

Revista Tecnologia e Sociedade

ISSN: 1809-0044 ISSN: 1984-3526 rts-ct@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Brasil

Carvalo, Welkison Chaves; Silva Nunes, Gilvanda; Lemos Silva Vasconcelos, Nazaré do Socorro Remediação de impactos ambientais através do reaproveitamento de cinzas: um estudo do caso de uma usina térmica em São Luís - MA Revista Tecnologia e Sociedade, vol. 14, núm. 33, 2018, Julho-Setembro, pp. 206-225 Universidade Tecnológica Federal do Paraná Brasil

DOI: https://doi.org/10.3895/rts.v14n33.7351

Disponível em: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=496659124013



Número completo

Mais informações do artigo

Site da revista em redalyc.org



acesso aberto

Sistema de Informação Científica Redalyc

Rede de Revistas Científicas da América Latina e do Caribe, Espanha e Portugal Sem fins lucrativos acadêmica projeto, desenvolvido no âmbito da iniciativa



### Revista Tecnologia e Sociedade

ISSN: 1984-352

https://periodicos.utfpr.edu.br/rts

# Remediação de impactos ambientais através do reaproveitamento de cinzas: um estudo do caso de uma usina térmica em São Luís - MA

#### **RESUMO**

A remediação de impactos através do reaproveitamento de cinzas é o objeto de estudo do presente estudo, o qual tem como objetivo mostrar a remediação de impactos ambientais através do reaproveitamento de cinzas. Foram feitas a análise qualitativa e quantitativa da otimização do processo de dessulfurização, a análise dos teores de perda ao fogo e sulfito, a análise química das cinzas e estudos sobre a remediação dos impactos. Os resultados foram: formação de cinzas leves com parâmetros aceitáveis dos teores de sulfito (<5%), perda ao fogo (<6%) e confirmação das composições químicas favoráveis ao reaproveitamento das cinzas pela indústria cimenteira. A remediação de impactos mostrou redução de 24.740,30 ton de CO<sub>2</sub> e redução de 59.376,72 m³ no consumo de água bruta em 2016. Portanto, o investimento em estudos tecnológicos voltados para o reaproveitamento de cinzas e para sua correta destinação ambiental geraram benefícios significativos para a remediação de impactos no ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Reaproveitamento. Dessulfurização. Cinzas. Remediação.

#### Welkison Chaves Carvalo

welkisoncarvalho@yahoo.com.br Universidade Federal do Maranhão – São Luís, Maranhão, Brasil.

#### Gilvanda Silva Nunes

gilvanda.nunes@hotmail.com Universidade Federal do Maranhão – São Luís, Maranhão, Brasil.

#### Nazaré do Socorro Lemos Silva Vasconcelos

ndsocorro@ifma.edu.br Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão – São Luís, Maranhão, Brasil.



#### **INTRODUÇÃO**

A combustão do carvão mineral em usinas termelétricas gera energia, mas também produz resíduos sólidos durante o processo. Atualmente, a cinza volante é o principal resíduo produzido por esse segmento produtivo, e gera cerca de 500 milhões de toneladas dele por ano. A geração de tal resíduo é impulsionada, principalmente, por países como China, Índia, Estados Unidos, Rússia, Alemanha, África do Sul e Reino Unido. A adição dessas cinzas à matriz do cimento Portland tem sido uma das principais alternativas para seu aproveitamento (METHA e MONTEIRO, 2008).

Grande parte do carvão consumido atualmente em usinas termoelétricas é queimada em caldeiras de carvão pulverizado, as quais, em grande medida, produzem cinzas leves o bastante para serem arrastadas com os gases de combustão, e coletadas por equipamentos de retenção, tais como: precipitadores eletrostáticos ou filtros de manga. As cinzas remanescentes são densas e, portanto, em razão da gravidade, caem no fundo da caldeira e se fundem em partículas maiores (cinza pesada ou residuária) (FUNGARO e SILVA, 2002). Dessa forma, a queima de carvão mineral nas usinas termelétricas gera alguns resíduos, tais como: cinzas volantes (leves ou *fly ash*), cinzas de fundo (pesadas ou *bottom ash*) e escórias, além de resíduos do FGD – sistema de dessulfurização de gases de combustão (BUTALIA e WOLFE, 2000).

As normas brasileiras, as quais são baseadas na NBR-5736 (ABNT, 1991), definem cinzas como materiais finamente divididos, oriundos da combustão de carvão pulverizado ou granulado e de materiais sílicoaluminosos, sílicocálcicos ou sulfocálcicos. A caracterização química da cinza volante é uma etapa fundamental para sua utilização, pois influencia fortemente seu potencial de aplicação e determina seu impacto no ambiente (ROCHA et al., 2012). De acordo com Brown (2011), as características da cinza volante variam de acordo com as propriedades do carvão usado na queima. O reaproveitamento desse resíduo tem importância fundamental para a redução de impactos ambientais e pode ser uma das alternativas mais viáveis para sua destinação, a qual é dada por indústrias envolvidas na simbiose industrial. A reutilização de cinzas de carvão pode ajudar a reduzir custos com destinação de resíduo antes de sua disposição e, consequentemente, a conservar e preservar recursos, bem como energia (SCANDOLARA, 2010). Os custos com disposição, movimentação e umectação do pátio de armazenamento também são consideravelmente minimizados pelo reuso de cinzas.

A cinza de carvão, longe de ser apenas um simples resíduo da geração termelétrica, corresponde a uma das categorias de minério não-metálico. Esse subproduto é gerado pela combustão de carvão, a qual pode resultar em numerosos benefícios (ROHDE et al., 2006). Caso apresente parâmetros físico-químicos e mineralógicos adequados, a cinza também pode ser incorporada às misturas da indústria cimenteira como aditivo (AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION, 2009). A presença de trióxidos de enxofre, SO<sub>3</sub>, é um aspecto importante a ser considerado, pois pode afetar a qualidade das cinzas leves quanto ao desenvolvimento das características mecânicas e do tempo de pega do cimento, ou seja, pode aumentar ou diminuir o tempo de secagem do cimento. A quantidade de carbono nas cinzas é outro parâmetro igualmente importante e não



deve exceder 8% do peso: níveis inferiores são preferíveis (DAY, 1995, apud AZEVEDO, 2002).

O SO<sub>2</sub> emitido durante qualquer processo de combustão é originário do enxofre, o qual é encontrado nas estruturas orgânicas e inorgânicas dos combustíveis utilizados na combustão. O enxofre é predominantemente libertado sob a forma de H<sub>2</sub>S durante a fase de desvolatilização. Embora também possa ser libertado sob as formas de COS e CS2, e é posteriormente oxidado a SO2 e SO3 na presença de ar de combustão (TARELHO et al., 2005a). Para tanto, as cinzas passam pelo sistema de dessulfurização de gases - FGD (do inglês, Flue Gas Dessulfurization). Esse sistema limpa os gases originados pela combustão na caldeira ao adicionar uma solução de hidróxido de cálcio, Ca(OH)2. A adição desse composto é acompanhada pela soma de uma solução de cinzas recicladas denominada lama combinada em fluxo concorrente, fato que permite a absorção do dióxido de enxofre. A cinza desempenha um papel importantíssimo na mistura da solução de hidróxido de cálcio com cinzas recicladas, pois quebra a liga formada pela cal hidratada, bem como separa as partículas de cal umas das outras, e aumenta a superfície de contato. Assim, ela provê um ganho enorme no poder de adsorção das moléculas de SO2. Todo esse processo resulta em rendimento aumentado dentro das torres absorvedoras (ENFIL.2009).

A lama combinada encontrada nas torres observadoras, é rica em hidróxido de cálcio e aspergida e entra em contato com os gases provenientes da combustão. Ela reage com os óxidos de enxofre e produz sulfito/sulfato de cálcio (sais de cálcio) e água (umidade). Tal tratamento de gases é conhecido como FGD semi-seco, pois trata-se de um processo no qual os subprodutos gerados são capturados secos. As reações que ocorrem no interior das torres absorvedoras são de neutralização ácido-base, conforme demonstrado nas equações químicas, a seguir (ENFIL, 2009):

$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + H_2O$$
 (1)

$$Ca(OH)_2 + SO_3 = CaSO_4 + H_2O$$
 (2)

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$
 (3)

O sulfito de cálcio (CaSO₃) em fase sólida, o qual é formado dentro das torres absorvedoras, assim como os incombustos e as cinzas formadas durante a combustão na caldeira, são capturados pelos filtros de manga. Tal processo explica o fato de esses dois primeiros parâmetros serem requisitos balizadores no estudo de caracterização e destinação das cinzas.

Grandes quantidades de cinzas são produzidas pela indústria de geração térmica a carvão durante o processo de combustão do carvão mineral. A maior parte desse resíduo é depositada no pátio de cinzas da própria usina ou remanejada para um aterro controlado a custos muito altos. Tal movimentação interna e externa das cinzas requer grandes investimentos em logística de transporte e pessoas. Além disso, as correntes de ar podem arrastar parte dessas cinzas e contaminar ecossistemas terrestres e aquáticos.

A usina termoelétrica de São Luís, MA, objeto deste estudo, teve uma produção média de  $\approx$  75,2 mil toneladas de cinzas (média do biênio 2014-2015), de 90% a 95% de cinzas leves e de 5% a 10% de cinzas pesadas. Tal movimentação



interna e externa das cinzas requer grandes investimentos em logística de transporte: uso de caminhões basculantes, máquinas e pessoas; e conformação das pilhas de cinzas formadas no pátio. Além disso, as correntes de ar podem levar parte dessas cinzas para os tanques de estações de tratamento de água dentro da própria usina, tornar o processo de purificação da água mais oneroso e afetar as comunidades vizinhas.

O presente estudo teve como objetivo definir os parâmetros físico-químicos que permitem identificar alternativas viáveis para o reaproveitamento de cinza produzida na termelétrica operante em São Luís, MA - com foco na mitigação de impactos ambientais, de modo a contribuir com a sustentabilidade ambiental em âmbito local e nacional.

#### **METODOLOGIA**

O presente estudo foi realizado em três etapas: 1ª) otimização das variáveis do processo de dessulfurização; 2ª) caracterização físico-química das cinzas e 3ª) estudo da mitigação de impactos ambientais.

A primeira etapa aconteceu entre 07 de Dezembro de 2015 e 16 de Abril de 2016. O objetivo foi reduzir os teores de sulfito e incombustos para produzir cinzas, principalmente cinzas leves, com características químicas que possibilitassem seu uso posterior em indústrias cimenteiras. Para tanto, foram realizados testes nas variáveis do processo de dessulfurização através da medição e controle das taxas de dosagens de solução de Ca(OH)<sub>2</sub>, da temperatura de reação e das vazões dentro da torre absorvedora. A coleta de cinza ocorreu após a queima de carvão na caldeira e da passagem destas pelos sistemas de dessulfurização e retenção de particulados. Um dispositivo de coleta adequado foi utilizado para recolher as cinzas depositadas na tubulação que conduz a cinza leve aos silos de armazenamento. As amostras foram identificadas como cinzas leves da linha 01 e como cinzas leves da linha 02. Os parâmetros avaliados nas cinzas foram: sulfito (SO<sub>3</sub>) e perda ao fogo (incombustos). Os seguintes índices foram considerados ideais para a cimenteira: teor de  $SO_3 \le 5\%$  e de perda ao fogo  $\le 6\%$ . Seis tipos diferentes de carvão mineral foram utilizados nos testes das variáveis de processo, porém tais tipos (denominados carvão "A", "B", "C", "D", "E" e "F") tinham características parecidas.

As cinzas analisadas foram coletadas no filtro de manga, mas antes passaram por um sistema de dessulfurização de gases constituído de duas grandes torres absorvedoras denominadas *Spray Dryer Absorver* - S.D.A 20 e S.D.A 40. A adição de Ca(OH)<sub>2</sub> aos gases de exaustão é um processo que acontece nas torres absorvedoras e pode resultar em caraterísticas químicas que inviabilizam a utilização de cinza na fabricação do cimento. Em função do exposto, os seguinte parâmetros foram fixados: conc. da solução de Ca(OH)<sub>2</sub>, 10% (m/v); vazão da solução de Ca(OH)<sub>2</sub>, 3,0 m³/h; carga de cal (CaO) no processo do FGD, 0,3 ton/h; faixa de temperatura de reação nas torres absorvedoras, de 80°C a 110°C. Esses valores foram escolhidos depois da realização de vários testes iniciais e da verificação de outras experiências vivenciadas em unidades térmicas a carvão similares. A faixa de temperatura selecionada permitiu qualificar as cinzas para a fabricação de cimento.



A segunda etapa teve foco na caracterização da cinza após a queima de carvão na caldeira da usina e em sua passagem pelos sistemas de dessulfurização e retenção de particulados. Vinte e duas (22) amostras de cinzas foram coletadas durante 30 dias, os quais foram divididos em 3 intervalos: 10 dias em Dezembro de 2015, 09 dias em Março de 2016 e 11 dias em Abril de 2016. Cada amostra pesou cerca de 1,0 g e foi homogeneizada e quarteada individualmente antes das análises. As cinzas leves foram identificadas como cinzas leves da linha 01 e da linha 02. A denominação "linha 01" refere-se a um dos lados do filtro de manga. Tal linha é composta de 7 câmaras de filtração, as quais recebem as cinzas da torre absorvedora S.D.A20. A "linha 02" refere-se ao outro lado do filtro de manga e também possui 7 câmaras de filtração, as quais recebem as cinzas da torre absorvedora S.D.A40. As cinzas são transportadas pneumaticamente pelas linhas 01 e 02 até os silos de armazenagem para serem descarregadas em caminhões e levadas para a indústria cimenteira. As amostras de cinza foram submetidas às seguintes análises: mineralógica, determinação de teor de sulfito e determinação de teor de perda ao fogo (incombustos). A Figura 1 ilustra esquematicamente o processo de formação de cinzas sulfatadas, o sistema de retenção das cinzas e os silos de estocagem de cinza.



Figura 1: Esquema do processo de dessulfurização, retenção e estocagem de cinzas

Fonte: Elaborado pelo autor

A norma NBR NM 18:2004 foi atotada para as análises de perda ao fogo (incombustos). Amostras de cinza de 1g foram pesadas e calculadas a 950°C em forno mufla. O valor de perda ao fogo nas cinzas foi calculado através da Equação 1.

% P.F = (massa amostra inicial + cadinho) – (massa amostra final + cadinho) x 100 massa amostra inicial

Equação 1



O teor de sulfito foi determinado indiretamente ao analisar-se primeiramente o teor de enxofre (%) no equipamento de análise elementar TruSpec (módulo S, da LECO Co., EUA) e, em seguida, ao fazer-se a conversão de enxofre para sulfito (anidrido sulfúrico) através da multiplicação do resultado pelo fator 2,5, conforme método ASMT 4239 (ASTM, 1998). As análises de perda ao fogo (incombustos) das cinzas foram realizadas conforme a norma ABNT NBR 18 (ABNT, 2004).

As análises mineralógicas foram realizadas no equipamento de fluorescência de raio-x, modelo S8 Tiger (*Bruker*, EUA) ao empregar-se o método do pó.

A terceira etapa foi baseada na análise da mitigação dos impactos ambientais ao considerar-se dois aspectos: redução das emissões de CO<sub>2</sub> e redução do consumo de água bruta para umectação de cinzas nos pátios internos da usina. A estimativa de redução das emissões levou em consideração que "para cada ton de resíduo de cinzas usada na fabricação do cimento, aproximadamente 1,0 ton de CO<sub>2</sub> deixa de ser liberada na atmosfera" (U.S DEPARTMENT OF ENERGY, 2004). Desse modo, os volumes de cinza (ton/mês) da usina termoelétrica que seguiram para a indústria cimenteira no ano de 2016 foram contabilizados e, posteriormente, foi calculada a redução da emissão total desse gás de estufa (Equação 2).

Redução de CO<sub>2</sub> = Volume de cinzas enviado à cimenteira (ton/mês)

Equação 2

A redução do consumo de água bruta da usina termoelétrica foi avaliada durante o descarregamento das cinzas, em razão de sua utilização para umectar as cinzas nos pátios internos da usina. Partiu-se da premissa de que para cada três caçambas (capacidade: 12 m³ cada) de cinzas leves descarregadas no pátio interno, um caminhão-pipa (capacidade: 15 m³) de água é necessário para umectar as cinzas leves e diminuir a emissão de materiais particulados. Sendo assim, para cada 36 m³ de cinzas descarregadas no pátio da usina gasta-se 15 m³ de água bruta. Baseado nessa estimativa, o volume total de cinzas (ton/mês) reaproveitadas foi calculado de acordo com o resultado da razão entre os valores 36 m³ e 15 m³. Tal cálculo resultou no fator 2,4 (Eguação 3).

Economia de água = Volume de cinzas enviadas à cimenteira (ton/mês) x 2,4

Equação 3

#### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### A FONTE GERADORA DAS CINZAS

A usina térmica de São Luís, MA, possui uma potência instalada de 360 MW, e suas cinzas leves são provenientes da queima de carvão mineral. O carvão utilizado na usina é importado majoritariamente da Colômbia e apresenta teor de cinzas de 8% a 10% e poder calorífico de 6100 kcal/kg (CIENTEC, 2016). O carvão mineral chega ao Porto do Itaqui, em São Luís, pelo modal aquaviário (navios), onde é descarregado e transportado em caminhões, ou esteiras, até os pátios da



usina. Em seguida, é enviado aos silos de armazenamento através de correias transportadoras e conduzido em esteira mecânica até o sistema de moagem, no qual a granulometria é reduzida e as partículas são uniformizadas. O carvão pulverizado é injetado na caldeira e queimado para gerar vapor. Ao entrar em combustão, o carvão libera os gases voláteis, além de outros gases (óxidos) e cinzas (materiais particulados). Os gases de exaustão passam pelo sistema de dessulfurização (FGD) antes de sua emissão para a atmosfera (através da chaminé). Os óxidos de enxofre (SOx), as cinzas e os particulados são removidos no FGD de forma a evitar danos ambientais. Assim, são de grande relevância o estudo e a caracterização das cinzas produzidas, bem como o destino ambientalmente correto delas, uma vez que tais resíduos são os mais gerados por tal atividade industrial.

#### OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DO SISTEMA DE DESSULFURIZAÇÃO

As variáveis de controle adotadas para garantir a qualidade das cinzas e assegurar seu reaproveitamento estão diretamente ligadas à operação sinérgica do processo de dessulfurização de gases na usina. Camara (2011) evidencia o elevado grau de heterogeneidade das cinzas ao afirmar que as propriedades físicoquímicas delas são influenciadas por diversos fatores, tais como: características do carvão mineral (poder calorífico e teor de enxofre), granulometria do carvão pulverizado para combustão, tecnologia de queima da usina termoelétrica, sistemas de tratamento de gases, sistemas de extração e manuseio das cinzas leves. As cinzas são capturadas nos sistemas de retenção de material particulado e seu teor de sulfito ainda é bastante elevado nesse estágio. A presença de anidrita na cinza volante está diretamente relacionada a tal processo, o qual exige a inserção de calcário (CaCO₃) ou cal virgem (CaO) durante e depois da queima, a fim de minimizar as emissões de gases SOx na atmosfera (ROCHA JUNIOR et al., 2012). O controle dessa etapa inclui não só o monitoramento dos teores desses aditivos, como, também, das temperaturas de reações dentro das torres absorvedoras (padrão: entre 80°C e 110°C); caso contrário, a captura dos SOx não será efetiva. A carga de CaO de 0,3 ton/h ficou definida no presente estudo, e é otimizada por sucessivas variações na concentração e vazão da solução de Ca(OH)2, a qual deve chegar às seguintes condições operacionais ótimas: concentração e vazão da solução de Ca(OH)<sub>2</sub> de 10% (m/v) e 3,0 m<sup>3</sup>/h, respectivamente. Resumidamente, o valor 3,0 m³/h é multiplicado pela concentração da solução de Ca(OH)<sub>2</sub> de 10% para chegar ao valor de 0,30 ton/h de CaO. O controle dessas variáveis possibilitou a formação de cinzas leves com características ideais para seu reaproveitamento pela indústria do cimento.

O **Gráfico 1** mostra os resultados dos três períodos de testes da caracterização química do teor de sulfito nas cinzas leves e evidencia como a dosagem de CaO interferiu diretamente na qualidade das cinzas. Quanto maior o teor de enxofre no carvão a ser queimado na caldeira, maior a carga de cal virgem necessária durante o processo de dessulfurização, e maior o teor de sulfito nas cinzas. Os valores de sulfito ultrapassaram os limites estabelecidos como parâmetros para as cimenteiras quando houve a necessidade de um incremento adicional de CaO no processo, isto é, a carga de CaO foi superior a 0,3 ton/h. Esse é um aspecto importante a ser considerado, pois a presença de trióxidos de enxofre, SO<sub>3</sub>, pode afetar a qualidade das cinzas leves quanto ao desenvolvimento de características



mecânicas e do tempo de pega do cimento, ou seja, tal processo pode alterar significativamente o tempo de secagem do cimento.

Carvão E 8% Carvão A Carvão B 4,00 CarvãoC Carvão F 3,50 Sulfito nas cinzas - SO3 (%) 6% 3.00 cal hidratada - Ca(OH)<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) 5% 2,50 4,51% 4,53% 4.46 2.50 4.06% 3.95% 2.00 4% 3.28% 1.50 3% 2% 1.00 0.50 11/2/2015 MIZZOIS 15/12/2015 16/12/2015 14/04/2016 14103/2014 13/04/2016 Teor Sulfito nas cinzas da linha 01 Teor Sulfito nas cinzas da linha 02 ■V azão lama de cal hidratada (m3/h)

Gráfico 1: Teores de sulfito nas cinzas leves usadas em testes de otimização do processo de dessulfuração

Fonte: Elaborado pelo autor

A perda ao fogo é um parâmetro limitado por normas para garantir o não uso de cimento envelhecido (com reações de hidratação incipientes) e também para impedir a adição de substâncias estranhas e inertes em quantidade superior à permitida. O Gráfico 2 mostra que todos os valores de perda ao fogo durante os períodos de teste ficaram abaixo do limite de 6%, e mantiveram-se abaixo de 3%. Este resultado se deve à adequada estequiometria de combustão de carvão dentro da caldeira e ao rígido controle de suas condições operacionais. Ademais, tal resultado favoreceu a isenção das partículas de incombustos nas cinzas e transformando-as em cinzas de excelente qualidade para o fim cimenteiro. Dias (2004) afirma que o carbono encontrado em cinzas leves é proveniente da combustão incompleta de carvão e que ele se manifesta através da coloração escura das cinzas e da formação de partículas ocas (cenosferas) que apresentam natureza esponjosa e absorvem muita água. Andrade (2004) reforça ainda que o teor de carbono nas cinzas está relacionado às condições inadequadas de combustão dentro das caldeiras, à granulometria e ao teor de umidade do carvão mineral, fato que é evidenciado e corroborado pelo índice de perda ao fogo. O teor de incombustos é, portanto, um parâmetro importante, não somente porque evidencia a qualidade das cinzas, mas também porque mostra em que medida o processo de combustão dentro da fornalha é eficiente (SUNDSTRON et al., 2015).

De fato, as elevadas concentrações de materiais incombustos nas cinzas pesadas são possivelmente causadas pela ineficiente cominuição de carvão nos moinhos e, por consequência, de uma granulometria do carvão mineral fora dos parâmetros de processo antes da injeção desse carvão na zona de queima.



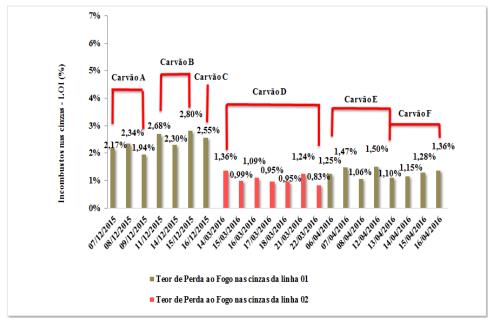


Gráfico 2: Resultados do teor de perda ao fogo nas cinzas leves durante os testes

Fonte: Elaborado pelo autor

A **Tabela 1** mostra os resultados das análises das cinzas leves realizadas através de fluorescência de raio-x. Apenas duas amostras foram selecionadas para os testes, uma vez que não foram observadas variações significativas nas composições do tipos de carvão utilizados durante os testes e nos tipos de caldeira. Os dados na Tabela 1 evidenciam a caracterização dos óxidos presentes nas cinzas estudadas, ou seja, embora tenha havido certo grau de variação na petrologia dos componentes orgânicos, os tipos de carvão utilizados nos testes possuíam características semelhantes às da matéria mineral. Foi possível constatar também que aproximadamente 60% das cinzas leves eram compostas por óxidos de silício (sílica), alumínio (bauxita) e ferro (hematita). Tal composição corresponde às concentrações médias 39,5%, 15,7% e 7,1%, respectivamente. O restante dos constituintes químicos era formado por outros óxidos (oxido de cálcio, de enxofre, de sódio, de potássio e de magnésio) e por traços de outros metais na forma de dióxido de titânio, óxido de bário, pentóxido de fósforo, óxido de estrôncio entre outros.



Tabela 1: Análise química feita através de fluorescência de raios x das cinzas leves nos testes

Carvão "E"		Carvão "F"	
Composição Química	Valor percentual (%) Amostra 01	Composição Química	Valor percentual (%) Amostra 02
SiO <sub>2</sub>	41,1	SiO <sub>2</sub>	37,9
$Al_2O_3$	15,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,08	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,161
CaO	5,36	CaO	5,77
SO <sub>3</sub>	3,63	SO₃	5,39
Na <sub>2</sub> O	2,5	Na <sub>2</sub> O	2,1
K <sub>2</sub> O	1,66	K <sub>2</sub> O	1,62
MgO	1,3	MgO	1,44
TiO <sub>2</sub>	0,86	TiO <sub>2</sub>	0,871
BaO	0,539	BaO	0,41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,51
SrO	0,133	SrO	0,113
$V_2O_5$	0,05	$V_2O_5$	0,05
MnO	0,027	MnO	0,045
ZrO <sub>2</sub>	0,0178	ZrO <sub>2</sub>	0,0195
ZnO	0,016	ZnO	0,02
SeO <sub>2</sub>	0,017	SeO <sub>2</sub>	0,014

Fonte: Elaborado pelo autor

Os constituintes fundamentais do cimento Portland® são: cal (CaO), sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de magnésio (MgO), água e anidro sulfúrico (SO<sub>3</sub>). Impurezas tais como óxido de sódio, potássio, titânio e substâncias de menor importância são os constituintes menores.

A análise por fluorescência de raio-x comprovou que a composição química das cinzas leves classifica o material como pozolânico, o qual pode ser utilizado na fabricação do cimento Portland®. A caracterização das cinzas é, de fato, uma etapa muito importante, a qual Glasser (1996) reforça muito bem ao afirmar que as chaves para o sucesso do reaproveitamento de cinzas são principalmente sua caracterização e a otimização do processo de combustão e dessulfurização. A performance ou otimização de um processo como esse implica, sem dúvida, no estudo da viabilidade do material (cinzas) para uma dada aplicação. John e Zordan (2001) afirmam que o desenvolvimento de uma aplicação que adiciona maior valor agregado ao resíduo também é importante, pois aumenta o apelo financeiro da reciclagem.

Vale ressaltar que os tipos de carvão mineral utilizados na usina termoelétrica de São Luís, MA, são importados da Colômbia e têm teores menores de cinza e enxofre. Tal característica é fundamental durante a otimização do processo do sistema de dessulfurização, pois carvões com baixos teores de enxofre demandam menos injeção da lama de cal e sua produção de cinza também é menor do que as de usinas localizadas na região Sul do país.



Após a otimização do processo de dessulfurização e a caracterização química das cinzas leves resultantes, testes foram aplicados para avaliar o uso de cinzas leves na própria empresa cimenteira. Os resultados iniciais dos ensaios envolvendo a fabricação de cimento a partir de cinzas de combustão de carvão foram bastante encorajadores, pois levaram a dois tipos de cimento: CP IV e CP II Z. Atualmente, esses tipos já são produzidos a partir de cinzas leves de combustão de carvão mineral; desde 2016 e têm sido comercializados em toda cidade de São Luís, MA. A otimização das variáveis do sistema de dessulfurização gerou cinzas de melhor qualidade, fato que permitiu a produção de cimentos de qualidade superior. Esse resultado deu maior segurança à empresa cimenteira e maior satisfação ao cliente. O presente estudo foi, pois, fundamental para garantir a qualidade e a aplicabilidade desse resíduo na indústria cimenteira local.

#### MITIGAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS

A redução dos impactos ambientais mediante reaproveitamento de cinzas de combustão de carvão foi mensurada com base na diminuição das emissões de  $CO_2$  e do consumo de água.

Dadas as suas características, alguns processos industriais apresentam um alto potencial de geração de CO<sub>2</sub> e o processo de fabricação do cimento Portland<sup>®</sup>, por sua vez, é uma grande fonte geradora desse poluente. Segundo o World Business Council for Sustainable Development (2009), a indústria do cimento é responsável por aproximadamente 5% do CO<sub>2</sub> de fonte antrópica liberado anualmente na atmosfera. Neville (1982) afirma que o grande vilão da produção de cimento é justamente a produção de clinquer, pois sua produção demanda a extração exacerbada de matérias-primas e gera grande emissão de CO2. A utilização de cinzas como insumo na fabricação cimento é de elevada importância e tem-se mostrado bastante viável devido às constantes demandas da área da construção civil no Brasil e no mundo. Outro aspecto bastante significativo é o benefício ambiental de tal reuso, pois essa estratégia reduz a emissão de gases de efeito estufa como o CO<sub>2</sub>. Ademais, o dito processo facilita as ações e acordos firmados nacional e internacionalmente para minimizar o lançamento de gases que aprisionam calor na atmosfera. O Gráfico 3 mostra a contribuição específica da usina térmica em questão no que toca a redução significativa da emissão de CO<sub>2</sub> em 2016.



Gráfico 3: Redução da emissão de  $CO_2$  devido ao reaproveitamento de cinzas leves - ano 2016

Mês/2016

Fonte: Elaborado pelo autor

A redução total de emissão de CO<sub>2</sub> gerada pela quantidade de cinzas leves reaproveitadas correspondeu a 24.740,30 ton, somente em 2016. O que resultou em um ganho ambiental significativo, já que o CO<sub>2</sub> é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Segundo Jahren (2003 apud Cordeiro, 2009), estima-se que a produção mundial de cimento chegue a 2,5 bilhões de ton em 2020, fato que alavancaria as emissões de CO<sub>2</sub> e dos demais gases poluentes. Como uma opção econômica e também visando à redução do impacto ambiental de outras plantas industriais cimenteiras, Muitos países vêm utilizando subprodutos de outros processos como a adição de minerais como uma opção econômica e também para reduzir o impacto ambiental de outras plantas industriais de cimento. O Brasil vem se destacando como referência na diminuição da emissão de CO<sub>2</sub>; além do mais, as usinas térmicas a carvão na região Nordeste, especificamente no Maranhão, podem contribuir para melhorar a qualidade ambiental através de estudos e aplicações de cinzas – que é o principal resíduo das operações industriais e pode atuar como elemento de substituição nas adições feitas à composição dos cimentos CPII-Z (6 a 14%) e CPIV (15 a 50%).

A redução do consumo de água bruta - água que antes era empregada na umectação de cinzas nos pátios internos da usina durante o descarregamento - pela usina termoelétrica é um aspecto de ordem ambiental e econômico. O uso da água em todas as usinas termelétricas, principalmente nas usinas térmicas a carvão, tem sido fundamental para a efetivação dos processos produtivos. A usina escolhida como objeto desse estudo capta grandes volumes de água do mar da costa maranhense para transformá-la em água dessalinizada e desmineralizada através do processo de osmose reversa (utilização de membranas). A preocupação



com o reuso de água, ou com a o seu consumo, está estritamente ligada a outro recurso fundamental para a indústria e para a humanidade, a saber: a energia. Essa pode equivaler a valores entre 60% e 80% dos custos com transporte e com tratamento de água e a 14% do total dos custos com o uso (água de resfriamento e vapor de aquecimento) de água (WWA, 2009).

Nos anos de 2005 e 2006, as companhias de água e efluentes da Inglaterra e do País de Gales, por exemplo, gastaram \$ 632 milhões com energia elétrica (7.700 gigawatts). Tal item passou então a ser o que representava os maiores custos operacionais. Por esse motivo, eficiência e conservação ligaram-se não somente aos recursos hídricos, mas à questão energética (WWA, 2009).

O Gráfico 4 mostra que o total na redução do consumo de água gerado pelo reaproveitamento das cinzas foi de 59.376,72 m³, somente em 2016. A destinação das cinzas para a fabricação de cimento contribuiu significativamente para reduzir a geração da água dessalinizada, bem como para diminuir e seu consumo na usina termoelétrica em questão. O Programa Nacional da Água (PNA) calculou um desperdício na ordem de 30% em 2000 e 22,5% em 2009 na Indústria cimenteira. A meta para 2020 é chegar a 15% de desperdício, o que representa uma redução significativa nos valores totais. De acordo com o presente estudo, houve um ganho ambiental significativo, uma vez que a usina termoelétrica estudada economizará muita água bruta. Esse resultado não só gerará ganhos econômicos e ambientais, mas também no atendimento às metas governamentais (WEBER *et al.*, 2010).

59376.72 Redução do consumo de água bruta (m³) 16344.12 11893.49 8041.73 6578.59 4541.62 2529.60 <sub>950.40</sub> 4118.40 4162.78 216.00 0.00 0.00 Dez Total Jan Fev Mar Abr Mai Jul Ago Set Out Nov

Gráfico 4: Economia do uso da água bruta (m3) na usina termoelétrica de São Luís, MA, devido ao reaproveitamento de cinzas leves - ano 2016

Fonte: Elaborado pelo autor



A prática de sustentabilidade motivada pela redução no consumo de água vem crescendo em todo o Brasil e está basicamente alicerçada na gestão da demanda de água na indústria (MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA, 2006). É possível fazer o gerenciamento sustentável da água através de vários mecanismos que vão de pequenos investimentos até sofisticados processos de alta eficiência. A sustentabilidade no uso da água pode ser alcançada através da utilização de mecanismos apoiados nas atividades conhecidas como 4R's: redução de poluição na fonte, reuso, reciclagem e recuperação energética (BARBIERI, 2007, p. 122). Além da redução do consumo da água, observou-se, através do presente estudo, que a retirada da maior parte das cinzas dos pátios de estocagem para que fossem reaproveitadas contribuiu para reduzir a geração de efluentes líquidos nessas áreas.

Outra questão que merece destaque está vinculada às correntes de ar que arrastam parte das cinzas leves (antes estocadas nos pátios internos) em direção aos tanques da estação de tratamento de água (ETA) da própria usina. A sedimentação natural de cinzas acabava por contaminar a água dos tanques e por gerar custos adicionais ao processo de tratamento de água. Logo, a destinação das cinzas para uso nas cimenteiras ajudou a reduzir significativamente esse problema.

Existem outros aspectos relativos a ganhos ambientais e econômicos que foram observados a partir das novas medidas adotadas pela empresa em questão, a saber: redução da emissão de material particulado nos pátios da usina; melhoria da qualidade de vida dos funcionários e da comunidade de entorno, devido à redução da emissão de material particulado; redução do consumo de energia; atendimento à legislação ambiental e economia com o processo de produção de energia como um todo. Entre os impactos positivos observados na indústria cimenteira, podemos citar: a redução do consumo de energia e do ruído em âmbito geral - fato que está relacionado à fabricação do cimento. Quando um insumo como as cinzas leves é aproveitado, uma grande quantidade de energia deixa de ser consumida na fabricação de clinquer. Tal processo também reduz o tempo demandado pela etapa de moagem das matérias primas.

Outro fator importante para o estudo do reaproveitamento de cinzas leves é a congruência entre a política de sustentabilidade da usina termoelétrica e as normas ambientais brasileiras vigentes. Nesse caso específico, o atendimento à Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, a qual tem entre as suas diretrizes: o incentivo à melhoria dos processos de produção e às ações de não-geração, redução, reutilização e reciclagem de resíduos. Do ponto de vista social, o reaproveitamento de resíduos representa geração de "postos de trabalho" e renda, além dos já mencionados benefícios ambientais e econômicos. O cumprimento da legislação, e/ou de recomendações oficias pela adoção de medidas ambiental e economicamente sustentáveis, também fomenta processos mais eficientes e, consequentemente, incrementa ganhos com competitividade (MARTINS e MORE, 2012).

#### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

As cinzas provenientes da combustão de carvão mineral na usina de São Luís, MA, foram caracterizadas físico-quimicamente e seus principais constituintes foram determinados. Os resultados da etapa de testes de otimização do processo



de dessulfurização e da análise química levaram às seguintes conclusões: -as cinzas apresentaram composições químicas ideais no tocante aos valores dos teores de sulfito e perda ao fogo nos três períodos de testes; os valores encontrados foram aceitáveis para a empresa cimenteira local, o teor de sulfito foi menor ou igual a 5% e a perda ao fogo foi menor ou igual a 6%. Desse modo, as cinzas poderiam ser utilizadas na fabricação de cimento dos tipos CP IV e CPIIZ. As análises químicas ratificaram a composição química das cinzas como material pozolânico, pois elas demonstram que óxidos de silício, alumínio e ferro foram seus principais constituintes. As quantidades desses constituintes foram menores que as de óxidos de cálcio, magnésio e potássio, fato que justifica o reaproveitamento dessas cinzas pela indústria cimenteira da região, pois elas podem substituir outros aditivos, como por exemplo: escória de alto forno.

O presente estudo apresentou uma alternativa viável para a diminuição do passivo ambiental da usina termoelétrica em questão dada a destinação ambientalmente correta que recebeu seu resíduo, o qual deixou de ser armazenado no pátio interno, ou no único aterro controlado da cidade. Em vez disso, o resíduo tornou-se matéria-prima para outro produto e seu aproveitamento contribuiu para mitigação de impactos ambientais e para a sustentabilidade ambiental do Estado.

Foi comprovada a mitigação dos impactos ambientais através da redução do consumo de água, uma vez que a movimentação das cinzas dentro do pátio interno gerava grande emissão de material particulado (emissões fugitivas), fato que exigia o uso de grande volume de água para a sua contenção. Baseado nos resultados do presente estudo, pode-se dizer que boa parte da cinza passou a ser destinada à indústria cimenteira local, e raramente teve a necessidade de ser armazenada e movimentada para pátios internos ou para aterros sanitários externos. Assim, as cinzas leves passaram a ser vendidas e destinadas à fabricação de cimento dos tipos CP IV e CPII Z na região estudada.

O estudo de reaproveitamento de cinzas leves também evidenciou redução no consumo de recursos naturais, economia no consumo da energia durante a fabricação de cimento e diminuição na emissão de CO<sub>2</sub>. Tal resultado representa uma grande contribuição para a redução da poluição atmosférica e do efeito estufa. O presente estudo pode ser exemplo para outras unidades térmicas a carvão, no que tange o ganho ambiental proporcionado pelo tratamento e destinação corretos de seus resíduos.



## Environmental impact remediation through ash reuse: a case study of a thermal plant in São Luís-MA.

#### **ABSTRACT**

The remediation of impacts through ash reuse is the object of study in the present study, which has the aim to show the remediation of environmental impacts through ash reuse. A qualitative and quantitative analysis applied to the optimization of the desulphurization process optimization, a loss on ignition and sulfite analysis, a chemical ash analysis were conducted, as well as impact remediation studies. The results showed the formation of light ash with acceptable sulfite (<5%) and loss on ignition (<6%) parameters and the confirmation of its chemical composition, which was suitable for reuse in the cement industry. There was approximate reduction of 24,740.30 tons of CO<sub>2</sub> and 59,376.72 m<sup>3</sup> reduction in gross water consumption in 2016. Therefore, the investment in technological studies focused on ash reuse and on its environmentally correct disposal entailed significant benefits to the remediation of impacts on the environment.

**KEYWORDS**: Reuse. Desulphurization. Ashes. Remediation.

.



#### **REFERÊNCIAS**

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5736. **Cimento Portland pozolânico**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM 18. **Cimento Portland** – Análise Química: Determinação de Perda ao Fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ACAA. American Coal Ash Asssociation. **Coal combustion products: beneficial use**: simply recycling by another name. Aurora: ACAA Ed.Found., 2009.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Method D4239**. Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. West Conshohocken: ASTM International, 1997. Disponível em: <a href="http://www.astm.org">http://www.astm.org</a> acesso em 19 de fev 2018.

ANDRADE, L. B. **Metodologia de avaliação para uso de cinzas pesadas de termelétricas como agregado natural para o concreto**. Pós-Graduação em Engenharia Civil. UFSC, Florianópolis, 2004. [Dissertação de Mestrado].

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de Elevado Desempenho com Incorporação de Cinzas Volantes**. Universidade do Minho, Minho, Portugal, 2002. [Tese de Doutorado].

BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial**: conceitos, modelos e instrumentos. 2ª ed., São Paulo:Saraiva, 2007.

ABCP. Associação Brasileira de Cimento Portland. Boletim Técnico BT 106. **Guia básico de utilização do Cimento Portland**. 7a.ed. São Paulo:ABCP, 2002. Disponível em:

<a href="http://www.abcp.org.br/cms/wpcontent/uploads/2016/05/BT106">http://www.abcp.org.br/cms/wpcontent/uploads/2016/05/BT106</a> 2003.pdf>. Acesso em: 20 de nov 2016.

BROWN, M. T. Caracterização petrológica e química dos carvões utilizados em usinas termelétricas brasileiras e as cinzas geradas no processo de combustão. Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre:Ed. UFRS, 2011. [Dissertação de Mestrado].

BUTALIA, T. S.; WOLFE, W. E. Market opportunities for utilization of Ohio flue gas desulfurization (FGD) and other coal combustion products (CCPs). Vol. 2 - Findings, Recommendations, and Conclusions. Ohio: The Ohio State University, 2000.



CAMARA, L.; CASAGRANDE, M. D. T.; CUNHA, P. O. Estudo do comportamento de materiais alternativos e suas aplicações na engenharia geotécnica: aplicação de cinzas de carvão como condicionadores de solo. In: 19°. Seminário de Iniciação Científica, Rio de Janeiro: Ed. PUC, 2011. Disponível em:

<a href="http://www.pucrio.br/pibic/relatorio">http://www.pucrio.br/pibic/relatorio</a> resumo2011/relatorios/ctc/civ/CIV-Luiza%20Camara.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2017.

CORDEIRO, L.N.P. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre: Ed. UFRS, 2009. [Dissertação de Mestrado].

DIAS, C. R. C. **Estudo de misturas de areia-asfalto e cinza-cal para emprego em pavimentos urbanos**. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre: Ed. UFRS, 2004. [Dissertação de Mestrado].

ISO. International Standardization for Organization. M006-WB-MR-002-IS01. Manual de operação e manutenção: Sistema de Dessulfurização de Gases (FGD), 2009.

FUNGARO, A. F., SILVA, M. G. Utilização de Zeólitas Preparada a Partir de Cinza Residual de Carvão como Adsorvedor de Metais em Água. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.

GLASSER, F. P. The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Fromation. **Cemente & Concrete Composites**, v. 18, n. 3, p. 187-193, 1996.

JOHN, V. M.; ZORDAN, S. E. Research & Development methodology for recycling residues as building materials: a proposal. **Waste Management**, v. 21, p. 213-219, 2001.

MEHTA, P. K. Concrete Technology for sustainable development. **Concrete International**. v. 21, n. 11, p 47-53, 1999.

FIRJAN. Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. **Manual de conservação e uso de água na indústria**. 1ª ed., Rio de Janeiro: DIM, 2006.

MARTINS, K. V.; MORE, R. F. A política nacional de resíduos sólidos e as perspectivas para o setor portuário. In: **XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Bento Gonçalves, RS, Brasil, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo:Ibracon, 2008.



NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 1a. ed. São Paulo: Pini, 1982.

ROCHA JUNIOR, S. C. A.; SANTOS, C. A. G.; SOUZA, R. S.; ANGÉLICA, R.; NEVES, F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, O.; SILVA, N. L. W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais. Vol. 1, Porto Alegre: CIENTEC, 2006.

SCANDOLARA, J. P. **Propriedades de argamassas obtidas pela substituição parcial de cimento Portland por rejeitos particulados de tijolos**. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Joinville: Ed. UESC, 2010. [Dissertação de Mestrado].

SUNDSTRON, M. G.; SABEDOT, S.; MILTZAREK, G. L.; SAMPAIO, C. H. Tecnologia mineral para cinzas da combustão de carvão mineral da região carbonífera do baixo jacuí-rs. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n. 3, julset, 2015.

TARELHO, L. M. M., PEREIRA, F. The influence of operational parameters on SO2 removal by limestone during fluidised bed coal combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1385–1401, 2005.

U.S Department of Energy. **Coal**. 2004. Disponível em: <a href="http://www.energy.gov/energysources/coal.htm">http://www.energy.gov/energysources/coal.htm</a> Acesso em: 19 ] [fev. 2017.

WBCSD. World Business Council for Sustainable Development. **Cement Technology Roadmap 2009**: Carbon emissions reductions up to 2050. WBCSD, 2009. 36 p. Disponível em:

<a href="http://www.wbcsd.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId">http://www.wbcsd.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId=25&Obj

WEBER, C.C., CYBIS, L.F., BEAL, L.L. Conservação da água aplicada a uma indústria de papelão ondulado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.3, p.291-300, 2010.

WWA. World Water Assessment Programme. **The United Nations World Water Development, Report 3**: Water in a Changing World. Paris: UNESCO. Disponível em: <a href="http://webworld.unesco.org/water/wwap/wwdr/wwdr3/index.shtml">http://webworld.unesco.org/water/wwap/wwdr/wwdr3/index.shtml</a>>. Acessado em: 10 de jan. 2018.



Recebido: 11 nov. 2017. Aprovado: 19 mar. 2018. DOI: 10.3895/rts.v14n33.7351

Como citar: CARVALHO, W. C.; NUNES, G. S.; VASCONCELOS, N. do S. L. S. Remediação de impactos ambientais através do reaproveitamento de cinzas: um estudo do caso de uma usina térmica em São Luís - MA. R. Tecnol. Soc., Curitiba, v. 14, n. 33, p. 206-225, jul./set. 2018. Disponível em: < https://periodicos.utfpr.edu.br/rts/article/view/7351>. Acesso em: XXX.

#### Correspondência:

Welkison Chaves Carvalho

Rua 05, quadra 07, casa 36, Alto Paranã, Cidade de Paço do Lumiar-MA. CEP 65.130-000

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

