  $3^+$  în  $6^+$  pe care acesta îl are în oxidul cromic ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Acestui fenomen îi corespunde o pierdere de masă de 14,93%. După această temperatură proba nu mai înregistrează modificări semnificative, peakul înregistrat la  $T = 708^\circ\text{C}$  putând fi asociat cu debutul procesului de topire a oxidului cromic ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.2.6. Caracterizarea morfologică a hidroxidului cromic prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Morfologia hidroxidului cromic [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ] proaspăt sintetizat, precum și a celui tratat termic la  $800^\circ\text{C}$ , a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) utilizând un echipament model Hitachi SU-70 FE-SEM, iar rezultatele obținute sunt prezentate în imaginile din Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Imagini SEM ale hidroxidului cromic  $[Cr(OH)_3]$  netratat termic, (a) - (c) și tratat termic la 800 °C, (d) - (f), la diferite mărimi

Imaginile SEM ale hidroxidului cromic proaspăt sintetizat evidențiază prezența unei matrici amorfe, în care formațiuni aglomerate de mici dimensiuni, slab cristalizate, gelice, sunt uniform distribuite în matrice (Figura 4.5 a - c). Tratamentul termic la 800 °C determină pierderea apei din structură și formarea de cristale nanometrice de oxid de crom sub formă de granule hexagonale aglomerate, rezultatele fiind în conformitate cu analizele TG/DSC.

### 4.3. Sinteza și caracterizarea cromatului de plumb ( $PbCrO_4$ )

#### 4.3.1. Sinteza cromatului de plumb

Cromatul de plumb ( $PbCrO_4$ ), care se mai numește și pigment galben de crom, a fost sintetizat prin precipitarea directă a cromului hexavalent ( $Cr^{6+}$ ), din soluția rezultată în urma procesului de solubilizare, cu acetat de plumb  $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$  având o concentrație procentuală de 20%.

#### 4.3.2. Influența agentului de precipitare asupra randamentului de recuperare a cromatului de plumb din soluție

Rezultatele privind randamentul de recuperare a cromatului de plumb, denumit și pigment galben de crom ( $PbCrO_4$ ), în funcție de variația excesului de reactiv de precipitare utilizat, sunt prezentate în Tabelul 4.5, respectiv în Figura 4.6. Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că randamentul de recuperare a pigmentului galben de crom  $PbCrO_4$  a crescut progresiv cu creșterea cantității de reactiv de precipitare.

### 4.3.3. Caracterizarea chimică a cromatului de plumb prin fluorescență de raze X (XRF)

Compoziția chimică oxidică a cromatului de plumb este prezentată în Tabelul 4.6.

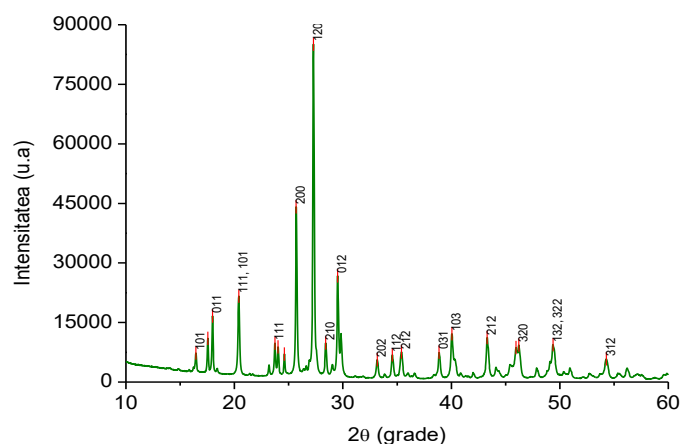
**Tabel 4.6.** Compoziția chimică oxidică a cromatului de plumb sintetizat din nămolurile de galvanizare

Cromat de plumb $PbCrO_4$	
Oxid	(%)
$Al_2O_3$	0,1013
$SiO_2$	0,4849
$P_2O_5$	0,1783
$K_2O$	0,1504
$Cr_2O_3$	29,4208
$Fe_2O_3$	1,0188
$PbO$	68,6455

Spectrul de fluorescență al pigmentului galben de crom  $PbCrO_4$  evidențiază prezența oxidului de crom ( $Cr_2O_3$ ) și oxidului de plumb ( $PbO$ ) ca și componenți majoritari, regăsiți în proporție de 29,42, respectiv 68,65%. Adițional, în cromatul de plumb au mai fost identificați și alți compuși însă cantitatea nu depășește 2% din totalul de probă analizată ceea ce indică un grad de puritate avansată al acestui pigment.

### 4.3.4. Caracterizarea cromatului de plumb prin difracție de raze X (XRD)

Comparativ cu spectrul de difracție a pigmentului verde de crom  $Cr(OH)_3$ , spectrul de difracție a pigmentului galben de crom  $PbCrO_4$  ( Figura 4.8) este diferit.



**Figura 4.8.** Spectrul de difracție al cromatului de plumb sintetizat din nămoluri de galvanizare [239]

Spectrul de difracție al cromatului de plumb ( $PbCrO_4$ ) evidențiază o structură cristalină, cu interferențe de mare intensitate. Toate peak-urile de reflexie identifica o fază monoclinică

de  $\text{PbCrO}_4$ , grup spațial  $\text{P21/n}(14)$  cu  $a = 7,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,43 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,79 \text{ \AA}$  și  $\beta = 102,420^\circ$ , în procent de 100%, potrivit-se perfect cu spectrele raportate în arhivele JCPDS (JCPDS 73-2059), raportate de asemenea și în literatura de specialitate de alți cercetători [239-242].

#### 4.3.5. Caracterizarea termică a cromatului de plumb prin analiză termică simultană (TG/DSC)

În Figura 4.9. sunt prezentate curbele TG/DSC, corespunzând cromatului de plumb sintetizat din nămolurile de galvanizare N1 și N2.

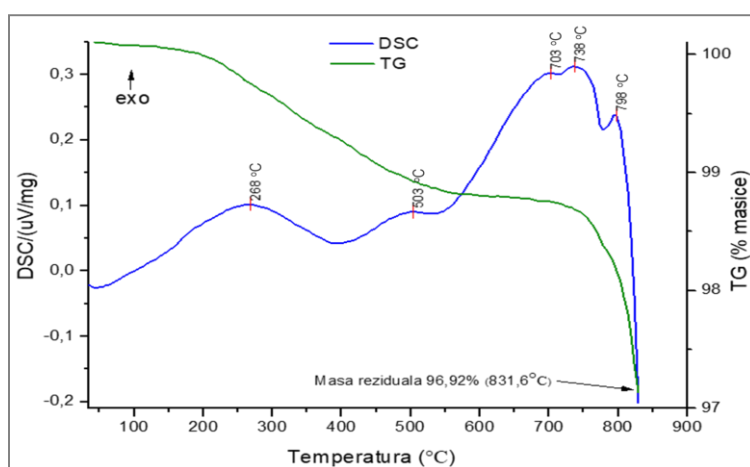


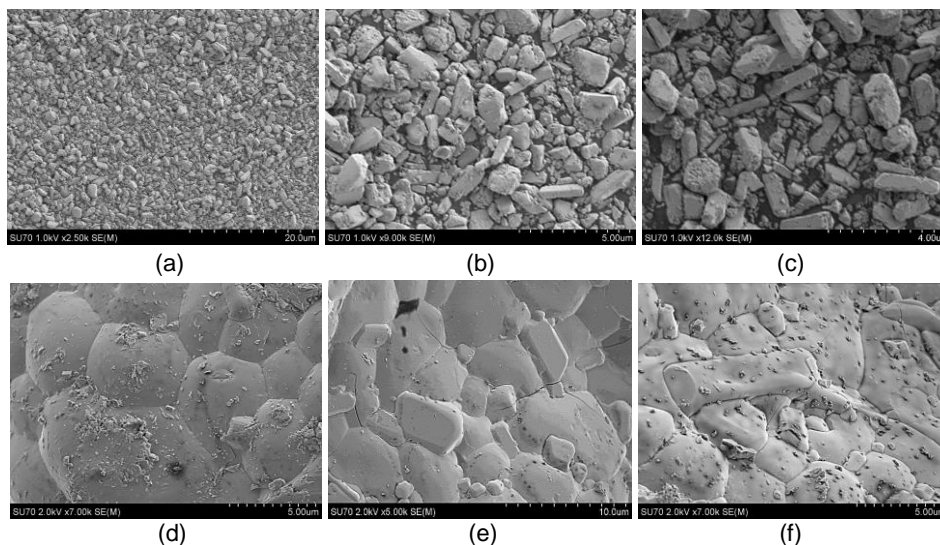
Figura 4.9. Curbele TG/DSC ale cromatului de plumb  $\text{PbCrO}_4$  [239]

Există un efect exotermic indexat pe curba DSC, cu maximum  $738^\circ\text{C}$ , însoțit de o pierdere în masă de 0,72%. Efectul termic corespunde transformării de fază a structurii monazitului în formă de baritină, la temperatură ridicată. Pierderea totală de masă înregistrată pe curba TG a cromatului de plumb a fost de 1,96%.

#### 4.3.6. Caracterizarea morfologică a cromatului de plumb prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Imaginile SEM ale cromatului de plumb ( $\text{PbCrO}_4$ ) sintetizat din nămoluri de galvanizare, înainte și după tratare termică, sunt prezentate în Figura 4.10.





**Figura 4.10.** Imagini SEM ale cromatului de plumb ( $PbCrO_4$ ) netratat termic, (a) - (c) și tratat termic la 700 °C, (d) - (f), la diferite mărimi.

Analiza morfologică prezentată în Figura 4.10, pozițiile (a) - (c), evidențiază prezența particulelor poliedrice de  $PbCrO_4$ , care prezintă o distribuție bimodală, fără aglomerații. Dimensiunea particulelor mari variază între 1  $\mu m$  și 2  $\mu m$ , iar particulele mici nu depășesc 0,4  $\mu m$ . Procesul de sinterizare la 700 °C a asigurat formarea unei structuri compacte, printr-o legătură strânsă a particulelor în aglomerate sferice, cu granițe intergranulare vizibile și joncțiuni triple (Figura 4.10 d-f). Dimensiunile particulelor pot atinge până la 8  $\mu m$ , evidențiind efectul pozitiv al temperaturii asupra vitezei de creștere a acestora.

#### 4.4. Sinteza și caracterizarea cromatului de bariu ( $BaCrO_4$ )

##### 4.4.1. Sinteza cromatului de bariu

Al doilea pigment galben de crom a fost obținut prin precipitarea cromului hexavalent ( $Cr^{6+}$ ), cu clorură de bariu [ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ] având o concentrație procentuală de 20%, sub formă de cromat de bariu  $BaCrO_4$ ,

##### 4.4.2. Influența agentului de precipitare asupra randamentului de recuperare a cromatului de bariu din soluție

Au fost folosite diferite excese de agent de precipitare pentru a observa influența acestuia asupra reacției de precipitare, respectiv asupra randamentului de recuperare a pigmentului galben de crom din soluție. Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că randamentul de precipitare a crescut progresiv cu creșterea cantității de reactiv de precipitare.

#### 4.4.3. Caracterizarea chimică a cromatului de bariu prin fluorescență de raze X (XRF)

În Tabelul 4.9 este prezentată compoziția chimică oxidică a pigmentului galben de crom BaCrO<sub>4</sub>.

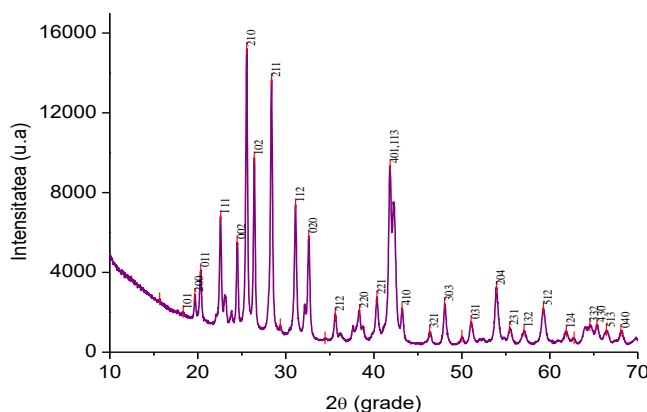
**Tabel 4.9.** Compoziția chimică oxidică a cromatului de bariu sintetizat din nămolurile de galvanizare

Cromat de bariu BaCrO <sub>4</sub>	
Oxid	(%)
SiO <sub>2</sub>	0,6496
SO <sub>3</sub>	2,7408
Cl <sup>-</sup>	0,1353
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,4077
CuO	0,1322
CdO	0,3044
BaO	66,6300

Un grad avansat de puritate prezintă și cel de-al doilea pigment galben de crom. Astfel spectrul de fluorescență al cromatului de bariu indică prezența a 29,41% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 66,63% BaO, restul fiind compuși minoritari.

#### 4.4.4. Caracterizarea cromatului de bariu prin difracție de raze X (XRD)

În Figura 4.13 este prezentat spectrul de difracție al probei de BaCrO<sub>4</sub>.

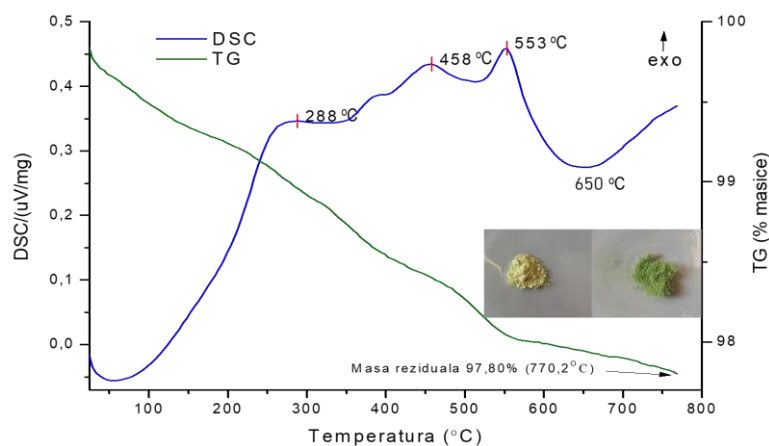


**Figura 4.13.** Spectrul de difracție al pigmentului galben de crom BaCrO<sub>4</sub> [239]

Conform bazei de date ICDD (International Centre for Diffraction Data) toate peakurile de difracție sunt indexate perfect ca fază ortorombică de BaCrO<sub>4</sub> având parametrii rețelei: a = 9.103 Å, b = 5.526 Å și c = 7.337 Å, astfel de structură fiind identificată și în literatura de specialitate [239,245].

#### 4.4.5. Caracterizarea termică a cromatului de bariu prin analiză termică simultană (TG/DSC)

Curba DSC a pigmentului anorganic cromat de bariu ( $\text{BaCrO}_4$ ) a înregistrat un efect termic la temperaturi între 570 °C și 770 °C (cu un maxim la 650 °C), la care corespunde o pierdere în masă de 0,25% (Figura 4.14).

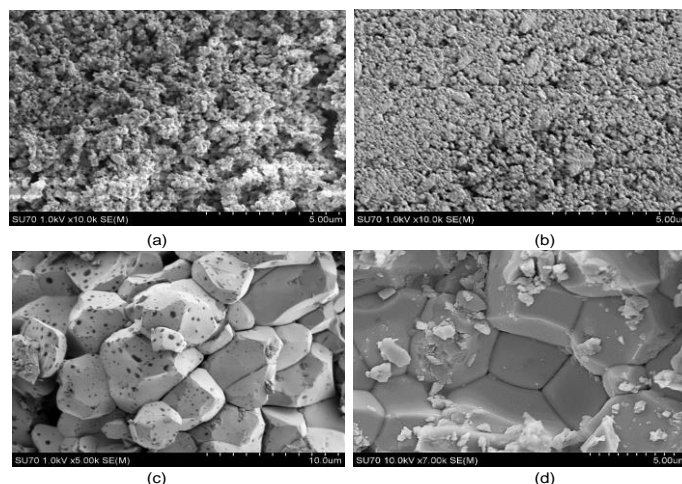


**Figura 4.14.** Curbele TG/DSC ale cromatului de bariu  $\text{BaCrO}_4$

Spre deosebire de cromatul de plumb, în urma tratării termice, pulberea sintetizată de cromat de bariu și-a modificat culoarea de la galben la verde la sfârșitul analizei (detaliu în Figura 4.14), ceea ce sugerează instabilitatea termică a compusului și descompunerea sa în atmosferă de azot [239]. Pierderea totală de masă pe parcursul tratării termice este mică și reprezintă doar 2,2% din toată masa probei [239].

#### 4.4.6. Caracterizarea morfologică a cromatului de bariu prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM)

În Figura 4.15 sunt prezentate imaginile SEM ale cromatului de bariu ( $\text{BaCrO}_4$ ) sintetizat din nămoluri de galvanizare, caracterizarea morfologică fiind realizată atât pentru pigmentul netratat termic, cât și pentru pigmentul tratat termic la 800 °C.



**Figura 4.15.** Imagini SEM ale cromatului de bariu ( $BaCrO_4$ ) netratat termic, (a) și (b) și tratat termic la 800 °C, (c) și (d)

Din imaginile SEM prezentate în Figura 4.15, se observă că pudra de cromat de bariu netratată termic are o textură fină și o distribuție unimodală a particulelor, prezentând o tendință de aglomerare a particulelor de dimensiuni foarte mici, Figura 4.15 (a) și (b). După tratarea termică a pigmentului la 800 °C, Figura 4.15 (c) și (d), rezultă o structură compactă, fără pori în care granulele poliedrice (cu laturile și marginile bine definite) au o dimensiune de aproximativ 5  $\mu\text{m}$  [239].

#### 4.5. Sinteza și caracterizarea hidroxidului feric [ $Fe(OH)_3$ ]

##### 4.5.1. Sinteza hidroxidului feric

Hidroxidul feric (pigment roșu-brun) a fost obținut prin precipitarea completă a fierului trivalent ( $Fe^{3+}$ ) din soluțiile rezultate în faza de extracție a fierului. Pornind de la o soluție cu o concentrație de fier de 59,65 g/L a fost obținut un randament de precipitare a fierului de 99,87%.

##### 4.5.2. Caracterizarea chimică a hidroxidului feric prin fluorescență de raze X (XRF)

În Tabelul 4.10 este prezentată compoziția chimică oxidică a hidroxidului feric  $Fe(OH)_3$ .

**Tabel 4.10.** Compoziția chimică oxidică hidroxidului feric sintetizat din nămolurile de galvanizare

Hidroxid feric $Fe(OH)_3$	
Oxid	(%)
$Al_2O_3$	1,2805
$SiO_2$	8,3399
$P_2O_5$	1,3731
$SO_3$	9,4067

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4645
MnO	0,3231
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,3744
NiO	0,1575
CuO	1,0452
ZnO	2,6129
CdO	0,3184
WO <sub>3</sub>	0,3038

Compoziția hidroxidului feric Fe(OH)<sub>3</sub> este mai variată comparativ cu restul pigmenților prezentați anterior și conține, pe lângă 73,3744% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proporții variate de dioxid de siliciu (SiO<sub>2</sub>), trioxid de sulf (SO<sub>3</sub>), oxid de zinc (ZnO) etc. În acest caz se remarcă în special concentrația compusului SO<sub>3</sub> de 9,4067% care provine din procesul de sinteză a pigmentului și care reprezintă o impuritate.

#### 4.5.3. Caracterizarea hidroxidului feric prin difracție de raze X (XRD)

În Figura 4.17 este prezentat spectrul de difracție al probei de Fe(OH)<sub>3</sub>.

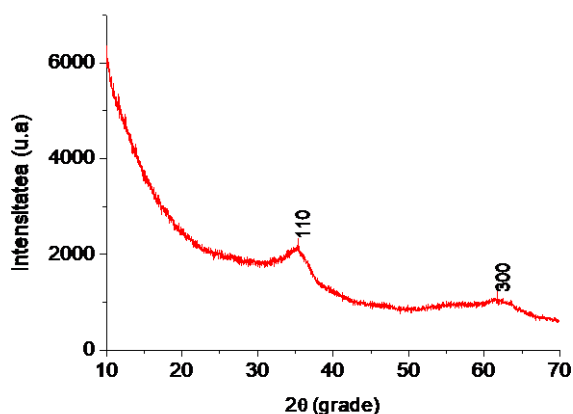


Figura 4.17. Spectrul de difracție al hidroxidului feric sintetizat din nămoluri de galvanizare

Spectrul de difracție al Fe(OH)<sub>3</sub> evidențiază un caracter preponderent amorf al pulberii rezultate din procesul de sinteză, exceptând prezența celor două interferențe slabe la  $2\theta \approx 35^\circ$  respectiv  $2\theta \approx 61^\circ$  specifice Fe(OH)<sub>3</sub>, având hkl (110) și (115), care poate fi explicată ca prezență a unei structuri slab cristaline într-o formațiune preponderent gelică [249,250].

#### 4.5.4. Caracterizarea termică a hidroxidului feric prin analiză termică simultană (TG/DSC)

În Figura 4.18 sunt prezentate curbele TG/DSC ale hidroxidului feric Fe(OH)<sub>3</sub> sintetizat din nămoluri de galvanizare.

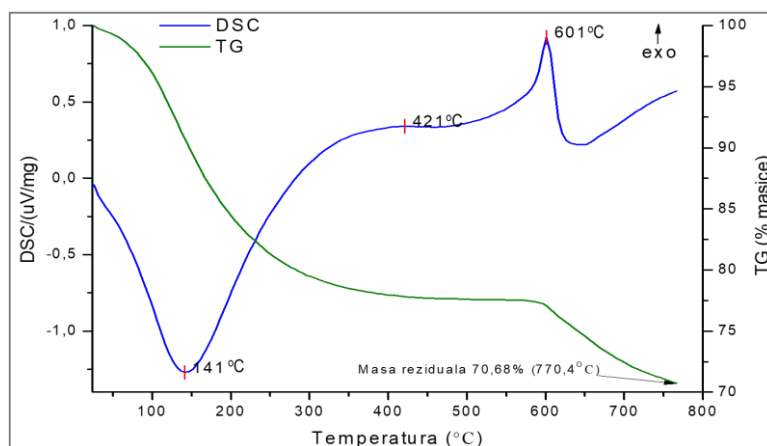


Figura 4.18. Curbele TG/DSC ale hidroxidului feric  $Fe(OH)_3$

O evaluare detaliată a comportamentului la încălzire a  $Fe(OH)_3$ , arată că pierderea de masă de 22,39% poate fi atribuită pierderii apei legată fizic și chimic, fenomene endoterme/exoterme care au loc la temperaturi sub 450 °C. Ultima treaptă în transformarea  $Fe(OH)_3$  o reprezintă conversia hidroxidului în oxid amorf (pierderea legăturilor  $OH^-$  și cristalizarea  $Fe_2O_3$ ), fenomen exoterm înregistrat în cazul de față la temperatura de 601°C cu o pierdere de masă de 4,09%.

#### 4.5.5. Caracterizarea morfologică a hidroxidului feric prin analiză de microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Ca și în cazul celorlalți pigmenți sintetizați prezentați anterior, imaginile SEM ale hidroxidului feric  $Fe(OH)_3$ , evidențiază transformările morfologice care au loc în urma tratamentului termic până la 800 °C.

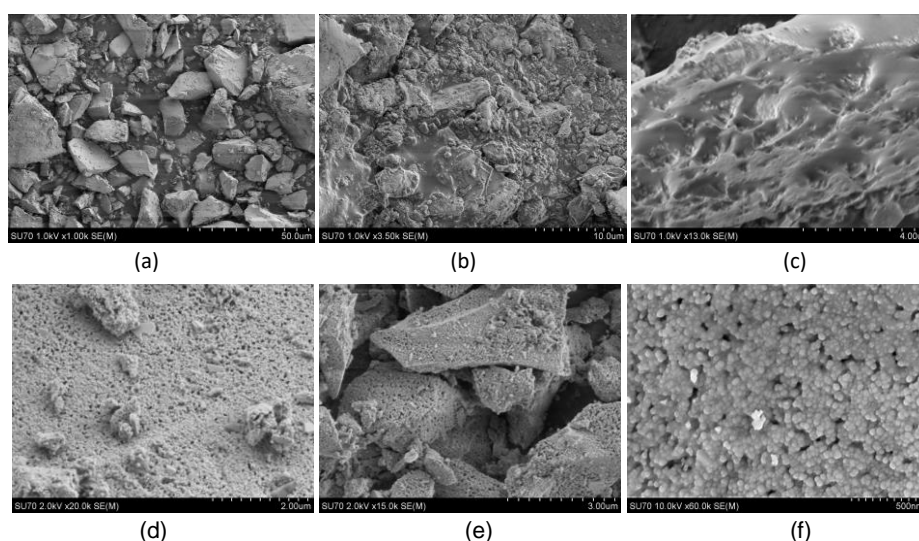


Figura 4.1. Imagini SEM ale hidroxidului feric  $[Fe(OH)_3]$  netratat termic, (a) - (c) și tratat termic la 800 °C, (d) - (f), la diferite mărimi.

Astfel, din procesul de sinteză, prin uscarea pigmentului roșu – brun de fier, rezultă o masă preponderent amorfă (matrice) în care sunt dispersate formațiuni poliedrale slab cristalizate, definite de muchii și colțuri ascuțite (Figura 4.19 a -c). Astfel de microstructuri au fost raportate și de alți cercetători, identificate ca fiind  $\gamma$ -FeOOH, obținut prin hidroliza unei soluții de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  [250]. Tratamentul termic aplicat a favorizat formarea particulelor pseudosferice de  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de dimensiuni nanometrice (Figura 4.19 d - f).

#### 4.6. Concluzii parțiale

Pigmentul verde de crom  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  a fost obținut prin reducerea cromului hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) la crom trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) în mediu acid și precipitarea acestuia cu hidroxid de sodiu (NaOH 20%), la pH=7.

Din soluțiile rezultate după solubilizarea ionilor de crom au fost sintetizați doi pigmenți galbeni pe bază de crom: cromatul de plumb  $\text{PbCrO}_4$  și cromatul de bariu  $\text{BaCrO}_4$  prin precipitarea cromului hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) cu două săruri, acetatul de plumb și clorura de bariu.

Hidroxidul feric  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , pigmentul roșu-brun de fier, a fost obținut prin precipitarea completă a fierului trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din soluțiile rezultate în faza de extracție a fierului, cu hidroxid de sodiu (NaOH 20%), randamentul de precipitare a acestuia fiind de circa 99,87%.

Analizele chimice prin metoda de fluorescență de raze X (XRF) au evidențiat puritatea pigmenților sintetizați: componenta principală a pigmentului verde de crom  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  este cromul în proporție de 89,3 %; a pigmentului galben de crom  $\text{PbCrO}_4$  este plumbul (75,2%), urmată de crom (23,6%). Al doilea pigment galben de crom  $\text{BaCrO}_4$  conține în principal bariu (72,8%) și crom (25,1%) iar pigmentul roșu-brun de fier  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  are  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ca și componentă principală 73,37% și proporții variate de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ .

Spectrele de difracție obținute în urma analizei XRD au evidențiat caracterul în totalitate amorf al hidroxidului cromatic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  și caracterul preponderent amorf al hidroxidului  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Spectrele de difracție ale cromatului de bariu  $\text{BaCrO}_4$  și ale cromatului de plumb  $\text{PbCrO}_4$  au scos în evidență structuri cristaline, perfect indexate ca fază ortorombică a  $\text{BaCrO}_4$  și faza unică monoclinică a  $\text{PbCrO}_4$ .

Curbele TG/DSC a hidroxidului cromatic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  au evidențiat efectele endoterme și exoterme în timpul tratamentului termic până la 800°C, pierderea de masă de 14,93% înregistrându-se la 430°C. Analiza TG/DSC a hidroxidului feric  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a evidențiat apariția efectelor endoterme la temperaturi sub 450°C și a celor exoterme prin pierderea legăturilor OH și cristalizarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la temperatura de 601°.

Analiza TG/DSC a scos în evidență, pentru cromatul de plumb  $\text{PbCrO}_4$  un efect exotermic cu un maxim la 738 °C, însoțit de o pierdere în masă de 0,72% corespunzătoare transformării fazei a structurii monazite în formă de barită.

Pentru  $\text{BaCrO}_4$ , curba DSC a înregistrat un efect termic între 570 °C și 770 °C, cu o pierdere în masă de 0,25%. La sfârșitul tratamentului termic, culoarea  $\text{BaCrO}_4$  s-a transformat din galben în verde, ceea ce sugerează descompunerea lui. Pierderea totală în greutate înregistrată la sfârșitul determinării a fost de 2,2%.

Imaginile SEM ale hidroxidului cromatic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  netratat termic arată prezența unor formațiuni granulare slab cristalizate încorporate într-o matrice amorfă. În urma tratamentului

termic la 800 °C, a fost evidențiată o textură granulară în care sunt aglomerate granule cristaline asamblate, cu dimensiuni mici (sub 100 nanometri).

Imaginile SEM ale cromatului  $\text{PbCrO}_4$  brut au evidențiat particule poliedrice dispersate, distribuite bimodal, în timp ce pigmentul tratat termic prezintă o structură compactă, cu granițe intergranulare vizibile și joncțiuni triple.

Analiza SEM a cromatului de  $\text{BaCrO}_4$  brut a scos în evidență o pulbere cu textură fină și o distribuție unimodală a particulelor, cu tendință de aglomerare a particulelor de dimensiuni foarte mici. Proba tratată termic la 800 °C a prezentat o structură fără pori, în care granulele poliedrice (cu laturile și marginile bine definite) au o dimensiune de aproximativ 5  $\mu\text{m}$ .

În ceea ce privește hidroxidul feric  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , analiza SEM a evidențiat prezența unor formațiuni slab cristalizate poliedrale în masa preponderent amorfă iar prin tratamentul termic s-a evidențiat formarea unor particule pseudosferice, de dimensiuni nanometrice.



## CAPITOLUL 5. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA GLAZURILOR COLORATE PENTRU MATERIALE CERAMICE DECORATIVE PRIN UTILIZAREA PIGMENȚILOR STUDIAȚI

### 5.1. Planul experimental

Cercetările experimentale efectuate au urmărit posibilitatea obținerii unor glazuri ceramice colorate, prin introducerea unor cantități variate de pigmenti pe bază de crom și fier, sintetizați din nămoluri de galvanizare, în compozițiile acestora.

### 5.2. Pregătirea eșantioanelor de masă ceramică

Masa ceramică crudă, fiind o pastă ceramică cu un conținut de circa 20% apă, a fost modelată manual și prelucrată pentru a obține atât eșantioane de dimensiuni mari (5x5 cm) cât și eșantioane mai mici (1x1 cm) pentru arderea în cuptor și pentru analiza lor ulterioară. Eșantioanele au fost supuse operației de uscare în vederea creșterii rezistenței lor și pentru a evita fenomenul de deformare, ca urmare a evaporării bruște a apei în procesul de ardere.

### 5.3. Tratarea termică a masei ceramice uscate

Arderea eșantioanelor ceramice uscate natural s-a realizat în cuptor special, în atmosferă neutră, fără aport de oxigen. Cuptorul a urmat un program de creștere treptată a temperaturii în primele ore, după care aceasta a fost menținută pentru un interval prestabilit la 1070 °C, după care răcirea s-a efectuat lent, în cuptor.

### 5.4. Pregătirea glazurilor colorate cu pigmenti

În ceea ce privește glazurile utilizate în cadrul cercetărilor experimentale, analiza cantitativă elementală prin metoda fluorescenței de raze X (XRF) a scos în evidență prezența, în compoziția glazurii opace, a oxidului de ceriu ( $\text{CeO}_2$ ) în proporție de 14,7% și a oxidul de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ) în proporție de 9,57%, acești compuși având rol de opacizanți (Tabel 5.2).

**Tabel 5.2.** Compoziția oxidică a glazurilor, opacă (GO) și transparentă (GT)

Oxid	SiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	ZnO	Alții
GO (%)	48,500	14,700	10,800	9,570	4,820	3,660	3,480	1,480	0,890	0,634	0,639	0,826
GT (%)	65,200	-	15,500	0,514	-	7,300	6,950	1,280	1,630	0,072	0,751	0,803

Au fost preparate 24 de compoziții de glazură opacă și glazură transparentă, în care s-au introdus cei patru pigmenti sintetizați din nămoluri de galvanizare în diferite proporții, prezentate în Figura 5.1.

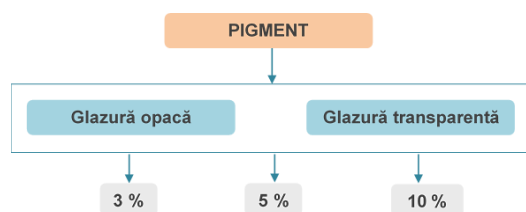


Figura 5.1. Cantități de pigmenti utilizate în glazuri

Operația de glazurare s-a efectuat prin aplicarea uniformă a glazurilor colorate cu o pensulă pe suprafața masei ceramice arsă. Notarea eşantioanelor s-a efectuat cu oxid feric, pigment natural.

### 5.5. Tratarea termică a glazurilor colorate

Operația de glazurare a fost urmată de o a doua ardere prin care biscuitul ceramic a fost încălzit până la temperatura de vitrifiere a glazurii depuse pe suprafața sa. Cuptorul, ca și în cazul primei arderi, a urmat un program special de încălzire treptată și controlată până a atins temperatura de 1030 °C, urmată de un palier la această temperatură pentru un timp de 15 minute, răcirea ulterioară efectuându-se lent, în aproximativ 15 ore pentru a evita apariția fisurilor.

### 5.6. Caracterizarea structurală a glazurilor tratate termic

#### 5.6.1. Caracterizarea glazurilor tratate termic prin difracție de raze X (XRD)

Glazurile utilizate în amestec cu pigmentii sintetizați au fost inițial caracterizate prin analize XRD, rezultatele fiind prezentate în Figura 5.4.

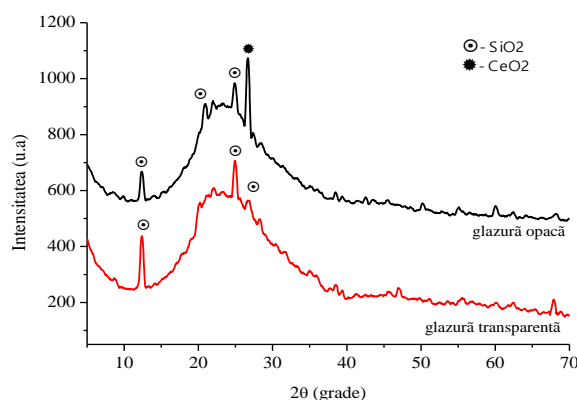
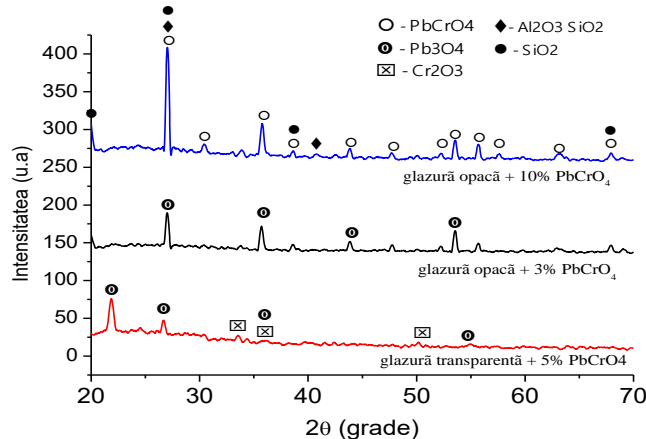


Figura 5.4. Spectrele XRD corespunzătoare glazurilor utilizate în cercetările experimentale (opacă și transparentă)

Caracterul preponderent vitros al glazurilor este evidențiat de prezența haloului în intervalul  $2\theta = 15 - 35$  grade. De asemenea, mici cantități de cristale fine de dioxid de siliciu  $\text{SiO}_2$  se identifică în spectrul de difracție al glazurilor, iar în spectrul XRD al glazurii opace se decelează un peak caracteristic oxidului de ceriu  $\text{CeO}_2$ , ce conferă acestui material caracterul opacizant, aceste analize fiind în bună corelare cu rezultatele analizei XRF.

În Figura 5.5 sunt prezentate spectrele de difracție ale unor eșantioane ceramice cu glazură transparentă sau opacă în care au fost adăugate proporții de 3%, 5%, respectiv 10% cromat de bariu ( $\text{PbCrO}_4$ ) – pigment galben de crom, tratate termic la  $1030^\circ\text{C}$ .



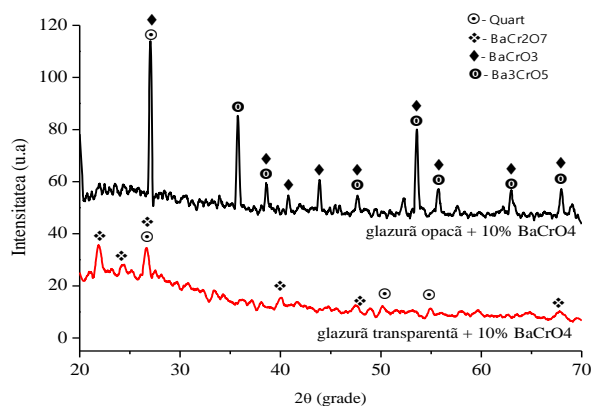
**Figura 5.5.** Spectrele XRD ale materialelor ceramice cu glazuri (opacă și transparentă) cu adaosuri de  $\text{PbCrO}_4$  în proporție de 3%, 5% și 10%, tratate termic la  $1030^\circ\text{C}$

Spectrul de difracție al probei ceramice cu glazură opacă și 10% cromat de plumb evidențiază prezența ca fază majoritară a  $\text{PbCrO}_4$  (sistem de cristalizare monoclinic, având parametrii rețelei: grup spațial  $P21/n$ ,  $a = 7,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,43 \text{ \AA}$  și  $c = 6,79 \text{ \AA}$ ), alături de linii spectrale atribuite dioxidului de siliciu  $\text{SiO}_2$  provenit din componența glazurii și interferențe slabe atribuite metacaolinitului, componenta principală din materialul ceramic de bază.

Spectrul de difracție al probei ceramice cu glazură opacă și 3% cromat de plumb pune în evidență formarea ca fază majoritară a tetraoxidul de plumb sau miniu de plumb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (sistem de cristalizare tetragonal, având parametrii rețelei: grup spațial  $P-4b2$ ,  $a = 8,778 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,778 \text{ \AA}$  și  $c = 6,551 \text{ \AA}$ ), iar spectrul probei cu glazură transparentă și 5% cromat de plumb evidențiază caracterul amorf al glazurii și mici cantități de faze cristaline, identificate ca fiind oxidul de plumb (II, IV) – numit și plumb roșu sau miniu de plumb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (sistem de cristalizare tetragonal, grup spațial  $P-4b2$ , cu  $a = 8,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,86 \text{ \AA}$  și  $c = 6,66 \text{ \AA}$ ) și oxidul cromic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (sistem de cristalizare romboedric, grup spațial  $R-3c$ , cu  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,96 \text{ \AA}$  și  $c = 13,59 \text{ \AA}$ ) care se decelează prin prezența unor interferențe cu intensitate redusă.

Din analiza histogramelor se observă ponderea de circa 100% a fazei cristaline de cromat de plumb  $\text{PbCrO}_4$  în glazura opacă cu 10% cromat de plumb și a fazei cristaline de miniu de plumb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  în glazura opacă cu 3% cromat de plumb (Figura 5.6 a,b). Fazele cristaline prezente în glazura transparentă cu 5% cromat de plumb sunt: oxidul cromic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ca fază majoritară, în procent de 84%, urmată de miniu de plumb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  în procent de 16% (Figura 5.6 c).

În Figura 5.7 sunt prezentate spectrele de difracție pentru două eșantioane ceramice cu glazură opacă și transparentă și adaos de cromat de bariu  $BaCrO_4$  în proporție de 10 % și care au fost tratate termic la 1030 °C.

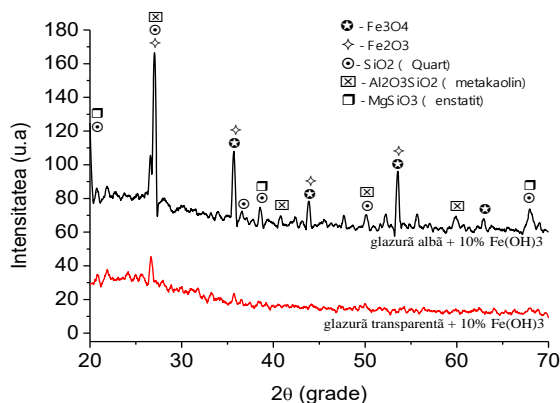


**Figura 5.7.** Spectrele XRD ale materialelor ceramice cu glazuri (opacă și transparentă) cu adaos de 10 %  $BaCrO_4$ , tratate termic la 1030 °C

În spectrul XRD al probei cu glazură opacă s-a identificat, prin interferențe specifice două faze cristaline principale și anume  $BaCrO_3$  (sistem de cristalizare romboedric, grup spațial R-3m, cu  $a = 5,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,65 \text{ \AA}$  și  $c = 62,75 \text{ \AA}$ ) și  $Ba_3CrO_5$  (sistem de cristalizare tetragonal, grup spațial 14/mcm cu  $a = 7,3 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,3 \text{ \AA}$  și  $c = 11,67 \text{ \AA}$ ). Și în acest caz glazura transparentă are un caracter preponderent amorf, având o aptitudine la omogenizare mult mai adecvată decât cea opacă.

Se observă că faza cristalină cu cea mai mare pondere în glazura opacă cu 10% cromat de bariu este  $BaCrO_3$  în procent de 71%, urmată de compusul  $Ba_3CrO_5$  în procent de 29% (Figura 5.8 a). În cazul glazurii transparente cu 10% cromat de bariu se observă ponderea de 100% a fazei cristaline de  $BaCrO_7$  (Figura 5.8 b).

Figura 5.9 ilustrează difractogramele a două eșantioane ceramice cu glazură opacă și transparentă și adaos de hidroxid feric în proporție de 10 % și care au fost tratate termic la 1030 °C.



**Figura 5.2.** Spectrele XRD ale materialelor ceramice cu glazuri (opacă și transparentă) cu adaos de 10%  $Fe(OH)_3$ , tratate termic la 1030 °C

Spectrul de difracție al probei ceramice cu glazură opacă și adaos de 10% pigment roșu-brun de fier, evidențiază prezența oxidului feric sau oxidul de fier (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sistem de cristalizare tetragonal, grup spațial P43212 cu  $a = 8,346 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,436 \text{ \AA}$  și  $c = 25,0340 \text{ \AA}$ ), respectiv a oxidului de fier (II,III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (sistem de cristalizare cubic, grup spațial Fd-3m cu  $a = b = c = 8,375 \text{ \AA}$ ), ca fiind principii compuși mineralogici și cu abundența cea mai mare.

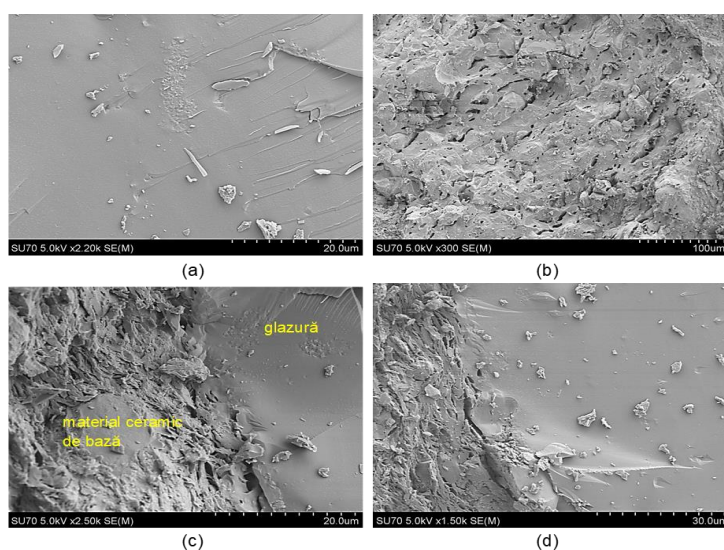
Principala interferență și cu intensitatea cea mai mare îi este atribuită dioxidului de siliciu  $\text{SiO}_2$ , a cărei linie din spectrul de difracție se suprapune cu cea a metacaolinitului (rezultat în urma tratamentului termic al caolinului – prima ardere) și cu cea a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Fiind vorba de o ceramică glazurată, caracterul amorf imprimat de glazură pulberii analizate, este evidențiat de haloul spectrului în intervalul  $2\theta = 20 - 35$  grade.

Glazura transparentă se pare că este mai potrivită pentru obținerea unui amestec omogen glazură/pigment, întrucât, spre deosebire de spectrul de difracție al amestecului pulverulent cu conținut de glazură opacă/pigment roșu-brun de fier, aceasta are un caracter preponderent amorf, în spectrul de difracție decelându-se o interferență mai puțin intensă, atribuită dioxidului de siliciu ( $2\theta = 26$  grade) și interferențe slabe ale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sistem de cristalizare romboedric, grup spațial R-3C cu  $a = 5,0342 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0342 \text{ \AA}$  și  $c = 13,7483 \text{ \AA}$ ).

Analiza procentuală semicantitativă a fazelor cristaline identificate în glazura opacă cu 10% hidroxid feric a scos în evidență un procent de 91% de oxid feric ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), urmat de 9% oxid de fier  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita). În glazura transparentă cu 10% hidroxid feric a fost identificată faza cristalină unică de oxid feric ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 5.6.2. Caracterizarea structurală prin microscopie electronică (SEM) a materialului ceramic de bază și a glazurilor tratate termic

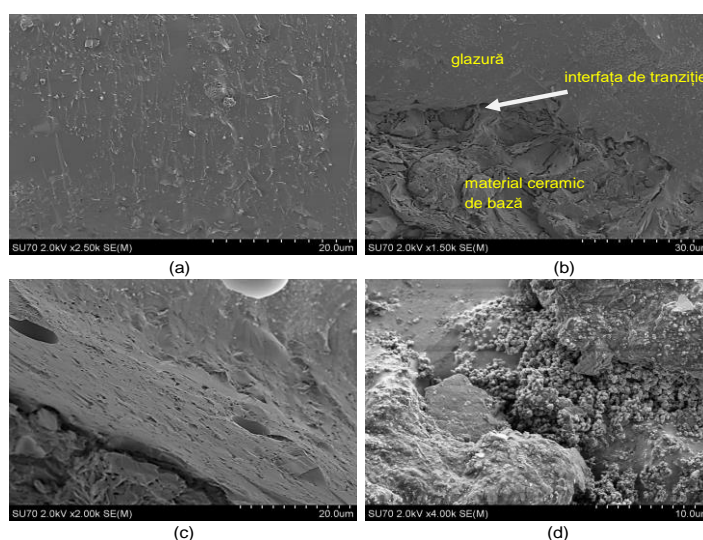
Figura 5.11 ilustrează imagini SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% hidroxid feric  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , tratate termic la  $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.11.** Imagini SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  tratate termic la  $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ : a) glazură; b) material ceramic; c) și d) interfață material ceramic de bază/glazură

Din microstructurile prezentate în Figura 5.11(a,b,c,d) se observă zona de tranziție de la materialul ceramic poros, cristalin, la stratul de glazură amorf, precum și o zonă îngustă ce reprezintă interfața material ceramic de bază/glazură, unde ca urmare a difuziei glazurii în stratul superficial al materialului ceramic s-a realizat o bună aderență a glazurii pe suprafața materialului ceramic.

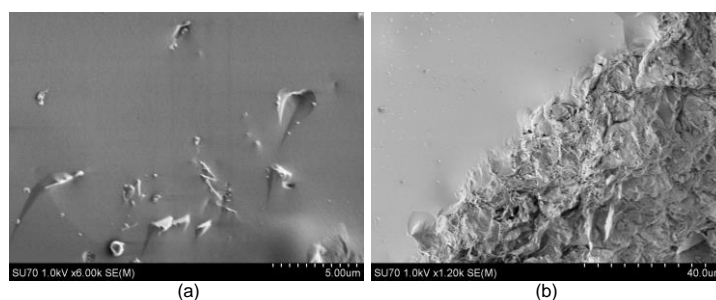
În Figura 5.12 sunt prezentate imagini SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% hidroxid cromic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  tratat termic la 1030 °C.



**Figura 5.12.** Imagini SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10%  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  tratate termic la 1030 °C: a) glazură; b și c) interfața material ceramic de bază/glazură; d) glazură cu defecte.

Ca și în cazul probelor ceramice acoperite cu glazură ce conțineau hidroxid feric  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , probele ceramice decorate cu glazură ce conține adaos de 10% hidroxid cromic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , prezintă microstructuri asemănătoare din punct de vedere al constituenților metalografici identificați, respectiv se disting foarte bine cele trei zone și anume: material ceramic de bază, interfața (adică zona de tranziție material ceramic/glazură) și glazura, Figura 5.12 ( a - c).

Imaginile SEM ale materialului ceramic decorat cu glazură transparentă care conține 10% cromat de bariu  $\text{BaCrO}_4$ , tratat termic la 1030 °C sunt prezentate în Figura 5.13.



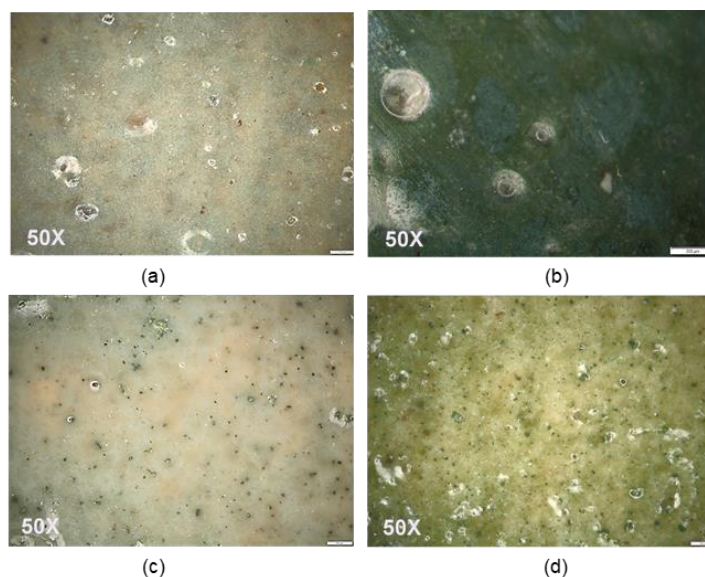
**Figura 5.13.** Imagini SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10%  $\text{BaCrO}_4$  tratat termic la 1030 °C: a) glazură și b) interfața material ceramic de bază/glazură [239]



În cazul materialului ceramic cu glazură transparentă și adaos de 10% cromat de bariu  $BaCrO_4$ , microstructura este similară cu cea a probelor ceramice glazurate cu amestec glazură transparentă și pigment de  $Fe(OH)_3$ .

### 5.6.3. Analiza suprafețelor glazurilor tratate termic prin metoda microscopiei optice

Ambele glazuri (opacă și transparentă) cu conținut de 10% cromat de plumb, respectiv 10% cromat de bariu tratate termic au avut suprafețe care prezentau pe alocuri defecte precum găuri sau bule, de dimensiuni mici dar vizibile cu ochiul liber. În Figura 5.14 sunt prezentate macrostructurile obținute în urma examinării probelor de glazuri tratate termic la  $1030\text{ }^\circ\text{C}$ , la microscopul optic pentru o mărire de 50x [253].

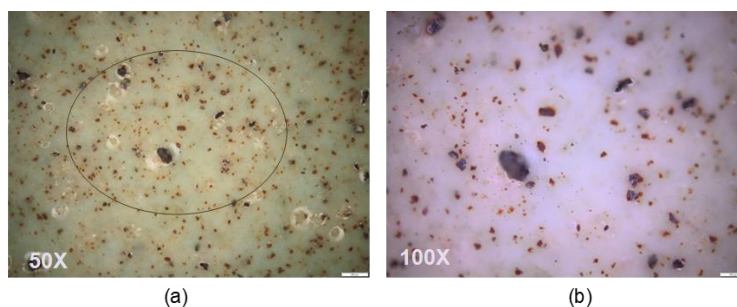


**Figura 5.14.** Macrostructura glazurilor tratate termic la  $1030\text{ }^\circ\text{C}$ : (a) glazură opacă cu 10%  $PbCrO_4$ ; (b) glazură transparentă cu 10%  $PbCrO_4$  (c) glazură opacă cu 10%  $BaCrO_4$ ; (d) glazură transparentă cu 10%  $BaCrO_4$ : mărire 50x

În literatura de specialitate este specificat faptul că aceste tipuri de defecte de suprafață pot avea drept cauze un conținut prea ridicat de oxid de aluminiu și de dioxid de siliciu, aceștia fiind compușii de bază din structura glazurilor care au rol foarte important în creșterea temperaturii de topire a glazurii, creșterea vîscozității și îmbunătățirea aderenței glazurii crude.

O altă cauză a apariției acestor defecte poate fi lipsa oxidului de plumb din compoziția glazurilor. Un program de tratare termică neadecvat poate conduce, de asemenea, la apariția unor astfel de defecte de suprafață.

Glazura opacă și glazura transparentă, cu adaos de hidroxid feric în proporție de 10% în compoziție, au prezentat după operația de tratare termică, un defect caracterizat prin prezența unor grăunți de pigment în glazurile solidificate, vizibili cu ochiul liber. (Figura 5.15).



**Figura 5.15.** Macrostructura glazurii opace cu 10% oxid feric tratată termic la 1030 °C: a) mărire 50x; b) mărire 100x

Un defect similar a fost observat și la eșantionul ceramic cu glazură opacă și adaos de 10% hidroxid cromic și, în mai mică măsură a fost observată prezența incluziunilor în structura glazurii solidificate corespunzătoare eșantionului cu glazură opacă și adaos de 3% cromat de plumb. Apariția acestui defect poate fi cauzată de faptul că punctele de topire ale pigmentilor sintetizați din nămolurile de galvanizare și utilizați la colorarea glazurilor ceramice sunt mai mari decât punctul de topire al glazurilor.

Toate eșantioanele ceramice cu glazură transparentă și glazură opacă, au prezentat modificări de culoare, după tratamentul termic la 1030 °C (a se vedea Figura 5.3). Apariția acestui fenomen poate avea diferite cauze în funcție de caracteristicile compoziționale ale pigmentilor, existența unor impurități, a condițiilor de ardere sau a compatibilității pigmentilor cu cele două glazuri utilizate în cadrul cercetărilor experimentale.

## 5.7. Determinarea toxicității glazurilor tratate termic

### 5.7.1. Determinarea toxicității glazurilor prin teste de levigare

Verificarea toxicității a fost realizată pe probe ceramice glazurate, pentru ambele tipuri de glazură, criteriul de selectare fiind lipsa defectelor sau defectele cele mai vizibile, precum și cu conținutul cel mai mic și cel mai mare de pigment introdus în glazuri. În Tabelul 5.4 sunt prezentate eșantioanele ceramice cu glazuri tratate termic care au făcut obiectul experimentărilor efectuate pentru determinarea toxicității [255].

**Tabel 5.4.** Eșantioane ceramice cu glazuri tratate termic, analizate în vederea determinării toxicității

Cod probă	Tipul de glazură	Pigment	Conținut de pigment (%)
P1	Opacă	Hidroxid feric	10%
P2	Transparentă	Hidroxid feric	10%
P3	Opacă	Cromat de plumb	3%
P4	Transparentă	Cromat de plumb	10%
P5	Opacă	Hidroxid cromic	10%
P6	Transparentă	Hidroxid cromic	10%



Cod probă	Tipul de glazură	Pigment	Conținut de pigment (%)
P7	Opacă	Cromat de bariu	3%
P8	Transparentă	Cromat de bariu	10%

În Figurile 5.16 – 5.18 sunt prezentate grafic rezultatele testelor de levigare efectuate pe eșantioanele ceramice cu glazuri tratate termic, pentru metalele grele: zinc, crom total și plumb, comparativ cu limitele maxime admisibile pentru acceptarea deșeurilor pe depozite de deșeuri inerte, în conformitate cu cerințele Ordinului nr. 95/2005 privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri, cu modificările și completările ulterioare.

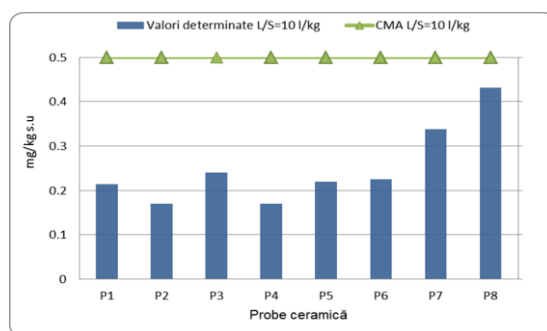


Figura 5.16. Teste de levigare a probelor ceramice glazurate– Crom total

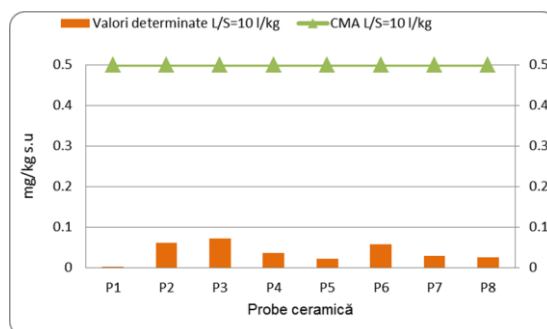


Figura 5.17. Teste de levigare a probelor glazurate – Plumb

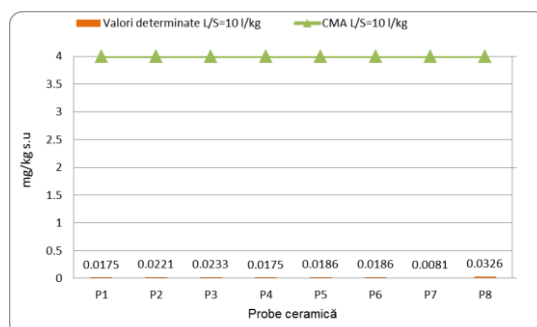


Figura 5.18. Teste de levigare a probelor ceramice glazurate – Zinc

Pentru toate probele ceramice glazurate supuse testelor de levigare, cantitatea totală de crom a fost mai mică comparativ cu limita maximă admisă stabilită de legislația în vigoare pentru deșeuri inerte și care este de 0,5 mg/kg SU.

Analizând rezultatele testelor de levigare obținute pentru plumb și zinc (Figurile 5.17 și 5.18) se poate observa că probele ceramice glazurate analizate au fost sigure și netoxice, rezultatele determinate pentru metalele analizate încadrându-se cu mult sub cea mai mică concentrație maximă admisă de legislația în vigoare și anume cea pentru acceptarea deșeurilor pe depozite de deșeuri inerte: 0,5 mg/kg SU pentru plumb și 4 mg/kg SU pentru zinc.

### 5.7.2. Determinarea emisiei de plumb și cadmiu din plăcile ceramice

În Figurile 5.19 și 5.20 sunt prezentate grafic rezultatele testului de determinare a emisiei de plumb și cadmiu a probelor ceramice glazurate, comparativ cu limitele maxim admisibile prevăzute în Hotărârea nr. 1197 din 24 octombrie 2002, cu modificările și completările ulterioare, pentru aprobarea Normelor privind materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele.

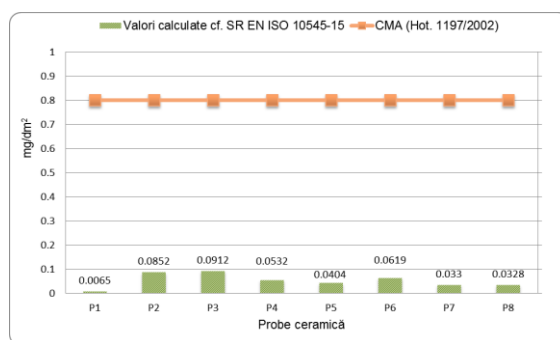


Figura 5.19. Rezultatele testului de determinare a emisiei de plumb din probele ceramice glazurate

Rezultatele obținute indică o bună stabilitate chimică a probelor analizate din punct de vedere a emisiei de plumb și scoate în evidență faptul ca plumbul a fost fixat cu succes în structura vitroasă a glazurilor ceramice solidificate.

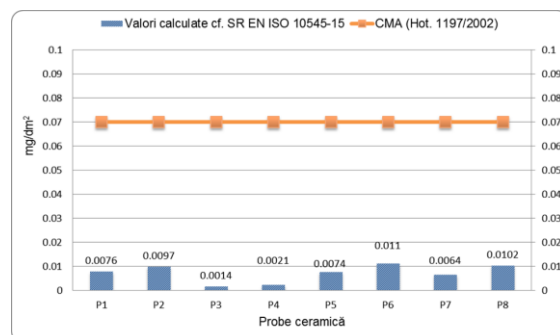


Figura 5.20. Rezultatele testului de determinare a emisiei de cadmiu din probele ceramice glazurate

Rezultatele obținute indică o bună stabilitate chimică a probelor analizate din punct de vedere a emisiei de cadmiu și scoate în evidență faptul ca metalul a fost fixat cu succes în structura vitroasă a glazurilor ceramice solidificate.

### 5.8. Concluzii parțiale

Spectrele de difracție ale probelor ceramice tratate termic, cu conținut de cromat de plumb și cromat de bariu, au prezentat tendință de cristalizare similară. De asemenea, acestea au evidențiat atât prezența dioxidului de siliciu  $\text{SiO}_2$  care este componentul majoritar în cele două tipuri de glazuri, cât și caracterul preponderent amorf al glazurilor și prezenta a mici faze cristaline.

Spectrele de difracție ale probelor cu glazură opacă și glazură transparentă, preparate fiecare cu 10% hidroxid feric și tratate termic, au scos în evidență prezența a doi oxizi de fier ca principali compuși în glazura opacă și caracterul preponderent amorf al glazurii transparente, cu interferențe slabe atribuite dioxidului de siliciu și oxidului de fier.

Imaginile SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% hidroxid feric, materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% hidroxid cromic și materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% cromat de bariu tratate termic la 1030 °C, au evidențiat zonele de tranziție de la materialul ceramic de bază cristalin la straturile de glazură amorfă, precum și zonele de difuzie a glazurilor în materialul suport, respectiv de fixare a glazurilor pe suprafața materialului ceramic de bază.

Anumite eșantioane cu glazuri tratate termic, au prezentat unele defecte de suprafață asociate cu bule sau găuri vizibile în straturile de glazuri solidificate sau cu prezența unor grăunți de pigment în glazurile solidificate.

Toate glazurile au prezentat modificări de culoare, fie datorită vaporizării compușilor oxidanți (de exemplu, oxidul de crom), fie datorită temperaturii de ardere neadecvată, în general prea ridicată sau a atmosferei cuptorului.

Rezultatele obținute privind studiul migrării metalelor grele (Cr, Pb, Zn, Fe, Cd) din glazurile tratate termic prin teste de levigare, au dovedit compatibilitatea glazurii cu metalele grele încorporate. De asemenea, rezultatele au evidențiat o stabilitate chimică a glazurii solidificate. Cantitățile de crom, plumb și zinc levigate în apa distilată ca soluție de testare și cantitățile de plumb și cadmiu în acid acetic 4% ca soluție de testare au fost semnificativ mai mici comparativ cu limitele maxime admise specificate în legislația națională aplicabilă.

## CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE

### 6.1. Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată "*Contribuții privind valorificarea în industria materialelor ceramice, pentru glazuri, a ionilor metalici extrași din nămoluri rezultate din procese de realizare a acoperirilor metalice*" a avut ca obiectiv obținerea unor compuși utili sub formă de hidroxizi sau săruri metalice de crom și fier, prin procedee de extracție selectivă a ionilor metalici din nămoluri de galvanizare, în scopul reintroducerii acestora sub formă de pigmenți în matrici vitroase stabile de tipul glazurilor.

De asemenea, s-a urmărit denocivizarea nămolului de galvanizare considerat ca fiind periculos, în vederea asigurării depozitării acestuia în condiții de siguranță, atât pentru mediul înconjurător cât și pentru sănătatea umană.

În continuare, sunt prezentate concluziile generale care au rezultat din elaborarea tezei de doctorat.

1. Nămolurile de galvanizare utilizate pentru dezvoltarea procedurilor de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) și fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) au avut proveniență diferită, respectiv un nămol proaspăt rezultat din procesul de epurare apelor uzate provenite de la o instalație pentru tratarea suprafețelor metalice (cod: N1) și un nămol depozitat de peste 20 de ani într-un decantor al unei stații dezafectate de epurare a apelor uzate rezultate din diverse procese de acoperire a suprafețelor metalice (cod: N2).

2. Pentru extracția ionilor ( $\text{Cr}^{6+}$ ) și ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din cele două nămoluri de galvanizare, a fost concepută la nivel de laborator o instalație experimentală care a permis agitarea continuă a probelor și varierea unor parametri tehnologici cu influență asupra procesului de solubilizare, precum temperatura de reacție și durata reacției.

3. Deoarece cromul se găsește în nămolurile de galvanizare sub formă de compus insolubil de crom trivalent [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ], solubilizarea ionilor de crom a fost realizată prin oxidarea acestuia de la crom trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) la crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ), agentul de oxidare utilizat fiind hipocloritul de sodiu ( $\text{NaOCl}$  12%), în mediu puternic alcalin, la un  $\text{pH}=12,0-12,5$ , asigurat de adaosul de hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$  20%).

4. Prezența cianurilor în compoziția nămolului N2, în procent de 0,5%, a dus la orientarea cercetărilor experimentale către un procedeu hidrometalurgic de extracție a ionilor de crom în mediu puternic alcalin, pentru a evita riscul eliberării ionului cianură ( $\text{CN}^-$ ) în atmosferă, deci s-au asigurat condiții de oxidare a acestuia concomitent cu oxidarea cromului.

5. Studiul influenței parametrilor tehnologici (timp de reacție, temperatura de reacție, exces de agent de oxidare) asupra reacției de solubilizare a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ), respectiv asupra randamentului de extracție a acestora din nămolurile de galvanizare a scos în evidență următoarele aspecte: cel mai bun randament de extracție a ionilor de crom hexavalent din nămolul N1 ( $\eta_{\text{Cr}(\text{N}1)} = 84,20\%$ ) a fost obținut într-o singură treaptă de extracție,

la temperatura de reacție 80 °C, timp de reacție 30 minute și un exces de 200% agent de oxidare NaOCl în concentrație procentuală de 12%, iar cel mai bun randament de extracție a ionilor de crom hexavalent pentru nămolul N2 ( $\eta_{Cr(N2)} = 93,19\%$ ) a fost obținut în două trepte de extracție, la temperatura de reacție de 90 °C, timp de reacție 30 minute și un exces de agent de oxidare NaOCl 12% de 300%.

6. Cercetările experimentale au evidențiat faptul că temperatura de reacție este un parametru tehnologic care influențează procesul de extracție a ionilor de crom din nămolurile de galvanizare, randamentul de extracție crescând odată cu creșterea temperaturii.

7. Fierul în turtele de nămol rezultate după extracția ionilor de crom hexavalent este sub formă de fier bivalent ( $Fe^{2+}$ ), fier trivalent ( $Fe^{3+}$ ) și fier hexavalent ( $Fe^{6+}$ ). Ionii de fier trivalent ( $Fe^{3+}$ ) au fost extrași în mediu puternic acid, la un pH=1,0-1,5 obținut prin adaosul de acid sulfuric ( $H_2SO_4$  20%), urmând apoi oxidarea fierului bivalent ( $Fe^{2+}$ ) la fier trivalent ( $Fe^{3+}$ ) cu apă oxigenată ( $H_2O_2$  30%), pentru nămolul N1 și fără adaos de apă oxigenată, pentru nămolul N2.

8. Studiul influenței parametrilor tehnologici (timp de reacție și temperatura de reacție) asupra randamentului de extracție a ionilor de fier trivalent ( $Fe^{3+}$ ) a scos în evidență faptul că, cel mai bun randament de extracție a ionilor de fier din nămolul N1 a fost obținut la temperatura de reacție 80 °C și timp de reacție 30 minute ( $\eta_{Fe(N1)} = 98,50\%$ ) și cel mai bun randament de extracție a ionilor de fier din nămolul N2 a fost obținut la temperatura de reacție 70 °C și timp de reacție 30 minute, în două trepte de extracție ( $\eta_{Fe(N2)} = 95,20\%$ ).

9. Randamente reduse de extracție atât a cromului hexavalent cât și a fierului trivalent au fost obținute în cazul nămolului N2, acesta fiind un nămol depozitat de peste 20 de ani într-un decantor. Acest aspect scoate în evidență corelația între procesul de solubilizare a ionilor metalici și vârsta nămolurilor, solubilizarea ionilor metalici, respectiv dizolvarea lor în soluție realizându-se cu dificultate din cauza structurii stabile a nămolului învechit.

10. Sinteza pigmentilor pe bază de crom și fier din soluțiile rezultate în urma procesului de solubilizare a ionilor metalici din nămoluri s-a efectuat prin precipitarea acestora din soluție, obținându-se astfel compuși de tipul hidroxizilor și sărurilor metalice de crom trivalent ( $Cr^{3+}$ ), crom hexavalent ( $Cr^{6+}$ ) și fier trivalent ( $Fe^{3+}$ ).

11. Au fost sintetizați patru pigmenți, și anume: hidroxid cromic [ $Cr(OH)_3$ ] denumit și pigment verde de crom, hidroxid feric [ $Fe(OH)_3$ ] sau pigment roșu-brun de fier, cromat de plumb ( $PbCrO_4$ ) denumit și pigment galben de crom și cromat de bariu ( $BaCrO_4$ ) un alt pigment de culoare galbenă.

12. Pigmentul verde de crom  $Cr(OH)_3$  a fost obținut prin reducerea cromului hexavalent ( $Cr^{6+}$ ) la crom trivalent ( $Cr^{3+}$ ) în mediu acid, la un pH cuprins între 2,0 și 2,5 și prin precipitarea acestuia completă cu hidroxid de sodiu (NaOH 20%), la pH=7. Studiile experimentale au scos în evidență faptul că adăugarea unui exces de agent reducător, piro-sulfitul de sodiu, influențează reacția de precipitare a cromului sub formă de hidroxid, randamentul de recuperare a acestuia din soluție fiind de 98,50%, la un exces de reactiv de 30%.

13. Pigmenții galbeni pe bază de crom, cromatul de plumb ( $PbCrO_4$ ) și cromatul de bariu ( $BaCrO_4$ ), au fost sintetizați prin precipitarea acestora cu acetat de plumb și clorură de bariu. Investigarea variației excesului de reactivi de precipitare au scos în evidență, în cazul

cromatului de plumb și a cromatului de bariu, faptul că randamentul de precipitare, respectiv de recuperare a ionilor de crom din soluție crește odată cu excesul de reactiv de precipitare, acesta fiind de aproape 100%.

14. Hidroxidul feric, pigmentul roșu-brun de fier, a fost obținut prin precipitarea completă a fierului trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din soluțiile rezultate în faza de extracție a fierului cu hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$  20%).

15. Analiza compoziției chimice elementale prin metoda fluorescenței de raze X (XRF) a evidențiat puritatea pigmentilor sintetizați. Componenta principală a pigmentului verde de crom  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  este cromul (89,354%), la pigmentului galben de crom ( $\text{PbCrO}_4$ ) plumbul este componentul principal, în proporție de 75,2%, apoi crom în proporție 23,6%. Pigmentul galben de crom  $\text{BaCrO}_4$  conține în principal bariu (72,8%) și crom (25,1%) iar pigmentul roșu-brun de fier  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  are fier ca și component principal (73,37%) și proporții variate de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ . Impurități care provin cel mai probabil din procesul de extracție a ionilor metalici, au fost identificate la oxidul cromatic, și anume  $\text{Na}_2\text{O} \approx 6\%$  iar la oxidul feric  $\text{Na}_2\text{O} \approx 9,4\%$ .

16. Pigmenții sintetizați din nămoluri de galvanizare au fost caracterizați din punct de vedere structural prin analize de difracție raze X și microscopie electronică de baleiaj (SEM). Analizele termice simultane (TG/DSC) au fost efectuate pentru a stabili în ce mod variația de temperatură produce efecte endotermice/exotermice care apar în pigmenți în timpul tratamentului termic, respectiv pierderi de masă asociate și efecte calorimetrice și pentru a evidenția stabilitatea termică a pigmenților la temperaturi înalte.

17. În ceea ce privește hidroxidul cromatic  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , denumit și pigment verde de crom, spectrul de difracție a scos în evidență structura amorfă în totalitate a acestuia.

18. Curbele TG/DSC ale hidroxidului cromatic au evidențiat efectele endotermice și exotermice în timpul tratamentului termic (până la  $800^\circ\text{C}$ ), pierderea de masă 14,93% înregistrându-se la  $430^\circ\text{C}$ , când a avut loc un efect exoterm și care a corespuns dehidroxilării  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , cu schimbarea stării de oxidare a cromului din  $\text{Cr}^{3+}$  în  $\text{Cr}^{6+}$ . În oxidul cromatic ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), cromul are valența  $3^+$ . La temperatura de  $708^\circ\text{C}$  a fost înregistrat un peak care s-a asociat cu debutul procesului de topire a oxidului cromatic ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

19. Imaginile SEM ale hidroxidului cromatic netratat termic au evidențiat prezența unor formațiuni aglomerate de mici dimensiuni, gelice și slab cristalizate, încorporate uniform într-o matrice amorfă. În urma tratamentului termic la  $800^\circ\text{C}$  și a pierderii apei din structură, a fost evidențiată o textură granulară, cristalină, rezultatele fiind în conformitate cu analizele TG/DSC.

20. În ceea ce privește cromatul de plumb  $\text{PbCrO}_4$ , spectrul de difracție a evidențiat o structura cristalină, cu interferențe de mare intensitate, identificându-se o fază unică monoclinică de cromat de plumb  $\text{PbCrO}_4$ , putându-se considera că pigmentul are un grad de puritate avansat, acest rezultat fiind în concordanță cu rezultatele analizei XRF.

21. Analiza termică simultană TG/DSC a cromatului de plumb a evidențiat prezența unui efect exotermic indexat pe curba DSC, cu maximum  $738^\circ\text{C}$ , însoțit de o pierdere în masă de 0,72% care a corespuns transformării de fază a structurii monazitului în formă de baritină. Pierderea totală de masă înregistrată pe curba TG a cromatului de plumb a fost de 1,96%.

22. Imaginile SEM ale cromatului de plumb netratat termic au evidențiat prezența particulelor poliedrice dispersate de  $\text{PbCrO}_4$ , cu dimensiuni de la  $0,4\ \mu\text{m}$  la  $2\ \mu\text{m}$ , în timp ce pigmentul supus tratării termice la  $700^\circ\text{C}$  a prezentat o structură compactă cu particule

aglomerate sferice de dimensiuni mărite până la 8  $\mu\text{m}$ , strâns legate și cu granițe intergranulare vizibile cu joncțiuni, fiind astfel scos în evidență efectul temperaturii asupra creșterii particulelor.

23. Spectrul de difracție al cromatului de bariu  $\text{BaCrO}_4$  a evidențiat un grad de cristalinitate ridicat al acestui compus, toate peakurile de difracție fiind indexate perfect ca fază ortorombică de  $\text{BaCrO}_4$ , componentele minore apărute în timpul reacției de sinteză fiind slab cristalizate, astfel se poate concluziona că acest pigment prezintă un grad de puritate avansat, rezultatele fiind în bună corelare cu rezultatele analizei XRF.

24. Curba DSC a cromatului de bariu a înregistrat un efect termic la temperaturi cuprinse între 570  $^{\circ}\text{C}$  și 770  $^{\circ}\text{C}$ , când a avut loc o pierdere în masă de 0,25%, pierderea totală în greutate înregistrată fiind de 2,2%. Spre deosebire de ceilalți pigmenți, la sfârșitul tratamentului termic, culoarea cromatului de bariu s-a transformat din galben în verde, ceea ce a sugerat instabilitatea termică a compusului și descompunerea lui.

25. Imaginile SEM ale cromatului de bariu netratat termic au evidențiat o textură fină a particulelor, cu tendință de aglomerare a celor de foarte mici dimensiuni și o distribuție unimodală. Proba tratată termic la 800  $^{\circ}\text{C}$  a avut o structură fără pori, în care particulele poliedrice, cu o dimensiune de aproximativ 5  $\mu\text{m}$ , au prezentat laturile și margini bine definite.

26. Pentru hidroxidul feric, denumit și pigment roșu-brun de fier, spectrul de difracție a scos în evidență un caracter preponderent amorf și prezența unor structuri slab cristaline într-o formațiune preponderent gelică.

27. Analiza TG/DSC a hidroxidului feric a evidențiat apariția efectelor endoterme la temperaturi sub 450  $^{\circ}\text{C}$ , când pierderea de masă de 22,39% s-a atribuit pierderii apei legată fizic și chimic și apariția fenomenelor exoterme prin pierderea legăturilor  $\text{OH}^-$  și cristalizarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la temperatura de 601  $^{\circ}\text{C}$  și o pierdere de masă de 4,09%.

28. Imaginile SEM ale hidroxidului feric au evidențiat transformările care au avut loc la nivel morfologic, induse de tratamentul termic până la 800  $^{\circ}\text{C}$ . Astfel, dacă pigmentul netratat termic a avut o structură preponderent amorfă cu formațiuni poliedrale slab cristalizate, dispersate în matricea amorfă, tratamentul termic al pigmentului a dus la apariția unor particule de dimensiuni nanometrice de  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

29. Valorificarea ionilor metalici extrași din nămolurile de galvanizare s-a efectuat prin înglobarea lor ca pigmenți în glazuri. Deoarece cromatul de plumb ( $\text{PbCrO}_4$ ) și cromatul de bariu ( $\text{BaCrO}_4$ ) sunt doi compuși toxici, săruri ale cromului hexavalent, se recomandă valorificarea lor în materiale ceramice pentru uz decorativ care nu intră în contact cu alimentele.

30. Au fost stabilite diverse compoziții de glazuri (opacă și transparentă) cu pigmenții sintetizați din nămolurile de galvanizare și s-a analizat influența introducerii controlate și în concentrații diferite a pigmenților cu conținut de crom și fier asupra comportării glazurilor. Cantitățile de pigmenți au fost adăugați în proporții de 3%, 5% și 10% în soluții preparate cu glazură opacă și glazură transparentă.

31. Obținerea materialelor ceramice glazurate s-a realizat printr-un program de ardere dublă: arderea masei ceramice uscate natural, în atmosferă neutră, timp de 7 ore la temperatura de 1070  $^{\circ}\text{C}$ , cu un palier la temperatura maximă de 15 minute și răcire lentă 17 ore, urmată de tratarea termică a probelor ceramice glazurate în condiții similare, cu excepția temperaturii care a fost de 1030  $^{\circ}\text{C}$ .

32. Analiza XRD a glazurilor (opacă și transparentă) a evidențiat caracterul preponderent vitros al acestora și prezența unor cristale fine de dioxid de siliciu în ambele glazuri sau a altor compuși specifici cum ar fi oxidul de ceriu în glazura opacă, rezultatele fiind în corelare cu rezultatele analizei XRF.

33. În ceea ce privește gradul de cristalinitate și compoziția mineralogică a glazurilor cu adaos de pigmenți, tratate termic la temperatura de 1030 °C, acestea s-au modificat ca urmare a diversității compoziționale, fapt care a fost evidențiat prin analize XRD ale unor probe alese aleator.

34. Astfel, spectrele de difracție ale probelor ceramice tratate termic la 1030 °C, cu glazurile studiate și conținut variat de cromat de plumb a scos în evidență: în glazura opacă cu 10% cromat de plumb – prezența ca fază majoritară monoclinică a cromatului de plumb ( $\text{PbCrO}_4$ ), în glazura opacă cu 3% cromat de plumb – prezența ca fază majoritară tetragonală a tetraoxidul de plumb ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) alături de  $\text{SiO}_2$  provenit din componența glazurii și interferențe slabe atribuite metacaolinitului. Spectrul probei cu glazură transparentă și 5% cromat de plumb, evidențiază caracterul amorf al glazurii și mici faze cristaline, identificate ca fiind miniu de plumb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (sistem de cristalizare tetragonal) și oxidul cromic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (sistem de cristalizare romboedric).

35. Spectrele de difracție a materialelor ceramice cu glazură opacă și 10% cromat de bariu au evidențiat prezența a două faze cristaline principale și anume  $\text{BaCrO}_3$  (sistem de cristalizare romboedric) și  $\text{Ba}_3\text{CrO}_5$  (sistem de cristalizare tetragonal). În cazul glazurii transparente cu 10% cromat de bariu a fost evidențiată prezența fazei monoclinice de  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . Glazura transparentă a avut un caracter preponderent amorf, având o aptitudine la omogenizare mult mai adecvată decât cea opacă.

36. În ceea ce privește analizele XRD ale materialelor ceramice de bază cu glazură opacă și 10% hidroxid feric și pentru glazură transparentă cu 10% hidroxid feric, spectrele de difracție evidențiază prezența oxidului de fier  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sistem de cristalizare tetragonal), respectiv a oxidului de fier  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (în care Fe are valența  $2^+$  sau  $3^+$ ) și care are sistem de cristalizare cubic. Glazura transparentă are un caracter preponderent amorf, în spectrul de difracție decelându-se o interferență mai puțin intensă atribuită dioxidului de siliciu și interferențe slabe ale oxidului de fier  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sistem de cristalizare romboedric).

37. Imaginile SEM ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% hidroxid feric, ale materialului cu glazură transparentă și 10% hidroxid cromic și ale materialului ceramic cu glazură transparentă și 10% cromat de bariu, tratate termic la 1030 °C, au evidențiat cu claritate zonele de tranziție de la materialul ceramic de bază cristalin la straturile de glazură amorse, precum și zonele de difuzare, respectiv de fixare a glazurilor pe suprafața materialului ceramic de bază.

38. În cazul materialului ceramic cu glazură și adaos de 10% hidroxid cromic, în masa amorfă a glazurii apar, sub formă de incluziuni, formațiuni cristaline asemănătoare cristalelor de oxid cromic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cauzate de omogenizarea insuficientă dintre glazură și pigment sau din cauza temperaturii mari de coacere a glazurii.

39. Anumite eșantioane cu glazuri tratate termic, au prezentat unele defecte de suprafață care pot fi atribuite mai multor cauze.

40. Atât glazurile transparentă și opacă cu conținut de 10% cromat de plumb, cât și glazurile transparente și opacă cu conținut de 10% cromat de bariu au prezentat defecte



asociate cu bule sau găuri vizibile în straturile glazurilor solidificate, a căror apariție poate avea mai multe cauze, cel mai probabil fiind cauzate de emisiile vaporilor de H<sub>2</sub>O și CO<sub>2</sub> în timpul operației de tratare termică.

41. Ambele glazuri opacă și transparentă, cu conținut de 10% hidroxid feric, glazura opacă cu conținut de 10% hidroxid cromic și glazura opacă cu adaos de 3% cromat de plumb au prezentat un defect caracterizat prin prezența unor grăunți de pigment în glazurile solidificate, cel mai probabil cauzată de granulometria pigmentilor și a punctelor de topire ale acestora mai mari decât punctul de topire al glazurilor.

42. Toate glazurile au prezentat modificări de culoare, fie datorită vaporizării compușilor oxidanți (de exemplu, oxidul de crom), fie datorită temperaturii de ardere neadecvată, în general prea ridicată sau a atmosferei din cuptor.

43. Emisia de substanțe toxice are o foarte mare importanță pentru condițiile igienico-sanitare ale produselor ceramice, verificarea toxicității glazurilor solidificate efectuându-se prin teste de levigare (agent de levigare apă distilată) și teste pentru determinarea emisiei de plumb a probelor ceramice glazurate (în soluție de acid acetic 4%).

44. Verificarea toxicității a fost realizată pentru ambele tipuri de glazură, criteriul de selectare fiind lipsa defectelor sau defectele cele mai vizibile, precum și pentru conținutul cel mai mic și cel mai mare de pigment introdus în glazuri.

45. Rezultatele testelor de levigare au arătat că probele de ceramică cu glazuri tratate termic și cantități variate de pigmenti studiați au fost sigure și netoxice, iar rezultatele determinate s-au încadrat cu mult sub cea mai mică concentrație maximă admisă de legislația în vigoare.

46. Rezultatele testului de determinare a emisiei de plumb și cadmiu au arătat că valorile calculate pentru emisia de plumb și cele calculate pentru emisia de cadmiu s-au situat cu mult sub limita maxim admisibilă de 0,8 mg/dm<sup>2</sup> pentru plumb și 0,07 mg/dm<sup>2</sup> pentru cadmiu, prevăzute în Hotărârea nr. 1197 din 24 octombrie 2002, cu modificările și completările ulterioare.

47. Rezultatele obținute au indicat o bună stabilitate a probelor ceramice glazurate analizate și au scos în evidență faptul ca metalele au fost fixate cu succes în structura vitroasă a glazurilor solidificate. Calculele randamentelor de fixare a metalelor grele din fiecare probă analizată au scos în evidență valori de peste 99,99 % a randamentelor de fixare.

48. Rezultatele cercetării au o deosebită importanță pentru că demonstrează posibilitatea fixării pigmentilor extrași din nămoluri de galvanizare în structura vitroasă a glazurilor solidificate și utilizarea produselor ceramice ca produse decorative, fără efecte toxice asupra mediului și sănătății umane.

## 6.2. Contribuții originale

Tema de cercetare abordată în cadrul tezei de doctorat, se înscrie în preocupările actuale pentru valorificarea compușilor utili recuperați din deșeuri periculoase, în diverse industrii și pentru reducerea impactului negativ al metalelor grele asupra mediului și sănătății umane. Cercetările experimentale care au contribuit la realizarea prezentei teze de doctorat, prezintă elemente de noutate față de stadiul actual al cunoașterii privind extracția de ioni metalici din nămoluri de la acoperiri metalice și de introducerea acestora sub formă de pigmenti

în glazuri pentru materiale ceramice decorative, deoarece au dus la obținerea de noi materiale (diferite tipuri de glazuri colorate) și la reducerea poluării mediului înconjurător.

Principalele contribuții ale autoarei tezei de doctorat se prezintă în continuare.

1. Realizarea unui studiu bibliografic, axat pe datele din literatura de specialitate privind valorificarea în industria materialelor ceramice, pentru glazuri, a ionilor metalici extrași din nămoluri cu conținut de metale grele, rezultate din tehnologiile de obținere a acoperirilor metalice.

2. Utilizarea și caracterizarea a două tipuri de nămoluri de galvanizare, de proveniență diferită, pentru extracția ionilor metalici: un nămol proaspăt colectat de la epurarea apelor uzate provenite de la o instalație pentru tratarea suprafețelor metalice și un nămol depozitat de peste 20 de ani într-un decantor al unei stații dezafectate de epurare a apelor uzate, rezultate din diverse procese de acoperire a suprafețelor metalice.

Cercetările experimentale au scos în evidență faptul că, structura și compoziția chimică a nămolului depozitat o perioadă îndelungată de timp, au fost mult mai stabile decât cele ale nămolului proaspăt, iar solubilizarea ionilor metalici a fost mai lentă, astfel că randamentele de extracție a acestora au fost mai scăzute.

3. Proiectarea și realizarea instalației experimentale de laborator pentru solubilizarea ionilor metalici de crom și fier în vederea extracției lor din nămolurile de galvanizare.

4. Dezvoltarea unui procedeu de extracție a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) din nămoluri de galvanizare, în mediu puternic alcalin, concomitent cu oxidarea cianurilor identificate în compoziția unuia din nămolurile utilizate, evitându-se astfel eliberarea ionului cian ( $\text{CN}^-$ ) și formarea acidului cianhidric ( $\text{HCN}$ ) gazos, foarte toxic.

5. Dezvoltarea unui procedeu de extracție a ionilor de fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) din nămolul rămas după extracția ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ), în mediu puternic acid.

6. Investigarea influenței diferiților parametri de extracție (temperatura de reacție, timpul de reacție și excesul de reactiv - agentul de oxidare) asupra reacției de solubilizare a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ), respectiv asupra randamentului de extracție a acestora din nămolurile de galvanizare. S-a constatat că temperatura de reacție este un parametru important în timpul procesului de oxidare, prin urmare randamente mai bune de dizolvare a ionilor de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) în soluție au fost obținute odată cu creșterea temperaturii.

7. S-a analizat influența excesului de agenți de precipitare asupra reacțiilor de precipitare și implicit asupra randamentului de recuperare a pigmentilor din soluția rezultată în urma procesului de solubilizare.

8. S-a realizat sinteza pigmentilor: hidroxid cromic [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ] denumit și pigment verde de crom, hidroxid feric [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] sau pigment brun de fier, cromat de plumb ( $\text{PbCrO}_4$ ) denumit și pigment galben de crom și cromat de bariu ( $\text{BaCrO}_4$ ) care este tot un pigment galben. Acești pigmenti conțin ionii de crom hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) sau de fier trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ), extrași din nămoluri de galvanizare.

9. S-a urmărit denocivizarea unor nămoluri de galvanizare considerate ca fiind deșeuri periculoase, prin extracția selectivă a ionilor metalici de crom și fier sub forma unor hidroxizi sau săruri de crom, în scopul reintroducerii acestora sub formă de pigmenti în matrici vitroase, stabile, de tipul glazurilor pentru materiale ceramice decorative.

10. Caracterizarea din punct de vedere chimic, structural, a pigmentilor sintetizați din nămolurile de galvanizare, a stabilității termice a acestora la temperaturi ridicate, s-a realizat prin efectuarea de analize XRF, XRD, SEM și TG/DSC.

11. S-a cercetat obținerea de glazuri colorate pentru materiale ceramice decorative, prin utilizarea a două tipuri de glazuri (opacă și transparentă) și introducerea în diferite concentrații în compoziția glazurilor a pigmentilor extrași din nămoluri de galvanizare.

12. Cercetările privind obținerea și caracterizarea glazurilor colorate cu un conținut variat de pigmenți anorganici sintetizați din nămoluri de galvanizare, s-au axat pe determinarea proprietăților chimice, structurale, prin metode de investigare moderne, precum cele bazate pe analize XRF, SEM, XRD.

13. Determinarea eco-toxicității glazurilor s-a realizat prin teste de levigare sau teste pentru determinarea emisiei de plumb și cadmiu din acestea. Rezultatele obținute au indicat o bună stabilitate a probelor ceramice glazurate și au scos în evidență faptul că, ionii metalici au fost fixați în structura vitroasă a glazurilor solidificate, ceea ce susține contribuția cercetărilor prezentate în lucrare pentru obținerea de noi materiale și de reducere a poluării mediului înconjurător.

### 6.3. Perspective

Cercetările experimentale efectuate în cadrul acestei teze de doctorat, deschid oportunitatea și posibilitatea dezvoltării de noi direcții de cercetare, din care se menționează cele de mai jos.

- Aprofundarea studiilor privind aplicarea procedurii de extracție a ionilor metalici din nămoluri de galvanizare, dezvoltat în cadrul tezei de doctorat, la alte categorii de nămoluri, cu compoziții chimice complexe, similare cu cea a nămolurilor studiate.
- Studiu privind evaluarea nămolurilor de galvanizare pentru dezvoltarea unor procedee de extracție a altor ioni ai metalelor grele prezente în compoziția lor chimică, cum ar fi: cuprul, zincul, plumbul, cadmiul etc..
- Aprofundarea studiului privind obținerea de glazuri cu adaos de pigmenți sintetizați din nămolurile de galvanizare, prin varierea cantităților de pigmenți utilizați pentru colorarea glazurilor dar și a parametrilor tehnologici ai operațiilor de ardere a masei ceramice și a glazurilor, cum ar fi: timpul, temperatura de ardere, atmosfera de ardere etc..
- Studiul utilizării ionilor metalelor crom și fier extrași din nămolurile de galvanizare și pentru alte aplicații, altele decât industria materialelor ceramice.

## REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

### Publicații științifice în domeniul temei de cercetare

#### Publicatii în reviste indexate WoS

1. **Maria-Iuliana Marcus**, Mihaela Andreea Mitu, Maria Vlad, Mariana Mincu, Gina Ghita, Ana Maria Anghel, ***Influence of different electroplating sludge types on the iron ions recovery yield***, Rev. Chim. (Bucharest), Vol. 69, Issue 3 (2018), 618-620, ISSN: 0034-7752, <https://doi.org/10.37358/RC.18.3.6161>, WOS:000430946500018, Factor de Impact: 1.605.

2. Mihaela Andreea Mitu, **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Cristina Mihaela Balaceanu, ***Stability of ceramic glazes obtained by valorification of anorganic pigments extracted from electroplating sludge***, REV. CHIM. (Bucharest), Vol. 69, Issue 3 (2018), 571-574, ISSN: 0034-7752, <https://doi.org/10.37358/RC.18.3.6151>, WOS:000430946500008, Factor de impact: 1.605

3. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Maria Andreea Mitu, Ana-Maria. Anghel, Florica Marinescu, Lucian Laslo, Mihaela Ilie, Robert Szep, Gina Ghita, Monica Matei, Elena Holban, Florina Diana Dumitru, ***Recovery of galvanic sludge by physicochemical mechanisms***, Journal of Environmental Protection and Ecology (JEPE), 18, No 3 (2017), ISSN:1311-5065, <http://www.jepe-journal.info/vol-15-no-2-2014>, Factor de impact: 0.774

#### Publicații în Volume ISI Proceedings

1. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Mihaela Andreea Mitu, ***Influence of different galvanic sludge types on the extraction efficiency of chromium ions***, Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Ltd., vol. 1143 (2017), 108–113, ISSN: 1662-8985, [doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1143.108](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1143.108)

#### Publicații în jurnale indexate baze de date internaționale (BDI)

1. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, György Deák, Andreea Moncea, Ana-Maria Panait, Gelu Movileanu, ***Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge***, REV. CHIM. (Bucharest), Vol. 71, Issue 8 (2020), 13-20, Indexare revistă: SCOPUS, SJR, LetPub, CAS, <https://doi.org/10.37358/RC.20.8.8274>

2. **Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Ileana Mițiu, Mihaela Andreea Mițiu, ***Selective recovery by solubilization of metals ions of chromium, iron and zinc from electroplating***

**sludge to develop pigments for ceramics industry**, The Annals Of “Dunarea De Jos” University Of Galati, Fascicle IX METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, NO 2 (2015), ISSN 1453-083X, Categoria B+ Cod CNCSIS 2015, Indexări revistă: CSA/EBSCO/Copernicus

3. Maria Vlad, Gelu Movileanu, **Iuliana Marcus**, Gheorghe Florea, Alina Cantaragiu, **Neutralization of hazardous waste in vitreous mass of glass**, The Annals Of “Dunarea De Jos” University Of Galati, Fascicle IX METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, NO. 2 – 2012, ISSN 1453 – 083X, Categoria B+ Cod CNCSIS 2015, Indexări revistă: CSA/EBSCO/Copernicus

### Lucrări prezentate la Conferințe și Workshop-uri

#### Participare la Conferințe Internaționale:

1. **Maria-Iuliana Marcus**, Mihaela-Andreea Moncea, Maria Vlad, Ana-Maria Panait, Mihaela Mitiu, György Deák, **Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge**, *The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, ESTAC12, Brașov* (prezentare orală), August 2018

2. **Marcus Maria-Iuliana**, Vlad Maria, Panait Ana-Maria, Moncea Andreea, Mițiu Mihaela Andreea, Movileanu Gelu, **Chemical and structural characterization of chromium-based pigments extracted from hazardous sludge**, *International Conference on Material Science & Engineering, UGALMAT 8th edition*, (poster), octombrie 2018

3. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Mihaela-Andreea Mițiu, Ana-Maria Anghel, Lucian Laslo, Mihaela Ilie, Florica Marinescu, Monica Matei, Elena Holban, **Recovery of galvanic sludge by physico-chemical mechanisms**, *International U.A.B.–B.EN.A. Conference Environmental Engineering And Sustainable Development* (poster), mai 2017

4. **Marcus Maria-Iuliana**, Vlad Maria, Mitiu Mihaela Andreea, **Influence of different galvanic sludge types on the extraction efficiency of chromium ions**, *International Conference on Material Science & Engineering – UGALMAT* (poster), 7th edition, mai 2016

5. **Marcus Maria-Iuliana**, Vlad Maria, Mitiu Ileana, Mitiu Mihaela Andreea, Toba Francisc, **Recovery of heavy metals from electroplating sludge in order to reduce their harmfulness**, *B.EN.A. International Conference - MACODESU, Trabzon, Turkey* (poster), septembrie, 2015

6. **Marcus Maria-Iuliana**, Vlad Maria, Mitiu Ileana, Mitiu Mihaela Andreea, Toba Francisc, **Chromium salts recovery and valorisation techniques from industrial sludge**

*with complex chemical composition, B.EN.A. International Conference - ECOPROWATERS 2015, Viterbo, Italy (poster), octombrie 2015.*

**Participare la Conferințe Naționale:**

1. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Andreea Moncea, Ana-Maria Panait, Gelu Movileanu, **Applications in ceramic glazes of iron hydroxide pigment synthesized from galvanic sludge**, *Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG 2019, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (poster), iunie 2019*

2. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Andreea Moncea, Mihaela Andreea Mitu, Gelu Movileanu, **Characterization of ceramic pigments obtained by extraction from galvanic sludge**, *Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG 2018, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (poster), iunie 2018*

3. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Mihaela Andreea Mițiu, Andreea Moncea, Gelu Movileanu, **Valorisation potential of the inorganic compounds recovered from galvanic sludge in decorative ceramic glazes**, *Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG 2017, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (poster), iunie 2017*

4. **Maria-Iuliana Marcus**, Vlad Maria, Radu Tamara, Balint Lucica, Constantinescu Stela, **Selective extraction of metal compounds from electroplating sludge**, *Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG 2016, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (poster), iunie 2016*

5. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Ileana, Mihaela Andreea Mitu, **Selective recovery by solubilization of metals ions of chromium, iron and zinc from electroplating sludge to develop pigments for ceramics industry**, *Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG 2015, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (poster), iunie 2015*

**Participare Workshop:**

1. **Maria-Iuliana Marcus**, Maria Vlad, Mihaela Andreea Mitu, Gelu Movileanu, **Eco-toxicity of ceramic glazes obtained by using pigments based on chromium and iron extracted from galvanic sludge**, *Workshop "Cele mai bune tehnologii pentru protectia mediului si securitatea muncii in ingineria materialelor", Universitatea „Dunărea de Jos” Galați, Centrul de Cercetare CMM si Departamentul IMSI (poster), Noiembrie 2017*

**BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

- [1] P. Ionescu, V.M. Radu, G.Y. Deak, A. A. Ivanov, E. Diacu, *Lower Danube water quality assessment using heavy metals indexes*, Rev. Chim. (Bucharest), 66 (8) (2015) 1088-1092, ISSN: 0034-7752;
- [2] C. Tociu, E. Diacu, C. Maria, *Minimization of chemical risk by using recovered aluminium from metallurgical slag as coagulant in wastewater treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, 13 (2) (2014) 429-434, ISSN: 1843-3707;
- [3] Petra Ionescu, Violeta-Monica Radu, Deak Gyorgy, Elena Diacu, *Distribution, partition and fluxes of trace heavy metals in the Lower Danube River*, Rev. Chim. (Bucharest), 65 (9) (2014) 1092-1095, ISSN: 0034-7752;
- [4] U.U. Jadhav, H. Hocheng, *A review of recovery of metals from industrial waste*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 54 (2) (2012) 159-167, ISSN 1734-8412;
- [5] T.A. Kurniawana, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*, Chemical Engineering Journal, 118 (1-2) (2006) 83-98, ISSN1385-8947;
- [6] M. Eftimie, E. Marinescu, A. Melinescu, A. Moncea, *Studies regarding the crystallization of some glass compositions with low barium oxide content*, Romanian Journal of Materials, 46 (4) (2016) 538-541, ISSN 2457-502X;
- [15] MĂRCUȘ Maria-Iuliana, VLAD Maria, MÎȚIU Ileana, MÎȚIU Mihaela Andreea, *Selective recovery by solubilization of metals ions of chromium, iron and zinc from electroplating sludge to develop pigments for ceramics industry*, The Annals of “Dunarea De Jos” University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy And Materials Science, 2 (2015) 17-21, ISSN 1453-083X;
- [17] Maria-Iuliana MĂRCUȘ, Maria VLAD, Mihaela Andreea MÎȚIU, *Influence of Different Galvanic Sludge Types on the Extraction Efficiency of Chromium Ions*, Advanced Materials Research, 1143 (2017) 108-113, ISSN 1662-8985;
- [143] Brevet OSIM - *Procedeu complex de valorificare integrală a cromului, din nămoluri cu conținut ridicat de crom*, RO-BOPI 5/2005, pag. 21-22;
- [144] Garole D.J., Garole V.J. And Dalal D.S., *Recovery of Metal Value from Electroplating Sludge* Research Journal of Chemical Sciences, 2 (3) (2012) 61-63, E-ISSN: 2231-606X;
- [145] Brevet OSIM – *Procedeu de separare fracționată a metalelor grele toxice din nămoluri complexe*, RO-BOPI 2/2001, pag. 67-68;

- [146] Brevet OSIM – *Procedeu de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămoluri provenite din activitatea de acoperiri metalice, cu obținerea de compuși utili*, RO-BOPI 8/2019, pag. 79;
- [165] S. Ferrer, A. Mezquita, M.P. Gomez-Tena, C. Machi, E. Monfort, *Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions*, Applied Clay Science, 108 (2015) 28-39, ISSN: 0169-1317;
- [167] G. Costa, M. J. Ribeiro, T. Trindade, J. A. Labrincha, *Development of waste-based ceramic pigments*, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 46 (1) (2007) 7-13;
- [169] F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, M. Cannio, A.M. Ferrari, I. Lancellotti, *Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges*, Journal of Hazardous Materials, 156 (2008) 466–471, ISSN: 0304-3894;
- [170] G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro, A.P.N. Oliveira, G. Monrós, J.A. Labrincha, *Synthesis of Black Ceramic Pigments from Secondary Raw Materials*, Dyes and Pigments, 77 (1) (2008) 137-144, ISSN: 0143-7208;
- [171] L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, C Muntean,  
[https://www.researchgate.net/publication/237773740\\_THE\\_OBTAINING\\_OF\\_IRON\\_RED\\_PIGMENT\\_FROM\\_SLUDGE\\_RESULTED\\_BY\\_SPENT\\_ACID\\_NEUTRALIZATION](https://www.researchgate.net/publication/237773740_THE_OBTAINING_OF_IRON_RED_PIGMENT_FROM_SLUDGE_RESULTED_BY_SPENT_ACID_NEUTRALIZATION)
- [172] Umrantezcan Un, Suzan Eroglu Onpeker, Emel Ozel, *The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge*, Journal of Environmental Management, 200 (2017) 196-203, ISSN: 1095-8630;
- [173] C.Gargori, S.R.Prim, M.L Luser, M.V.Folgueras, G.Monrós, *Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments*, Materials Letters, 218 (2018) 341-345. ISSN: 0167-577X;
- [174] Hana Ovčačíková, Jozef Vlček, Miroslava Klárová, Michaela Topinková, *Metallurgy dusts as a pigment for glazes and engobes*, Ceramics International, 43 (10) (2017) 7789-7796, ISSN: 0272-8842;
- [175] Minxing Du, Yi Du, Zhongtao Chen, Zhongfu Li , Kai Yang, Xingjie Lv, Yibing Feng, *Synthesis and characterization of black ceramic pigments by recycling of two hazardous wastes*, Applied Physics A 123(9) (2017) 123-575, ISSN: 0947-8396 (Print) 1432-0630 (Online);
- [176] Zhongfu Li, Yi Du, Zhongtao Chen, Dandan Sun, Chaofeng Zhu, *Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge*, Ceramics International, 41 (10) Part A (2015) 12693-12699, ISSN 0272-8842;
- [177] Zhongtao Chen, Yi Du, Zhongfu Li, Dandan Sun, Chaofeng Zhu, *Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge*, Ceramics International, 41 (8) (2015) 9455-9460, ISSN: 0272-8842;



- [207] Omolaoye, J. A., A. Uzairu, and C.E. Gimba, *Heavy metal assessment of some ceramic products imported into Nigeria from China*, Archives of Applied Science Research, 2 (5) (2010) 120-125;
- [209] G. Beldi, N. Jakubowska, M.A. Peltzer and C. Simoneau, *Testing approaches for the release of metals from ceramic articles* - In support of the revision of the Ceramic Directive 84/500/EEC, EUR 28363 EN, (2016), ISBN 978-92-79-64640-9 ISSN 1831-9424;
- [232] Maria Iuliana Marcus, Mihaela Andreea Mitu, Maria Vlad, Mariana Mincu, Gina Ghita, Ana Maria Anghel, *Influence of Different Electroplating Sludge Types on the Ions Recovery Yield*, Rev.Chim. (Bucharest), 69 (3) (2018) 618-620, ISSN: 0034-7752;
- [233] Lavinia Lupa, Petru Negrea, Monica Sallai (Belcea), Mihaela Ciopec, Ramona Ghiga, *Valorificarea cenușii de zinc sub formă de oxid de zinc de înaltă puritate*, Buletinul AGIR 1-2 (2008), 66-70;
- [239] Maria-Iuliana Marcus, Maria Vlad, György Deák, Andreea Moncea, Ana-Maria Panait, Gelu Movileanu, *Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge*, REV. CHIM. (Bucharest), Vol. 71, Issue 8 (2020), 13-20, Indexare revistă: SCOPUS, SJR, LetPub, CAS, <https://doi.org/10.37358/RC.20.8.8274>
- [240] V. D. Araújo, M. R. B. Andreea, L. J. Q. Maia, R. M. Nascimento, F. V. Motta, M. R. D. Bomio, C. A. Paskocimas and M. I. B. Bernardi, *Microstructural, structural and optical properties of nanoparticles of PbO-CrO<sub>3</sub> pigment synthesized by a soft route*, Cerâmica, 61 (2015) 118-125, ISSN 1678-4553;
- [241] S. K. Sahu, R. Ganesan and T. Gnanasekaran, *Studies on phase diagram of Pb-Cr-O system*, Journal of Nuclear Materials, 376 (2008) 366-370, ISSN: 0022-3115;
- [242] X. Hu and Y.-J. Zhu, *Single-crystalline PbCrO<sub>4</sub> nanowires and their hydrothermal transformation to amorphous PbCr<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanotubes*, Chemistry Letters, 33 (7) (2004) 880-881, ISSN: 0366-7022;
- [249] X.-Q. Chen, S.-B. Wu, R.-B. Cao and J.-S. Tao, *Preparation and characterization of nanosized hematite colloids using green vitriol as ferrum source*, Journal of Nanomaterials, Vols. 2014, Article ID 749562, 8 pages, 2014. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/749562>;
- [250] S. Music, M. Ristic, S. Krehula, *<sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy in the investigation of the precipitation of iron oxides*," Chapter 23 in Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology and Nanotechnology, John Wiley & Sons, 2013, 470-504, Online ISBN: 9781118714614